

Estudios de desorción de cromo sobre organoarcillas para la regeneración del adsorbente

Chromium desorption studies on organoclays for adsorbent regeneration

Presentación: 12/10/2023

Emiliano Centurión

Departamento de Materias Básicas, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Ingeniero Pereira 676, Entre Ríos, Argentina.
emilianocenturion96@gmail.com

Cristal Villarrubia

Departamento de Materias Básicas, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Ingeniero Pereira 676, Entre Ríos, Argentina.
cristal.villarrubia@gmail.com

Melisa Soledad Romano

Departamento de Materias Básicas, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Ingeniero Pereira 676, Entre Ríos, Argentina.
romanom@frcu.utn.edu.ar

Valeria Corne

Departamento de Materias Básicas, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Ingeniero Pereira 676, Entre Ríos, Argentina.
cornev@frcu.utn.edu.ar

María del Carmen García

Departamento de Materias Básicas, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Ingeniero Pereira 676, Entre Ríos, Argentina.
mcgcarmin@gmail.com

Resumen

Los metales pesados constituyen uno de los principales contaminantes de los medios acuáticos. En particular, el cromo (VI) es uno de los elementos metálicos más tóxicos para los organismos vivos. Entre las tecnologías utilizadas para la remoción de este contaminante, la adsorción mediante el uso de arcillas naturales y funcionalizadas con compuestos orgánicos presenta como ventajas la efectividad y facilidad de operación del proceso, y la disponibilidad y bajo costo de las materias primas.

La provincia de Entre Ríos dispone de grandes volúmenes de minerales arcillosos que son abandonados luego de la explotación de canteras. En estudios previos, estos residuos funcionalizados con un compuesto orgánico fueron empleados como adsorbentes de especies oxoaniónicas de cromo en solución, lográndose resultados promisorios.

Continuando con esta investigación, en el presente trabajo se estudió la desorción de los iones de cromo hexavalente retenidos en la organoarcilla mediante el uso de distintos eluyentes, tales como agua destilada,

NaOH, HCl y H₂SO₄. Entre estos, los mejores resultados se obtuvieron con NaOH, con el cual se alcanzaron valores de desorción cercanos al 81 %.

La organoarcilla se empleó en 5 ciclos consecutivos de adsorción-desorción, lográndose mantener valores cercanos al 45 % de remoción hasta el cuarto ciclo. Los sucesivos ciclos de regeneración dieron como resultado una reducción de la eficiencia de desorción en un 50 % luego del cuarto ciclo.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo revelaron que la organoarcilla fue efectiva para eliminar el cromo en solución y además podría ser regenerada hasta 4 ciclos empleando NaOH como agente de desorción. Finalmente, el sólido adsorbente estudiado podría considerarse un material útil y económico para el tratamiento de efluentes contaminados con cromo.

Palabras clave: Cromo, Organoarcilla, Adsorción, Desorción

Abstract

Heavy metals are between the main contaminants in aquatic environments. In particular, chromium (VI) is one of the most toxic metals for living organisms. Among the technologies used for the removal of this contaminant, adsorption using natural and organically functionalized clays offers advantages such as effectiveness, operation simplicity and the availability and low cost of raw materials.

Entre Ríos province has large volumes of clay minerals that are abandoned after quarry exploitation. In previous studies, these residues functionalized with an organic compound were used as adsorbents of oxoanionic chromium species in solution, achieving promising results.

To continue this research, in the present work the desorption of hexavalent chromium ions retained in the organoclay was studied by using different eluents, such as water, NaOH, HCl and H₂SO₄. Among these, the best results were obtained with NaOH and values of desorption around 81 % were achieved.

Organoclay was used in 5 consecutive adsorption-desorption cycles, achieving removal values around 45 % until the fourth cycle. Successive regeneration cycles resulted in a reduction of desorption efficiency by 50 % after the fourth cycle.

The results obtained in the present work revealed that organoclay was effective in eliminating chromium in solution and could be regenerated up to 4 cycles using NaOH as desorption agent. Finally, the solid adsorbent studied could be considered a useful and economical material for the treatment of effluents contaminated with chromium.

Keywords: Chromium, Organoclay, Adsorption, Desorption

Introducción

La contaminación de los recursos naturales por metales pesados constituye un tema de gran relevancia en la actualidad, dado que afecta de manera negativa a la calidad de todos los seres vivos. Dentro de este contexto, entre los elementos metálicos más perjudiciales para la salud y el medioambiente se encuentra el cromo. Este metal puede presentarse en los medios acuáticos en distintos estados de oxidación y además, como diferentes especies iónicas. En particular, la forma hexavalente del cromo, presente 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 et al., 2012; Zhao et al., 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).

