

# Remoción de Cromo (VI) de Sistemas Acuosos por Hidróxidos Dobles Laminares Tipo Hidrotalcita

Argote Fuentes Sara Guadalupe (1), Esthela Ramos Ramírez (2)

1 [Licenciatura en Ingeniería Ambiental, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [pataditas\_azul5@hotmail.com]

2 [Departamento de Química, División de ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [ramosre@ugto.mx]

## Resumen

En este trabajo, se investigó el comportamiento de adsorción química como una opción viable en el tratamiento de aguas residuales que contiene disueltos iones metálicos, específicamente se aborda el estudio del Cromo Hexavalente en soluciones acuosas. Para lo cual se puso en contacto soluciones de dicho elemento con Hidróxidos dobles laminares tipo hidrotalcita frescos y activados a 350°C, considerando las concentraciones de cromo en solución acuosa (desde 200 hasta 800 mg/L), con la finalidad de estudiar el comportamiento de la adsorción, para lo cual se realizaron estudios cinéticos respectivos y se determinaron las isotermas de adsorción de los modelos de Langmuir y Freundlich. La cuantificación del cromo remanente en la solución, después del proceso de separación en un sistema por "lotes", se realizó por espectroscopia (UV-Vis). Los Hidróxidos dobles laminares tipo Hidrotalcita se caracterizaron antes de ponerse en contacto con las soluciones de Cr (VI), por medio de difracción de rayos-X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de Barrido (DSC), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y la caracterización textural.

## Abstract

In this work, we investigated chemical adsorption behavior as a viable option in the treatment of waste water containing dissolved metal ions, specifically deals with the study of hexavalent chromium in aqueous solutions. For which contacted solutions of that element with double hydroxides laminar type hidrotalcita fresh and activated at 350 °C, whereas the concentrations of chromium in aqueous solution (from 200 to 800 mg/L), with the aim of studying the behavior of adsorption, for which respective kinetic studies were carried out and models of Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were determined. The quantification of chrome remnants in the solution, after the separation process in a "batch" system, was carried out by spectroscopy (UV-Vis). Layered double hydroxides type Hidrotalcita were characterized before contact with solutions of Cr (VI), by means of X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry and thermogravimetric (TGA) analysis of sweeping (DSC), infrared spectroscopy with Fourier (FTIR) and textural characterization.

## Palabras Clave

Adsorción; Cromo Hexavalente; Langmuir; Freundlich.

## INTRODUCCIÓN

### Adsorción de cromo en materiales porosos

La presencia de metales pesados en el medio ambiente ha llegado a ser problemática debido al gran efecto negativo sobre la salud de los seres vivos de los ecosistemas.

Los metales pesados son vertidos al medio ambiente por fuentes naturales como las erupciones volcánicas y fuentes antropogénicas tales como las descargas de aguas residuales industriales. Entre los principales metales tóxicos destacan el Plomo, Cadmio, Cromo y Mercurio.

La remoción de estos metales pesados es actualmente de gran interés y es prioritaria debido al incremento en la actividad industrial. Varias industrias tales como la de fabricación de pinturas y pigmentos, teñido y curtido de pieles, de fertilizantes, textiles, de fotografía, entre otras, descargan a los cuerpos de agua el cromo como producto residual en sus efluentes. [1]

El cromo es considerado como un contaminante de alta peligrosidad. Sus concentraciones en los efluentes industriales alcanzan en muchos casos, mayores a los permitidos por las normas oficiales. La toxicidad del cromo depende de sus estados de oxidación, siendo el Cr (VI) el más peligroso; este contaminante se le ha relacionado con el incremento de incidencias de cáncer.

