

## RETENCION DE CROMO Y MERCURIO CON ZEOLITAS NATURALES Y SINTETICAS,

[Renán Arriagada](#), [Rafael García](#) y [Ruby Cid\\*](#)

Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Concepción. Chile.

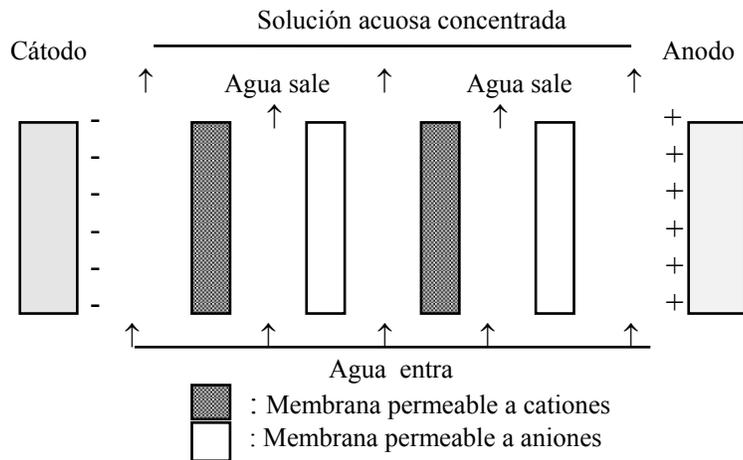
E-mail: rcidar@udec.cl

La presencia de cationes de metales pesados en el agua crea problemas serios por sus efectos tóxicos sobre animales, plantas y sobre la salud humana. Como existe una gran variedad de procesos industriales que generan este tipo de contaminación, el control de la presencia de metales pesados en agua es difícil. Se ha usado, para algunos de ellos, técnicas de precipitación a la forma de hidróxidos usando cal o soda, pero esto crea el problema de generar grandes cantidades de sedimentos, altos niveles de metales residuales y aumento del pH de las aguas de desecho, además de grandes tiempos de espera, a pesar que junto a la soda o cal se usan coagulantes.

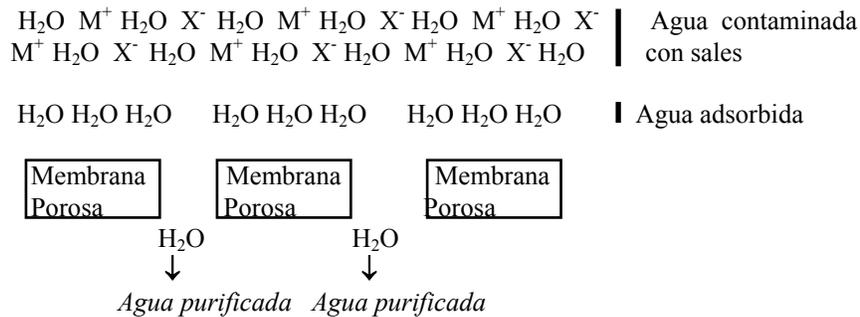
**El tratamiento terciario** de aguas residuales comprende una serie de procesos a los que deben someterse las aguas que provienen del tratamiento secundario, el cual es, por lo general, un tratamiento biológico. En el tratamiento terciario se eliminan compuestos orgánicos y compuestos inorgánicos disueltos. Uno de los métodos más obvios de usar sería la destilación, pero la energía requerida lo hace económicamente no factible. La congelación también produciría agua muy pura, pero también sería un proceso económicamente no factible. Los tres procesos considerados más promisorios para remover inorgánicos del agua son la electrodiálisis, el intercambio iónico y la osmosis reversa.