Diversos métodos han sido utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo, siendo el proceso de adsorción uno de los que ha adquirido mayor relevancia en las últimas décadas puesto que ha demostrado ser muy efectivo, económico, versátil y simple (Bhattacharyya & Gupta, 2008; Deng et al, 2014; Dimos et al, 2012; Zhao et al., 2013). Asimismo, la posibilidad de regeneración y reutilización de los adsorbentes mediante procesos de desorción constituyen ventajas adicionales de este método.

Entre los distintos materiales utilizados como adsorbentes, las arcillas y sus formas modificadas han tenido una vasta aplicación en la remoción de cromo y otros elementos metálicos, dada su eficacia, disponibilidad y bajo costo (Bhattacharyya & Gupta, 2008; Gupta & Bhattacharyya, 2012; Qurie et al., 2013; Uddin, 2017; Zhao et al., 2013).

Las arcillas se caracterizan por poseer una estructura en capas orientadas paralelamente, una elevada superficie específica y además contienen iones que pueden ser intercambiados con relativa facilidad sin modificar la estructura del mineral (Bhattacharyya & Gupta, 2008). Estas características les confieren a los materiales arcillosos sus excelentes propiedades como adsorbentes.

Dado que la mayoría de las arcillas presenta una carga negativa neta, generalmente, son modificadas utilizando distintas técnicas para mejorar la capacidad de adsorción de especies aniónicas como HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en solución (Uddin, 2017; Zhao et al., 2015). Entre las metodologías empleadas se encuentra la funcionalización mediante la intercalación con diversos compuestos orgánicos para obtener las denominadas organoarcillas (He et al., 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 et al., 2013; Qurie et al., 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 et al., 2013; Kumar et al., 2012; Qurie et al., 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, lo cual ha convertido a estos yacimientos en lo que se conoce como pasivos ambientales mineros (Kirschbaum et al., 2012). Estos últimos impactan de manera negativa en los ecosistemas que los contienen, motivo por el cual resulta de vital importancia la búsqueda de soluciones que contribuyan a la remediación y restauración de estos sitios afectados. En trabajos previos se ha estudiado el aprovechamiento de estos residuos arcillosos funcionalizados con compuestos orgánicos como materiales adsorbentes de cromo en solución, lográndose resultados promisorios (Corne et al., 2019). Continuando con esta línea de investigación y, con el objeto de evaluar la potencial regeneración del sólido adsorbente, en esta etapa del trabajo se planificó estudiar el proceso de desorción del cromo hexavalente retenido en la organoarcilla mediante diferentes eluyentes como el HCl, H_2SO_4 , NaOH y agua destilada. Además, se evaluó la posibilidad de emplear el adsorbente regenerado en sucesivos ciclos de adsorción-desorción.

Materiales y Métodos

La arcilla utilizada en los ensayos de adsorción-desorción fue extraída de una cantera de la localidad de Concordia, Entre Ríos, y funcionalizada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) (Corne et al., 2019).

Se realizaron ciclos de adsorción y desorción en modo discontinuo para evaluar la capacidad de eliminación del ion metálico y la capacidad de regeneración del adsorbente. La adsorción se llevó a cabo en las condiciones óptimas establecidas para el proceso: concentración inicial de Cr (VI) 25 ppm, relación sólido/líquido 10 g/L, pH 3, tiempo de contacto 120 min y temperatura 20 ± 4 °C (Corne et al., 2019).

Para el proceso de desorción, inicialmente se evaluaron diferentes eluyentes empleando soluciones de HCl 0,1 M, H_2SO_4 0,1 M, NaOH 0,1 M y agua destilada. Una vez seleccionado el agente desorbente se realizaron los ensayos de desorción en las siguientes condiciones de operación: relación sólido/líquido de 10 g/L, tiempo de contacto 120 minutos y temperatura ambiente.

La organoarcilla empleada en cada ciclo de adsorción o desorción fue lavada con agua destilada, secada en estufa a 80 °C y reservada para el siguiente proceso.

La concentración de cromo remanente en solución se determinó mediante espectroscopia de absorción atómica a la longitud de onda característica para este metal ($\lambda=357,9$ nm).