Varios procesos se han desarrollado para eliminar el cromo presente en aguas residuales industriales. Los métodos más comúnmente usados para reducir la concentración de Cr (VI) en solución acuosa son: intercambio iónico sobre resinas poliméricas, coagulación-floculación, adsorción sobre carbón activado y reducción / precipitación química / sedimentación, entre otros. [2]

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son retenidos, en la superficie de un sólido poroso, el cual es capaz de retener partículas de un fluido en su superficie tras entrar en contacto con éste. Se considera la adsorción

como un método eficiente para eliminar metales pesados presentes en aguas residuales.

Diversos materiales adsorbentes se han probado para eliminar Cr (VI) en solución acuosa, entre los que destacan carbón activado, alúmina activada, zeolitas naturales y varios bioadsorbentes naturales o sintéticos. En cualquier caso, el proceso de fabricación debe asegurar un gran desarrollo superficial mediante una elevada porosidad. Los adsorbentes naturales (arcillas, zeolitas) tienen pequeñas superficies. Los adsorbentes industriales y los carbones activados de buena calidad pueden llegar a tener entre 1000 y 1500 m<sup>2</sup>/g. [3][4]

Las arcillas aniónicas poseen una estructura cristalina hexagonal u octaédrica. Constan de láminas de cationes metálicos cargadas positivamente, donde las superficies de las láminas están ocupadas por grupos hidroxilo, aniones y moléculas de agua. La hidrotalcita es el mineral más representativo entre ellas. En la hidrotalcita, el anión carbonato es el anión predominante. Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) son compuestos sintéticos con estructuras análogas a la hidrotalcita, por lo que en la literatura científica se les conoce también como compuestos tipo hidrotalcita, arcillas aniónicas o arcillas sintéticas. Estos HDLs son una de las familias de arcillas más empleadas, gracias a su alta capacidad de adsorción, funcionalización, gran estabilidad química y térmica, de síntesis sencilla y económica, excelente biocompatibilidad, y por ello, con una gran gama de aplicaciones posibles. [5]

El propósito de este trabajo fue revisar el comportamiento de adsorción de Cr (VI) en solución acuosa sobre Hidróxidos dobles laminares tipo Hidrotalcita, por el método de lotes.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Los Hidróxidos dobles laminares tipo Hidrotalcita utilizados en el presente trabajo fueron etiquetados

como: HCB3 100 °C, HCB3 350°C, CP5 100°C y CP5 350°C.

#### Caracterización de los HDLs

**Difracción de Rayos X (DRX):** Los difractogramas fueron obtenidos en un difractómetro de polvos INEL XRG 3000D acoplado a un tubo de rayos X con un ánodo de cobre usando una radiación monocromatizada de  $\text{CuK}\alpha$ , cuya longitud de onda es de 1.5418 Å.

**Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de barrido (DSC):** El análisis térmico de las muestras se realizó en un equipo Universal SDT Q600 V20.5 Build 15. La velocidad de calentamiento, fue de 10 °C/min, desde 25 °C hasta 1,100 °C, en aire extra seco.

**Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR):** Para la medición de los espectros infrarrojos se empleó un Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 con óptica sellada y desecada, operado a temperatura ambiente y controlado por el paquete de computadora OPUS versión 6.5.

**Caracterización Textural. Método BET:** Las isotermas de adsorción de nitrógeno fueron determinadas usando un micromeritics automatizado ASAP 2010. Las muestras se sometieron a un pre-tratamiento que consistió en un calentamiento programado a 100°C y hasta alcanzar una presión de 0.5mmHg. Las muestras, posterior al pre-tratamiento, se sometieron a una estabilización térmica a temperatura ambiente en una atmosfera controlada de Helio. El área superficial BET fue calculada de las isotermas haciendo uso de los valores reportados de adsorción de la relación P/P0 de 0.05 a 0.30. La distribución del tamaño de poro fue determinada por el método BJH.

#### Ensayos de adsorción:

A partir de una solución Patrón de Cromo 1000 p.p.m. para absorción atómica se prepararon soluciones de Cr (VI) a concentraciones teóricas de 200, 400, 600 y 800 p.p.m. La cantidad de material

adsorbente que se empleó para cada ensayo de lote fue de 100mg.