**La Electrodiálisis** consiste en aplicar una corriente directa a través de un cuerpo de agua separada en capas verticales por membranas altamente permeables a cationes y aniones. Los principios comprendidos en el tratamiento de electrodiálisis se muestran en la Fig. 1. Los iones relativamente pequeños pasan rápidamente a través de las membranas, pero iones orgánicos grandes y las partículas coloidales migran a las superficies de las membranas, ensuciándolas u obstruyéndolas y reducen su eficiencia. Los resultados de planta piloto indican que la electrodiálisis es un método práctico y económico, que puede remover hasta 50% de los compuestos inorgánicos disueltos desde efluentes provenientes de tratamientos secundarios, si se eliminan aquellas sustancias de mayor tamaño y/o coloidales.

**La Osmosis Reversa**, o hiperfiltración, consiste en forzar agua pura a través de una membrana semipermeable que permite el paso de agua pero no de otro material. Este proceso depende de la adsorción preferencial de agua sobre la superficie de la membrana, la cual está compuesta, generalmente, de acetato de celulosa. El agua pura de la capa adsorbida es forzada bajo presión a través de los poros en la membrana. Los principios de la osmosis reversa se muestran en la Fig. 2. Este método se usa para desionizar el agua de mar.



**Figura 1: Aparato de electrodiálisis para remoción de iones del agua**

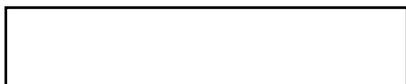


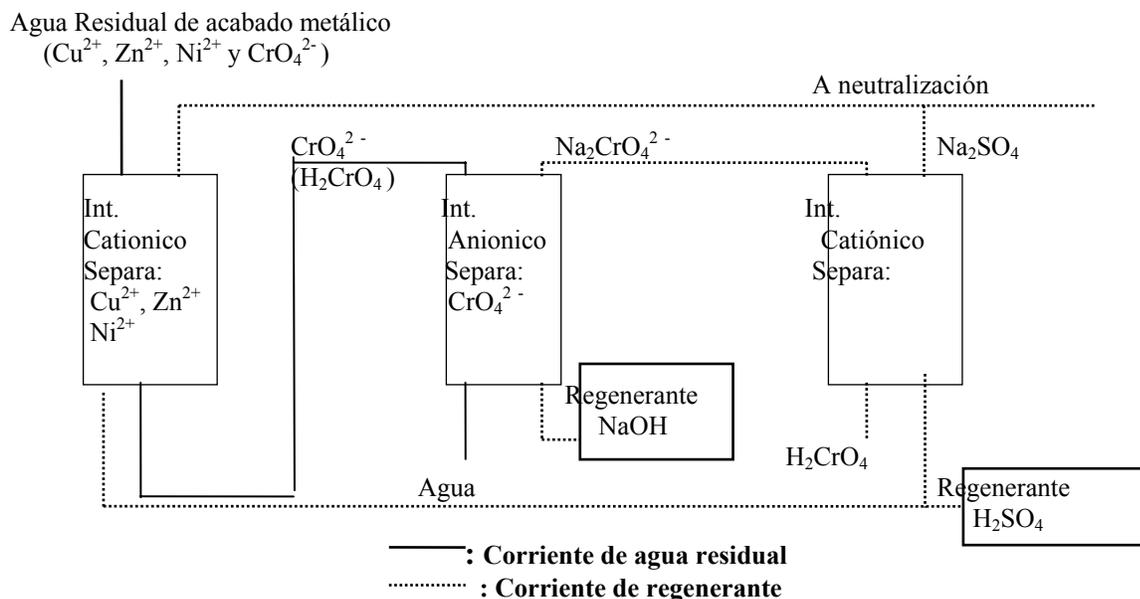
**Figura 2: Remoción de solutos del agua por osmósis reversa**

**El Intercambio Iónico** aplicado a la remoción de inorgánicos consiste en pasar el agua sucesivamente sobre un intercambiador catiónico sólido y un intercambiador aniónico sólido, los cuales reemplazan los cationes y aniónicos por  $H^+$  y  $OH^-$ , respectivamente. El resultado neto es que cada equivalente de sal es reemplazado por un mol de agua.