La eficiencia en la remoción de cromo en cada ciclo se calculó según la ecuación 1, donde C_i (mg/L) y C_f (mg/L) son las concentraciones de cromo inicial y luego de los ensayos de adsorción.

$$\text{Eficiencia adsorción (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \% \quad (1)$$

La capacidad de desorción se calculó según la ecuación 2, donde C_d (mg/L) es la concentración del ion metálico en la solución desorbida, V_d (L) es el volumen de la solución utilizada en el ensayo de desorción, m (g) es la masa del adsorbente empleado y q_e (mg/g) representa la capacidad de adsorción de la organoarcilla para el ion metálico considerado.

$$\text{Eficiencia desorción (\%)} = \frac{C_d \cdot V_d}{q_e \cdot m} \times 100 \% \quad (2)$$

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los estudios de desorción llevados a cabo para seleccionar el agente desorbente a emplear en los ciclos de regeneración sucesivos del sólido adsorbente. Como puede notarse, los mejores resultados se alcanzaron con H_2SO_4 y NaOH, con los cuales se recuperó el $61,15 \pm 0,71$ % y el $81,50 \pm 1,10$ % del Cr(VI) adsorbido en la superficie del adsorbente, respectivamente. Para la solución de HCl y agua destilada los porcentajes de desorción fueron cercanos al 20 %. De esta manera, se seleccionó la solución de NaOH 0,1 M como agente de desorción.

Los elevados valores de recuperación del metal alcanzados al emplear la solución de NaOH podrían atribuirse a que la interacción predominante no es una sorción química sino del tipo intercambio iónico (Bayuo et al., 2020).

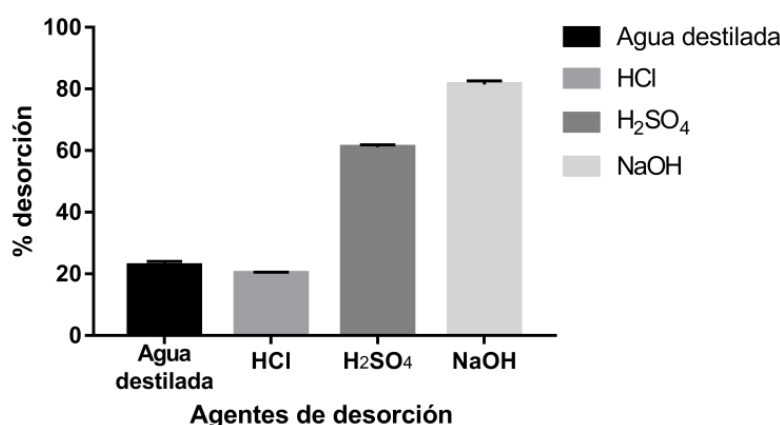


Figura 1: Eficiencia de los agentes desorbentes empleados para la desorción de Cr (VI)

Una vez seleccionado el agente desorbente, se realizaron varios ciclos de adsorción-desorción de iones Cr (VI) para determinar el potencial de regeneración de la organoarcilla. Se evaluó la reutilización del adsorbente mediante la realización de cinco ciclos sucesivos de adsorción-desorción.

En la Figura 2 se observan los resultados de los ciclos de adsorción-desorción realizados con la organoarcilla. Al analizar el comportamiento de adsorción en los diferentes ciclos se pudo concluir que las eficiencias de remoción de Cr (VI) para los ciclos 1, 2, 3 y 4 se mantuvieron prácticamente constantes lográndose valores cercanos al 45 %. Con relación a la desorción, los ciclos 1, 2 y 3 mostraron una buena recuperación del metal acumulado en la superficie del adsorbente dando como resultado valores de $81,49 \pm 1,10$ %, $82,86 \pm 1,16$ %, $83,729 \pm 1,60$ % respectivamente.

La menor eficiencia en la desorción se observó a partir del cuarto ciclo, lo cual se reflejó también en el próximo ciclo de adsorción, en el cual la remoción de cromo disminuyó al $29,90 \pm 0,81$ %.

La disminución en la eficiencia de adsorción en el ciclo 5 podría atribuirse a la reducción en el número de sitios activos disponibles sobre la superficie del material y además, al posible cambio en las características superficiales que sufre la organoarcilla al ser sometida a sucesivos ciclos de adsorción-desorción.

