

Síntesis de Arcilla Aniónica a partir de Ceniza Volante y su Aplicación en la Remoción de Cromo VI

Edison ■ Gil

El presente estudio muestra un método simple y económico para la remoción de Cr(VI) de los desechos líquidos. El estudio se llevó a cabo en dos etapas, una primera etapa consistió en la síntesis de la arcilla aniónica, utilizando "ceniza volante" como materia prima, la cual es un material de desecho proveniente de los hornos de combustión del carbón; en la otra etapa se realizó el proceso de remoción de Cr(VI), empleando la arcilla aniónica como adsorbente, arrojando resultados satisfactorios.

INTRODUCCIÓN

El cromo se encuentra usualmente en aguas residuales industriales, principalmente en

Edison Gil Pavas. Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT.

E-mail: egil@sigma.eafit.edu.co

industrias de electroplateado, curtiembres y textiles, entre otras. Los efluentes de estas industrias pueden contener concentraciones de cromo desde cientos de mg/L.

La Agencia para la Investigación del Cáncer (IARC), considera el cromo (VI) como un poderoso agente carcinogénico que modifica el proceso de interpretación del DNA, causando grandes aberraciones cromosómicas. Por otro lado, la presencia de este metal causa grandes problemas en el medio ambiente.

El Instituto Nacional para la Salud y Seguridad Ocupacional (NIOS), recomienda que los niveles de Cr (VI) deben reducirse a concentraciones de 10^{-3} mg/m³. Consecuentemente, la remoción de Cr (VI) de aguas residuales industriales es un tema de investigación de gran interés en la actualidad.

Para la remoción de Cr(VI) de aguas residuales hay varias propuestas, entre las cuales se incluyen diferentes procedimientos químicos basados en la reducción y la precipitación, la adsorción y el intercambio iónico, entre otros. Sin embargo, aunque la efectividad de estos procedimientos ha sido suficientemente probada, presentan algunos inconvenientes y limitaciones debido al alto volumen de soluciones acuosas de hidróxido de cromo coloidal manipulado o costo relativamente alto (1), (2).

Por otro lado, la disposición de residuos sólidos es uno de los mayores problemas que

enfrentan los países industrializados. Cientos de miles de toneladas de residuos sólidos se generan anualmente como resultado de la manufactura de diferentes bienes y servicios. Las cenizas volantes pertenecen a este género de contaminantes sólidos, los cuales constituyen un subproducto de los hornos de combustión del carbón. En el presente estudio se emplea arcilla aniónica sintetizada a partir de ceniza volante para la remoción de Cr(VI), este sistema reduce los costos, especialmente porque la materia prima utilizada es abundante y económica. La ceniza volante se utiliza parcialmente como materia prima para

la producción de cemento, concreto y briquetas, entre otros. Una fracción de la ceniza volante ha encontrado usos muy especiales en la industria espacial, debido a la naturaleza de las cenós-

fera, éstas pueden ser utilizadas para producir material aislante liviano, el cual se ha utilizado en los transbordadores espaciales. Actualmente la ceniza también ha encontrado usos en la síntesis de zeolitas (3), (4), (5).

Reardon y colaboradores (6), propusieron la adición de dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ y cal viva, CaO o cal apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a los residuos sólidos industriales, tales como la ceniza volante, con el fin de proporcionarles características alcalinas y de esta forma reducir la concentración de boro en los lixiviados. Ocasionalmente, ellos se dieron cuenta de que dicha adición convertía el material en una arcilla aniónica, aunque su principal interés era utilizar la técnica para reducir las concentraciones de boro en los lixiviados (6).

La Agencia para la Investigación del Cáncer (IARC), considera el cromo (VI) como un poderoso agente carcinogénico que modifica el proceso de interpretación del DNA, causando grandes aberraciones cromosómicas. Por otro lado, la presencia de este metal causa grandes problemas en el medio ambiente.