Este método se usa principalmente para eliminar la dureza del agua. Entre los materiales con propiedades de intercambio iónico están las resinas intercambiadoras iónicas compuestas por polímeros orgánicos con grupos funcionales unidos, que se usan desde la década del cuarenta. En la Fig. 3 se muestra un diagrama de flujo de un intercambiador iónico.

Entre las ventajas que el intercambio iónico puede ofrecer están el hecho que la reacción es específica, generalmente rápida, obedece a una estequiometría clara, y permite recuperar el intercambiador usado, regenerándolo. Entre los intercambiadores iónicos están las zeolitas, que son una variedad de tamices moleculares.





**Fig. 3 : Diagrama de flujo de un intercambiador iónico**

**Las zeolitas** son sólidos con una estructura cristalina bien definida, que determina las dimensiones de poros, canales, y a veces cavidades y que son capaces de tamizar moléculas según la forma y tamaño. Estos sólidos microporosos poseen un esqueleto cristalino formado por unión tridimensional de tetraedros TO<sub>4</sub> (en que T=Si, Al, B, Ga, Ge, P, ...) unidos entre sí por átomos de oxígeno. Estos tetraedros constituyen las unidades constructoras básicas o unidades primarias, las que forman unidades “building” secundarias, que generan estructuras poliédricas, presentes en algunas zeolitas denominadas caja  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

Silicoaluminatos cristalinos muy ricos en aluminio, como las zeolitas A y X son usados como intercambiadores iónicos para disminuir la dureza de aguas domésticas e industriales y para la purificación de aguas servidas. En los últimos tiempos esta capacidad de intercambio se ha aprovechado para utilizar a ciertas zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y desechos radioactivos.

Las zeolitas pueden ser sintéticas y naturales. Estas últimas se forman en una variedad de entornos geológicos, y son formados de materiales precursores tales como ceniza volcánica, arcilla, feldspatos, sílice biogénica, y formas de cuarzo. Entre ellas, las más abundantes parecen ser la mordernita, clinoptilolita, erionita, chabazita, phillipsita y analcita.

En esta monografía se presenta la **retención de cromo y mercurio en zeolitas naturales y sintéticas**. Las normas de EPA ponen como límite máximo para aguas de uso doméstico 0,05 mg/L de cromo y 0,002 mg/L de mercurio.

Industrias relacionadas con la metalurgia, con la curtiembre de pieles y tenerías, y otras que usan **compuestos de cromo**, lo eliminan en grandes cantidades en sus efluentes, donde el desplazamiento del equilibrio  $\text{Cr(III)} \leftrightarrow \text{Cr(VI)}$  depende de las condiciones del medio. El Cr(III) es menos tóxico que el Cr(VI), pero se óxida fácilmente a este que es carcinogénico.

El  $\text{Cr}^{+3}$  es un elemento esencial para los mamíferos, participa en el metabolismo de lípidos y proteínas, pero por ser muy móvil puede difundir a través de la membrana celular sufriendo oxidación o unión a otra molécula biológica con efectos tóxicos.

**El mercurio** es un contaminante del agua cuya toxicidad varía con la especie química y con el tipo y tiempo de exposición a él. La conversión de mercurio, formando el ión metilmercurio,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , o dimetil mercurio,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , por una bacteria anaeróbica que sintetiza metano es uno de los aspectos más preocupantes de la contaminación por mercurio. Los alquilmercurio pueden, además, atravesar la barrera placentaria y entrar a los tejidos del feto. Por otra parte, como el mercurio tiene gran afinidad por el azufre, se une fuertemente a grupos sulfhidridos de proteínas, incluyendo las enzimas. Se une a la hemoglobina y a la seroalbúmina, a través de los grupos -SH. La unión del Hg a la membrana celular puede inhibir el transporte activo de azúcar a través de la membrana y aumentar la permeabilidad a potasio produciendo daños irreversibles al sistema nervioso central.

La información disponible sobre retención de iones cromo, mercurio y otros, en zeolitas de diferentes tipos, es fragmentaria (1,2).