**Isotermas de adsorción:** 100 mg de material adsorbente se pusieron en contacto con 10 ml de las soluciones de partida concentraciones de 200, 400,600 y 800 p.p.m. Los contactos se dejaron por 24 horas con agitación constante a 40 Rev. /min por medio de un rotor mecánico.

Una vez terminado el tiempo de contacto, se separaron las fases, por medio de centrifugación a 3250 rpm. En la fase acuosa se determinó la concentración residual de cromo que no fue adsorbido mediante espectroscopia Uv-Vis a una longitud de onda de 350nm.

**Cinéticas de Adsorción:** 100 mg de material adsorbente se pusieron en contacto con 10 ml de las soluciones de partida de concentración de 400 p.p.m. Los contactos se dejaron por 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 y 128 minutos con agitación constante a 40 rpm por medio de un rotor mecánico.

Una vez terminado el tiempo de contacto, se separaron las fases, por medio de centrifugación a 3250 rpm. En la fase acuosa se determinó la concentración residual de cromo que no fue adsorbido empleando un espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu modelo UV-2401PC con 0.1 nm de resolución, controlado por el paquete de computadora UVProbe Versión 2.01. Para el análisis de las muestras se utilizó una celda de cuarzo de 10 mm de paso óptico. Como referencia se utilizó agua desionizada. La concentración de la muestra se calculó por medio de una curva de calibración (concentración de Cr (VI) vs. absorbancia) que previamente se preparó usando soluciones estándar de 2, 4, 6, 8, y 10 ppm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de Difracción de Rayos-X

Los patrones de difracción de rayos X de los HDLs frescos y activados a 350°C se muestran en la IMAGEN 1. Como se puede observar, el patrón de

difracción en ambas muestras es el característico de la fase cristalina de hidrotalcita (JCPDS 22 0700).

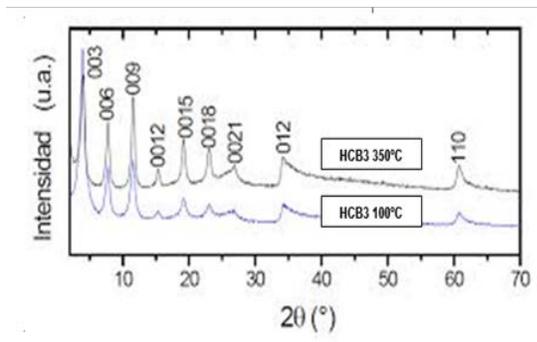


IMAGEN 1: Difracción de Rayos X (DRX) de: HCB3 350°C y 100°C

### Caracterización textural

En la Tabla 1 se muestran los resultados de la textura de los HDLs HCB3 tratados a 100°C y 350°C, observándose que el área disminuye con el aumento de temperatura y que estos materiales son mesoporosos de acuerdo a la clasificación según la IUPAC.

Tabla 1. Área, Volumen y Tamaño de Poro.

| Muestra   | Área BET (m <sup>2</sup> /g) | Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g) | Tamaño de Poro (Å) |
|-----------|------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| HCB3100°C | 130.44                       | 0.1008                               | 132.03             |
| HCB3350°C | 123.3                        | 0.1023                               | 111.5              |

### Remoción de Cr (VI)

Para determinar la cantidad de Cr (VI) que fue removida de la solución acuosa se determinó la concentración inicial real de las soluciones de partida, así como la cantidad de Cr (VI) remanente en las soluciones después de los contactos. En la tabla 2, se muestran los resultados del porcentaje de remoción de los diferentes materiales adsorbentes empleados.