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

Para la remoción de Cr(VI) de aguas residuales hay varias propuestas, entre las cuales se incluyen diferentes procedimientos químicos basados en la reducción y la precipitación, la adsorción y el intercambio iónico, entre otros. Sin embargo, aunque la efectividad de estos procedimientos ha sido suficientemente probada, presentan algunos inconvenientes y limitaciones debido al alto volumen de soluciones acuosas de hidróxido de cromo coloidal manipulado o costo relativamente alto.

MATERIAL Y MÉTODO

La muestra de ceniza volante utilizada en el presente estudio se obtuvo de las calderas de la empresa de textiles Fabricato de Medellín, que utiliza carbón de las minas de Amagá, Antioquia. La ceniza volante está constituida por partículas esféricas con un diámetro promedio malla 100. Los principales constituyentes inorgánicos de las cenizas volantes, además del material carbonáceo, son aluminosilicatos, mullita, hematita, cuarzo y algunos óxidos que se encuentran en proporciones menores.

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. Este 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 $2^\circ/\text{minuto}$. La **Figura 1 (superior)** muestra el análisis de difracción

de rayos X de la ceniza volante original, donde se hace evidente la cristalinidad del material y se observa la presencia de cuarzo (Q) y mullita (M). La **Figura 1 (inferior)** muestra el patrón de difracción de 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 . El difractograma del producto obtenido se puede observar en la **Figura 1 (inferior)**.

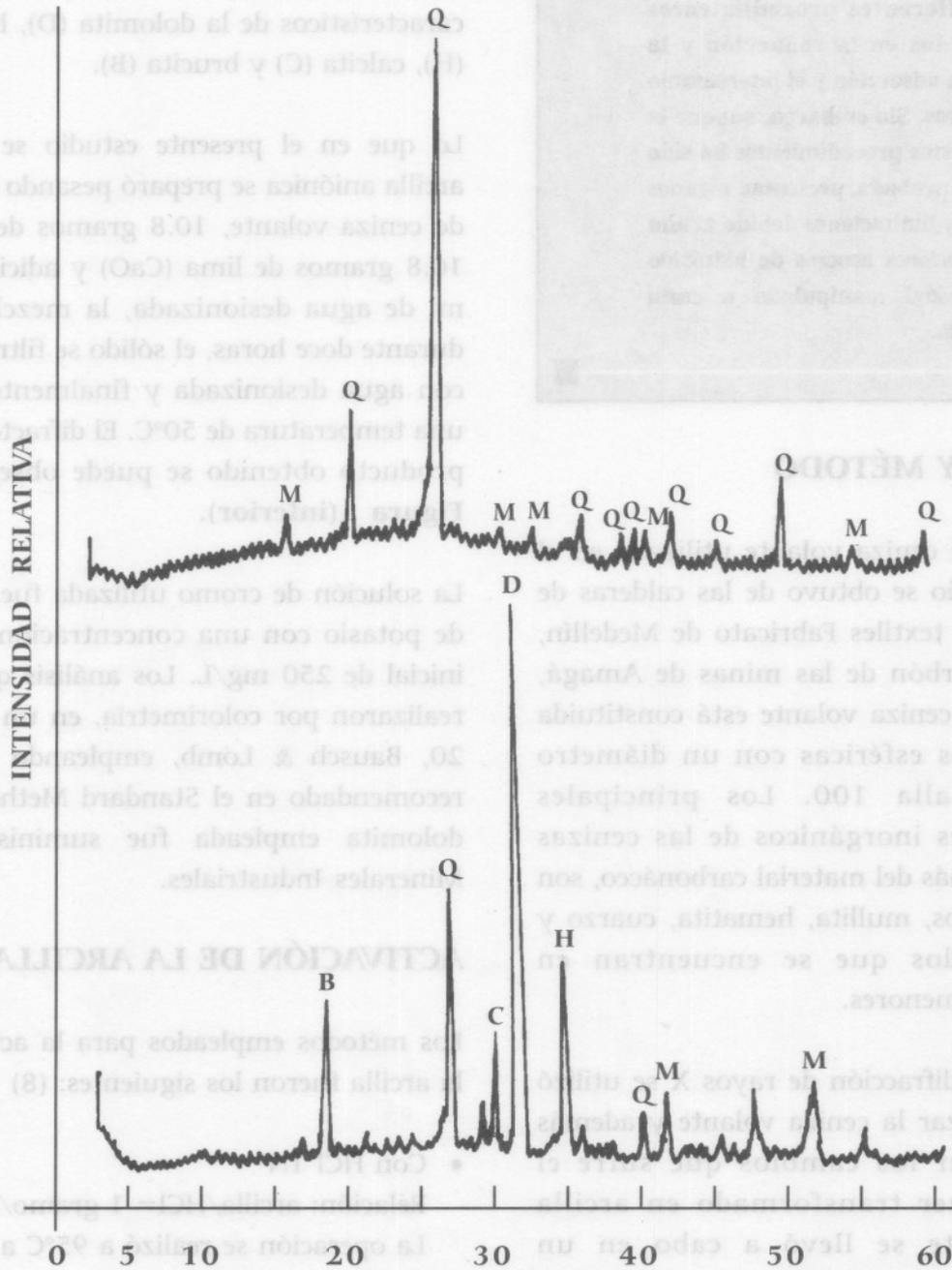
La solución de cromo utilizada fue dicromato de potasio con una concentración de cromo inicial de 250 mg/L. Los análisis químicos se realizaron por colorimetría, en un Spectronic 20, Bausch & Lomb, empleando el método recomendado en el Standard Methods (7). La dolomita empleada fue suministrada por Minerales Industriales.

