

Utilización de ceniza volante y catalizador FCC gastado en la recuperación de cromo (III) de los efluentes líquidos de las curtiembres

Employing fly ash and FCC catalyser waste in recovering chrome (III) from liquid effluent emitted by tanneries

Jeceny Amaya¹, Andrés Tristancho², Francisco J. Sánchez C³.

RESUMEN

El presente trabajo estudia la posibilidad de utilizar dos desechos sólidos industriales: la ceniza volante de TERMOPAIPA y el catalizador de equilibrio gastado (FCC) de ECOPETROL, en la remoción y recuperación de cromo de los efluentes líquidos de las curtiembres. La ceniza volante se sometió a dos tratamientos hidrotérmicos alcalinos para obtener estructuras zeolíticas de mejores propiedades, y el catalizador gastado se calcinó para eliminar el coque de su superficie. La caracterización de los sólidos que se obtuvieron luego de los tratamientos incluyó DRX, área BET y CEC. Se estandarizó un método colorimétrico para la determinación de cromo en solución y se implementó un diseño de experimentos del tipo superficies de respuesta para encontrar las condiciones óptimas de remoción. El adsorbente más eficiente fue la ceniza volante tratada con la mayor concentración de NaOH, y sus condiciones óptimas de remoción de cromo fueron 36°C, 58 minutos, pH de 5.9 y una relación sólido a solución de 31% p/v. En la reutilización se encontró que las dos cenizas volantes tratadas se saturan con 6 ciclos de uso, mientras que la ceniza original y el catalizador FCC se saturan en la segunda vez. La recuperación de cromo desde el adsorbente se intentó con cuatro agentes desorbentes, de los cuales el mejor fue el H₂SO₄ 0,6 M. Finalmente, las pruebas de campo realizadas demostraron que la eficiencia de la remoción disminuye por el efecto de otros contaminantes y que depende de la concentración inicial de la solución.

PALABRAS CLAVE: remoción de cromo, ceniza volante, catalizador FCC, efluentes de curtiembres, adsorción.

ABSTRACT

The present work studies the possibility of using two solid industrial wastes TERMOPAIPA'S fly ash and ECOPETROL'S FCC catalyser waste in removing and recovering chrome from tanneries' liquid effluent. Fly ash was subjected to two alkaline hydrothermal treatments for obtaining zeolytic structures having better properties; waste catalyser was calcined for eliminating surface coke. Solids were characterised following treatment including DRX, BET area and CEC. A colorimetric method was standardised for determining chrome in solution; a response surface experimental design was implemented for finding optimum removal conditions. The most efficient adsorbent was fly ash treated with increased NaOH concentration; optimum conditions for removing chrome were: 58 minutes at 36°C, 5.9 pH and 31% w/v solid removal. When reused, it was found that the two batches of treated fly ash became saturated following 6 cycles of use, whilst original ash and FCC catalyser became saturated the second time they were used. Four de-absorbent agents were used for recovering chrome from adsorbent product, H₂SO₄ 0.6 M being the best. Field trials showed that removal efficiency became reduced by the effect of other contaminants, depending on the solution's initial concentration.

KEY WORDS: chrome removal, fly ash, FCC catalyser, tannery effluent, adsorption.

Recibido: Septiembre 24 de 2004

Aceptado: Febrero 4 de 2005

Introducción

En la actualidad, tanto la disposición de residuos sólidos como la disminución del impacto ambiental producido por efluentes líquidos constituyen una de las mayores preocupaciones de las industrias, dada la gran importan-

cia que han adquirido el tema ecológico y el de desarrollo sostenible en la evaluación de la competitividad de las mismas.

El propósito de este trabajo fue utilizar dos residuos sólidos industriales de bajo costo y gran disponibilidad para

1 Ingeniera Química. Universidad Nacional de Colombia.

2 Ingeniero Químico. Universidad Nacional de Colombia.

3 Ingeniero Químico M. Sc, Dr. Sc., Profesor Asociado, Departamento de Ingeniería Química Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, fjsanchezc@unal.edu.co

dar solución al problema generado por un tercer residuo: se emplearon la ceniza volante proveniente de la combustión del carbón en las termoeléctricas y el catalizador gastado del proceso de craqueo en lecho fluido (FCC) de las refinерías para remover y recuperar el cromo presente en las aguas residuales de las curtiembres.

La ceniza volante es un polvo muy fino de carácter silicoaluminoso que tiene propiedades puzolánicas y está compuesto por partículas esféricas y huecas. Actualmente se producen cerca de dos millones de toneladas en Colombia que se disponen en su mayoría como relleno en la formulación de cementos. Sin embargo, algunos estudios han demostrado que la ceniza volante posee ciertas características especiales que le permiten ser empleada en otro tipo de aplicaciones.