Hodnett et al (3), propone un método redox-adsorción, de cuatro etapas, para tratar los efluentes de tenerías las que descargan alrededor de 8000 mg/L de cromo. La etapa 1 de este método comprende la oxidación de Cr(III) a Cr(VI) usando persulfato de sodio; el efluente líquido pasa luego a través de una resina Amberlite de intercambio catiónico donde el  $\text{Na}^+$  del efluente es completamente removido (etapa 2). El Cr(VI), a la forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  pasa inalterado a través de la resina, pero en la etapa 3 es reducido por metanol a  $\text{Cr}^{+3}$  el cual es luego removido por una segunda resina de intercambio iónico en la etapa 4. En el efluente final aparecerían sulfato y formiato, aniones que ya existen en los licores de tenerías, por lo que no se requeriría de nuevos métodos de tratamiento de efluentes. Los autores concluyen que este método podría ser usado para cualquier nivel de cromo, usándolo como tratamiento primario, secundario o terciario.

En Reno Research Center, la U. S. Bureau of Mines se probaron 22 zeolitas, entre las cuales se incluían clinoptilolita, mordenita, chabazita, erionita y phillipsita, en la retención de una serie de metales (4). Se encontró que la selectividad, en el caso de clinoptilolita de 2 orígenes diferentes era:  $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cs} > \text{Cu(II)} > \text{Cr(III)} > \text{Ni(II)} > \text{Hg(II)}$ .

Para la retención de plomo, el orden de eficiencia de las diferentes zeolitas fue: phillipsita > chabazita > erionita > clinoptilolita > mordenita, lo cual se correlaciona bien con la relación Si/Al de ellas. En iguales condiciones de operación, a menor razón Si/Al mayor capacidad de la zeolita para intercambio catiónico. Las zeolitas no fueron eficientes para remover el mercurio desde estas aguas, porque el  $\text{HgCl}_2$  de las soluciones simuladas no se disocia apreciablemente, de acuerdo a su constante de equilibrio de solubilidad.

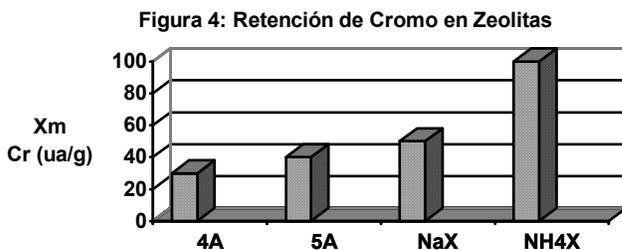
Respecto al mejor ión intercambiable en la zeolita, se encontró que para intercambiar  $\text{Pb}^{+2}$  en soluciones ácidas (pH =2.1) el orden fue  $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{H}^+ > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2}$ .

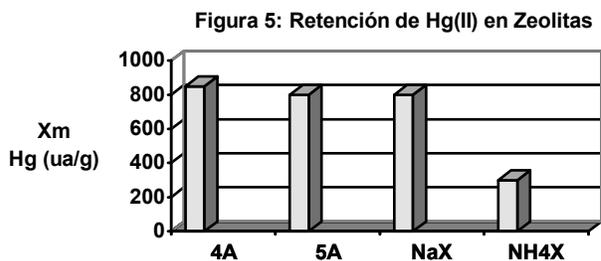
La elución de las zeolitas usadas en intercambio, se logró usando solución de NaCl, excepto para el ión  $\text{Cr}^{+3}$ , el cual no puede ser eluido (4).

Un trabajo reciente de remoción de  $\text{Cr}^{+3}$  en efluentes industriales y sintéticos usando clinoptilolita natural fue realizado con una rigurosa metodología de trabajo en la Universidad de Maringá de Brasil (5), encontrándose que el intercambio de  $\text{Cr}^{+3}$  puede ser perjudicado por efectos estéricos, que a baja concentración total de cationes presentes se obtiene una mejor eficiencia en el proceso, y que la regeneración de la zeolita no se logra totalmente, ni aun usando soluciones concentradas en iones sodio.