ACTIVACIÓN DE LA ARCILLA

Los métodos empleados para la activación de la arcilla fueron los siguientes: (8)

- 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 .

FIGURA 1
Patrón de difracción de rayos X de la ceniza volante original (arriba)
y arcilla aniónica (abajo). M(mullita), Q(cuarzo), D(dolomita),
H(hidrocalcita), C(calcita) y B(brucita).



- 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 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 Y ANÁLISIS

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.

Por otro lado, la disposición de residuos sólidos es uno de los mayores problemas que enfrentan los países industrializados. Cientos de miles de toneladas de residuos sólidos se generan anualmente como resultado de la manufactura de diferentes bienes y servicios. Las cenizas volantes pertenecen a este género de contaminantes sólidos, los cuales constituyen un subproducto de los hornos de combustión del carbón.

La isoterma de adsorción, **Figura 2**, 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)

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

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

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

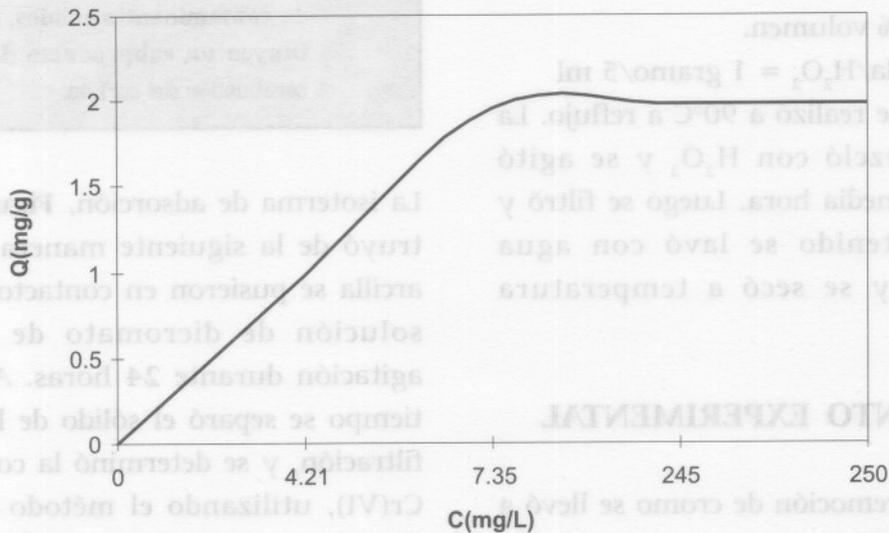
V: Volumen de la solución de cromo (litros)

M: Masa de arcilla (gramos)

C_o : Concentración inicial de cromo en la solución (mg/L)