Tabla 2: Cuantificaciones de Cr (VI) antes y después del contacto de las soluciones de Cr (VI) con la HDL

| SOLIDO     | Co real | % remoción |
|------------|---------|------------|
| HCB3 100°C | 361.2   | 100.0      |
| HCB3 100°C | 403.3   | 100.0      |
| HCB3 100°C | 512.5   | 97.7       |
| HCB3 100°C | 734.6   | 91.5       |
| HCB3 350°C | 361.2   | 94.9       |
| HCB3 350°C | 403.3   | 97.7       |
| HCB3 350°C | 512.5   | 95.4       |
| HCB3 350°C | 734.6   | 97.3       |
| CP5 100°C  | 361.2   | 74.1       |
| CP5 100°C  | 403.3   | 34.9       |
| CP5 100°C  | 512.5   | 15.5       |
| CP5 100°C  | 734.6   | 7.6        |
| CP5 350°C  | 361.2   | 94.5       |
| CP5 350°C  | 403.3   | 92.0       |
| CP5 350°C  | 512.5   | 74.9       |
| CP5 350°C  | 734.6   | 55.2       |

### Isotermas de Adsorción

Con los datos obtenidos de la remoción se calcularon las isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich, para determinar la capacidad máxima de remoción de Cr (VI).

Las ecuaciones para cada uno de los modelos son las siguientes:

Modelo de la isoterma de Langmuir:

$$Q_e = Q_0 \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$

Donde

$Q_e$  = Cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de adsorbente (mgg<sup>-1</sup>)

$Q_0$  = Cantidad de moles soluto adsorbido que forma una monocapa por peso unitario de adsorbente (mgg<sup>-1</sup>)

$b$  = Constante empírica (L mg<sup>-1</sup>)

$C_e$  = Concentración en equilibrio (mgL<sup>-1</sup>)

Modelo de la isoterma de Freundlich:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n}$$

Donde

$Q_e$  = Cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de adsorbente ( $\text{mgg}^{-1}$ )

$K_f$  = Constante de Freundlich ( $\text{mgg}^{-1}$ )

$1/n$  = Coeficiente de Freundlich

$C_e$  = Concentración en equilibrio ( $\text{mgL}^{-1}$ )

Tabla 3: Valores de la isoterma de Langmuir y Freundlich para Cr (VI)

| Muestra    | Isotermas   |        |         |         |               |          |         |
|------------|-------------|--------|---------|---------|---------------|----------|---------|
|            | A) LANGMUIR |        |         |         | B) FREUNDLICH |          |         |
|            | R2          | Q MAX  | B       | K(L/MG) | R2            | Kf(MG/G) | N       |
| HCB3 100°C | 0.995       | 67.568 | 0.018   | 0.822   | 0.002         | 46.518   | -66.667 |
| HCB3 350°C | 0.374       | 65.359 | 0.116   | 0.132   | 0.170         | 67.185   | 2.974   |
| CP5 100°C  | 0.962       | 4.808  | -26.058 | -0.008  | 0.984         | 43.704   | -1.261  |
| CP5 350°C  | 1.000       | 40.650 | 0.117   | 0.210   | 0.855         | 36.548   | 18.182  |

### Cinéticas de Adsorción

Se realizaron las cinéticas de remoción correspondientes para cada HDLs, el comportamiento fue similar en todos los casos, por lo cual se muestran las cinéticas solamente de las HDLs HCB3 350°C

Los resultados se muestran en la Tabla 4, donde se observa que la remoción de Cr (VI) por la HDLs es rápida y se alcanza su saturación aproximadamente entre 1 y 64 minutos. Todas las muestras del adsorbente se pusieron en contacto con soluciones de Cr (VI) hasta por 128 minutos.