Una propuesta novedosa es la planteada por F. Cadena et al (6), quien modifica la carga superficial de zeolitas naturales, tipo clinoptilolita, usando agentes “tailoring” en una cantidad equivalente a 200% o más de la capacidad externa de intercambio catiónico (ECEC) de ellas, logrando zeolitas “tailored” que permitan intercambio aniónico. Los agentes “tailoring” usados, fueron el etilexadecildimetilamonio de fórmula  $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{N}^+$  y el cetilpiridinium de fórmula  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{N}^+$ . El agregar una cantidad de agente “tailoring” mayor que el necesario para ECEC, hace que las interacciones entre las largas cadenas alquílicas de ellos hagan posible una adsorción adicional sobre la zeolita. Esto sugiere que después del intercambio de los cationes de la zeolita con los agentes “tailoring” cargados positivamente, puede ocurrir una inversión de carga de la zeolita, lo que produciría una zeolita “tailored” con una carga externa neta positiva sobre su superficie. Este hecho permitiría remover  $\text{Cr(VI)}$  de soluciones, a la forma de  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . En este trabajo, los autores concluyen que la remoción de  $\text{CrO}_4^-$  que se observa se debe a un intercambio aniónico.

En Concepción (Chile) se han hecho estudios preliminares de retención de Cromo y de Mercurio usando zeolitas sintéticas y naturales. Se usaron zeolitas sintéticas 4A y NaX; zeolitas naturales cubanas (70% de clinoptilolita), mexicana (80% de erionita) y chilena (mezcla de mordenita y clinoptilolita). Se estudió en condiciones normalizadas la velocidad y capacidad de retención de  $\text{Cr(III)}$  y  $\text{Hg(II)}$  en las zeolitas indicadas y mediante un diseño factorial fraccional se estudió la influencia de algunos parámetros del intercambio: temperatura ( $T = 30\text{-}50^\circ\text{C}$ ), concentración ( $C$ : 200-400 ppm), tamaño de partícula ( $t_p = 0.5\text{-}1.5$  mm) y pH del medio ( $\text{pH} = 3.5\text{-}4.8$ ). Algunos de los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 4 y 5.





Al variar los parámetros del intercambio se observan fuertes cambios en la velocidad inicial y en el % de retención alcanzado después de algunas horas. Variando la capacidad relativa de retención entre 3 a 42%. El pH es la variable de más incidencia en la retención, probablemente a causa de los diferentes complejos de Cr(III) que predominan en la solución según sea el valor del pH. En el caso de utilizar zeolitas naturales la velocidad inicial de retención y la cantidad total intercambiada fue menor que en la zeolitas sintéticas, siendo la cubana la de mejor comportamiento (7).

### Bibliografía.

1. Colella, C., Natural Zeolites' 93, D. W. Ming and F.A. Mumpton (Eds.), 363 Copyright 1995, Int. Comm. Natural Zeolites, Brochport, New York 14420.
2. Cioffi, R., Collella, C. Marroccoli, M., Pansini, M., and Valenti G.L., Proc. Int. Conf. on Heavy Metals in the Environment, 2, J.G. Farmer (Ed). Edimburg (1991), 240.
3. O'Dwoyer, Th. F. and Hodnett, B.K., J. Chem. Tech. Biotechnol., 62, 30 (1995).
4. Zamzow, M.J., Eichbaum, B.R., Sandgren, K.R., and Schanks, E. D., Separation Science and Technology, 25, (13-15) 1555 (1990).
5. Dornellas de Barros, M.A.S., Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Universidad Maringá, Brasil (1996).
6. Santiago, I., Worland, V.P., Cazares-Rivera, E., and Cadena, F., 47 th. Purdue Industrial Waste Conference Proceedings (1992), 699, Lewis Publ. Inc., Michigan, U.S.A.
7. Arriagada, R., García, R. y Cid, R. Informe FONDECYT N° 195.07.71.