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

FIGURA 2
Isoterma de adsorción de la arcilla



La isoterma de la **Figura 2**, es una curva convexa hacia arriba en toda su longitud y se designan como favorables para la captación del soluto, en este caso Cr(VI). Este tipo de curvas se denominan isotermas de Freundlich, correspondiente a una distribución exponencial de los calores de adsorción. La ecuación de Freundlich tiene la forma general:

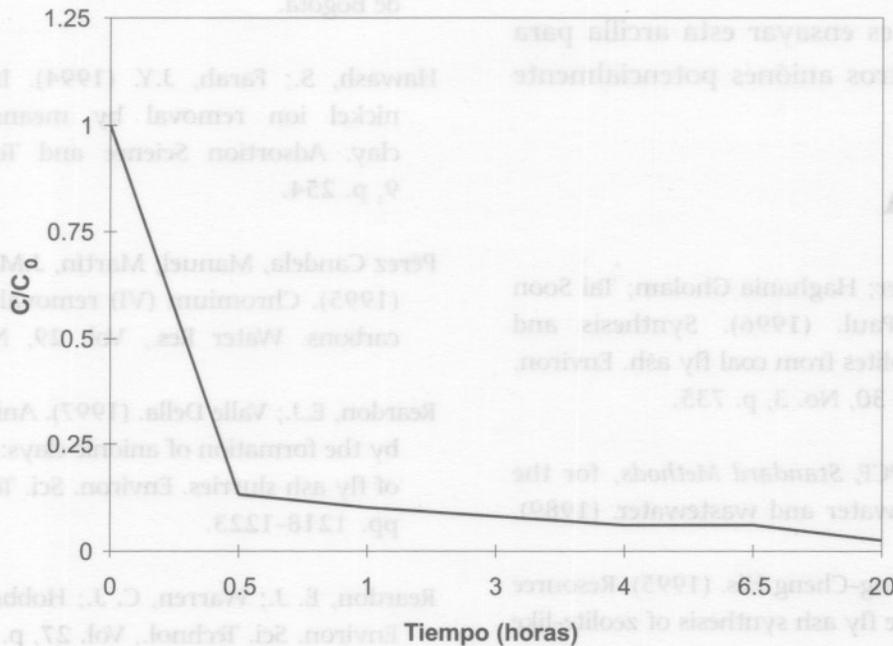
$$Q = kC^n \quad \{2\}$$

Donde n y k son constantes. La forma de la ecuación indica que si la concentración de soluto, Cr(VI), en equilibrio, se gráfica contra el contenido de adsorbato del sólido, en coordenadas logarítmicas, se obtiene una línea recta de pendiente n e intersección k.

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 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 3**, 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 3
Remoción de Cr(VI) con arcilla aniónica.
 $C_0 = 250 \text{ mg/L}$



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

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.

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

BIBLIOGRAFÍA

Amrhein Christopher; Haghania Gholam; Tai Soon Kim; Musher Paul. (1996). Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, Vol 30, No. 3, p. 735.

APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods*, for the examination of water and wastewater. (1989).

Cheng-Fang Lin; Hsing-Cheng His. (1995). Resource recovery of waste fly ash synthesis of zeolite-like materials. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 29, p. 1109.

Gil Pavas, Edison H. (1997). Remoción de cromo de la industria de curtiembres utilizando mallas moleculares. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Ingeniería Química, Santafé de Bogotá.

Hawash, S.; Farah, J.Y. (1994). Investigation of nickel ion removal by means of activated clay. *Adsorption Science and Technology*, Vol. 9, p. 254.

Pérez Candela, Manuel; Martín, J.M; Torregrosa, R. (1995). Chromium (VI) removal with activated carbons. *Water Res.*, Vol. 29, No. 9, p. 2174.

Reardon, E.J.; Valle Della. (1997). Anion sequestering by the formation of anionic clays: Lime treatment of fly ash slurries. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 31, pp. 1218-1223.

Reardon, E. J.; Warren, C. J.; Hobbs, M. Y. (1993). *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 27, p. 310.

CONCLUSIONES

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).