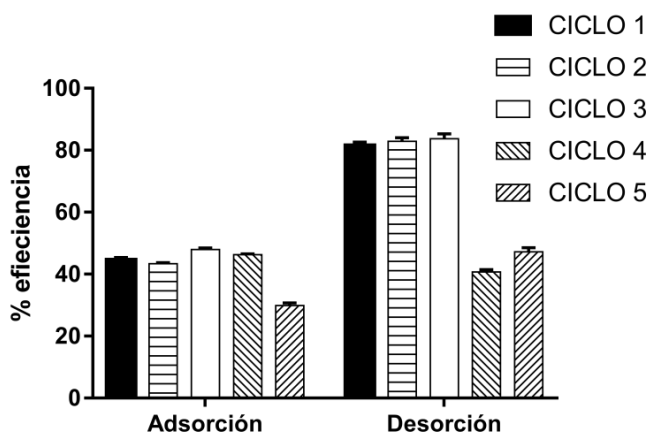


Figura 2: Ciclos de adsorción-desorción estudiados para la organoarcilla

Conclusiones

De esta manera, los experimentos de regeneración mostraron que la organoarcilla podría reutilizarse en la adsorción y recuperación de iones Cr (VI) sin perder significativamente sus propiedades de adsorción por 4 ciclos consecutivos lo que mejora la economía del proceso de adsorción y permite pensar en posibles aplicaciones industriales.

Finalmente, la organoarcilla generada a partir de residuos de canteras, podría considerarse como un material adsorbente atractivo para la remediación de ambientes contaminados con Cr (VI), el cual mantiene su eficiencia para recuperar el contaminante en 4 ciclos consecutivos al emplear NaOH como agente desorbente.

Referencias

- Bayuo, M. Abdullai Abukari, Bayetimani Pelig-Ba, K. (2020). Desorption of chromium (VI) and lead (II) ions and regeneration of the exhausted adsorbent. *Applied Water Science*, 10, 171-176. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01250-y>
- Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S. (2008) Adsorption of a Few Heavy Metals on Natural and Modified Kaolinite and Montmorillonite, a Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140, 114-131. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>
- Bianchi A. E., Fernández M., Pantanetti M., Viña R., Torriani I., Torres Sánchez R. M., Punte G. (2013). DTMA+ and HDTMA+ organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge. *Applied Clay Science*, 83, 280-285. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.032>
- Código Alimentario Argentino. Capítulo XII. Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificadas. Actualizado al 10/2012.
- Corne V., Centurión E., Romano M. S., Eggs N. E., Azario R. R., García M. C. (2019). Adsorción de cromo en materiales arcillosos funcionalizados con compuestos orgánicos, *Ambiente y Desarrollo desde una Perspectiva Territorial*, 463-469.
- Deng L., Shi Z., Luo L., Chen S., Yang L., Yang X., Liu L. (2014). Adsorption of hexavalent chromium onto kaolin clay based adsorbent. *Journal of Central South University of Technology*, 21, 3918-3926. <https://doi.org/10.1007/s11771-014-2379-4>
- Dimos V., Haralambous K. J., Malamis S. A. (2012). Review on the Recent Studies for Chromium Species Adsorption on Raw and Modified Natural Minerals. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42, 1977-2016. DOI: 10.1080/10643389.2011.574102

- Gupta S. S., Bhattacharyya K. G. (2012). Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 6698-6723. <https://doi.org/10.1039/C2CP40093F>
- He H., Ma L., Zhu J., Frost R. L., Theng B. K. G., Bergaya F. (2014). Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Applied Clay Science*, 100, 22-28. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.008>
- Kirschbaum A., Murray J., Arnosio M., Tonda R., Cacciabue L. (2012). Pasivos ambientales mineros en el noroeste de Argentina: aspectos mineralógicos, geoquímicos y consecuencias ambientales. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 29, 248-264.
- Kumar A. S. K., Ramachandran R., Kalidhasan S., Rajesh V., Rajesh N. (2012). Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 396-405. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.029>.
- Qurie M., Khamis M., Manassra A., Ayyad I., Nir S., Scrano L., Bufo S. A., Karaman R. (2013). Removal of Cr (VI) from aqueous environments using micelle-clay adsorption. *The Scientific World Journal*, Artículo ID 942703, 7 páginas.
- Uddin M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
- Zhao Y., Qi W., Chen G., Ji M., Zhang Z. (2015). Behavior of Cr(VI) removal from wastewater by adsorption onto HCl activated Akadama clay. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50, 190-197. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.12.01>
- Zhao Y., Yang S., Ding D., Chen J., Yang Y., Lei Z., Feng C., Zhang Z. (2013). Effective adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using natural Akadama clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 395, 198-204. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.12.054. PMID: 23380402.