Tabla 4: Valores de la cinética de adsorción para la HDLs (HCB3 350°C)

| SOLIDO     | TIEMPO DE CONTACTO(min) | Q    | % remoción |
|------------|-------------------------|------|------------|
|            | 0.0                     | 0.0  | 0.0        |
| HCB3 350°C | 1.0                     | 20.6 | 51.8       |
| HCB3 350°C | 2.0                     | 31.1 | 78.6       |
| HCB3 350°C | 4.0                     | 29.8 | 74.3       |
| HCB3 350°C | 8.0                     | 37.1 | 93.2       |
| HCB3 350°C | 16.0                    | 36.0 | 90.8       |
| HCB3 350°C | 32.0                    | 37.7 | 93.7       |
| HCB3 350°C | 64.0                    | 38.5 | 96.2       |
| HCB3 350°C | 128.0                   | 38.8 | 96.8       |

Para HDLs (HCB3 350°C) se observó que la cantidad de Cr (VI) residual se mantuvo constante después de los 8 minutos de contacto como se muestra en la imagen 2.

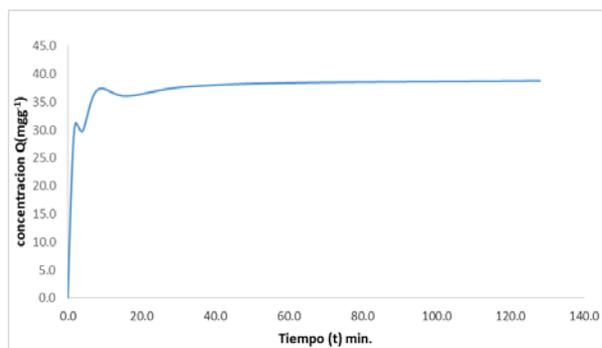


IMAGEN 2: Adsorción de Cr (VI) por la HDLs como una función del tiempo de contacto

### CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en esta investigación, muestran que los HDLs frescos y activados a 350°C tienen la capacidad de remover Cr (VI) de soluciones acuosas con valores de hasta 67.5 mg de Cr (VI)/gr de HDL, en un tiempo de 8 minutos. Esta capacidad está asociada a sus propiedades estructurales, texturales y térmicas, ya que son materiales cristalinos mesoporosos con áreas específicas de hasta 130.44  $\text{m}^2/\text{g}$ , con una estabilidad térmica de 450°C.

Los HDLs presentan uso potencial en la adsorción de Cr (VI) de efluentes contaminadas de origen industrial.

### AGRADECIMIENTOS

Hacemos patente nuestro agradecimiento a la Dra. Norma L. Gutiérrez Ortega por su valioso apoyo y al Dr. Francisco Acevedo, por su colaboración en los estudios por espectrofotometría UV-Vis.

## REFERENCIAS

[1] Esthela Ramos Ramírez, Norma L. Gutiérrez Ortega, Cesar A. Contreras Soto, María T. Olguín Gutiérrez, (2009), Adsorption isotherm studies of chromium (VI) from aqueous solutions using sol-gel hydrothermalite-like compounds. Journal of Hazardous Materials 172 (2009) 1527- 1531 doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.023

[2] Roberto Leyva, José V. Flores, Paola E. Díaz y María S. Berber (2008), Adsorción de Cromo (VI) en Solución Acuosa sobre Fibra de Carbón Activado. La Serena. Vol. 19 N°5-2008, pág.: 27-36 doi:10.1612/inf.tecnol.3902it.07

[3] Campos Medina Eduardo (2008) Estudio de la adsorción de cromo hexavalente como biomaterial la ectodermis de opuntia. Quivera, vol. 10, núm. 1, pp. 16-31 Universidad Autónoma del Estado de México Toluca, México

[4] Campos Medina, Eduardo. [En línea] 2008, Estudio de la adsorción de cromo hexavalente como biomaterial la ectodermis de opuntia. 10 (Enero-Junio): [Fecha de consulta: 15 de julio de 2015] Disponible en: <<http://148.215.2.11/articulo.oa?id=40113197002>> ISSN 1405-8626

[5] David R Martínez, Gregorio G Carbajal (26/03/2012), Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. Avances en Química, 7(1), 87-99