Por ejemplo, Gil E. y Saldarriaga C.^[9] realizaron ensayos de adsorción de cromo con ceniza volante sin tratar y tratada hidrotérmicamente, obteniendo una mayor disminución de cromo en el efluente por medio de la ceniza tratada. Peña, M. y otros^[15] emplearon también cenizas volantes colombianas para la remoción de fosfatos de soluciones acuosas, encontrando un alto rendimiento para valores de pH diferentes del intervalo 6 a 8. Díaz J. y Suárez, D.^[6] realizaron estudios para la obtención de carbón activado a partir de cenizas volantes con alto contenido de carbón y de inquemados, y lo probaron en la desulfurización de gases, obteniendo buenos resultados para ceniza sin tratamiento, pero mejores para la ceniza sometida a la activación con CO₂ y KOH. Bayat B.^[5] analizó la influencia de cuatro parámetros (tiempo de contacto, pH, concentración inicial y calidad de la ceniza) en el desempeño como adsorbentes de cromo (VI) y cadmio (II) de dos cenizas volantes de Turquía. Y Xuan X. et al.^[19] reportan resultados exitosos en la utilización de la ceniza volante como soporte en la preparación de catalizadores para la reducción catalítica selectiva de NO (óxido nitroso) con elementos activos de hierro, cobre, níquel y vanadio.

Con respecto al catalizador FCC, que básicamente es un material sólido muy poroso, conformado por una matriz inerte, un componente activo y una serie de ingredientes funcionales, y que se encuentra en forma de partículas entre 20 y 150 m, los antecedentes en el área de la investigación son casi nulos, y hasta ahora las 12.350 toneladas que son producidas aproximadamente al año en Colombia sólo han sido empleadas también como material de relleno en la industria cementera. Ávila, C. y Saavedra, N.^[4] realizaron un estudio de factibilidad para la esterificación de ácido acético y etanol utilizando FCC gastado, y concluyeron que es bastante eficiente, sobre todo cuando se impregna con sustancias que aumentan su acidez.

Ahora bien, el problema con el cromo es que está siendo arrojado en grandes cantidades como residuo a los desagües, ya que en un proceso de curtición al cromo normal casi el 20% del curtiente aplicado permanece intacto,

y como el volumen de agua que demanda dicho proceso es enorme, las descargas no son sólo abrumadoras sino que transportan una carga contaminante muy alta, que puede llegar a tener efectos nocivos para la salud y el ecosistema, pues el cromo es un metal pesado peligroso. A pesar de que la legislación colombiana está tomando estrictas medidas para dar solución a esto, la mayoría de las técnicas de remoción de cromo que se han tratado de implementar han fracasado, ya que presentan varios inconvenientes como alto costo, difícil ejecución y poca disponibilidad de los materiales necesarios.

En esta área se han hecho varias propuestas, entre las cuales se incluyen diferentes procedimientos químicos, físicos y biológicos como la precipitación, el intercambio iónico, la adsorción, y algunos procesos electrolíticos. Los procesos de adsorción han sido los más estudiados y por lo tanto existe un gran número de trabajos reportados. Uno de ellos es el de Gil E.^[8], quien utilizó para la remoción de cromo de los efluentes de las curtiembres diferentes tipos de mallas moleculares: alúmina sintética, zeolita A, zeolita Y y ceniza volante, y concluyó que la más eficiente era esta última. Leal J. y Rivera D.^[13] probaron también varios adsorbentes como bentonita, feldespato, caolín, roca fosfórica y escoria para remover cromo y zinc de aguas residuales de recubrimientos metálicos, y llegaron a la conclusión de que la bentonita presentaba una mejor capacidad de remoción de los metales en estudio. Esto lo profundizaron Echavarría y colaboradores^[7] al utilizar para la remoción de cromo (III), bentonita químicamente tratada y sin tratar, obteniendo los mejores resultados para la bentonita natural a un pH de 7,5 y una temperatura de 40°C. Pianeta M. y Saavedra J.^[16] llevaron a cabo ensayos por lotes de adsorción de cromo, níquel y zinc sobre vermiculita; el pH óptimo que obtuvieron para cromo fue de 5, también realizaron ensayos de desorción regenerando el adsorbente con NaCl al 10% y reutilizándolo.

La diferencia principal entre la mayoría de estudios de adsorción de cromo es el tipo de adsorbente utilizado; entre los más comunes se encuentran el carbón mineral, el carbón activado y residuos sólidos de otras industrias. Así, Gupta V. et al.^[10] encontraron que el residuo de la industria del aluminio, denominado lodo rojo, sirve para adsorber plomo y cromo, y evaluaron la influencia del pH, el tamaño de partícula y la cantidad de adsorbente, además estudiaron la posibilidad de regeneración del adsorbente en medio ácido. Los trabajos con carbón activado concluyen en general que los microporos y los mesoporos favorecen la adsorción del cromo; sin embargo, la desorción sólo se favorece con los mesoporos. Por ejemplo, Hu Z. y otros^[11] lograron recientemente recuperar el 97% del cromo adsorbido en un carbón mesoporoso, y sólo el 54% en un carbón microporoso; además demostraron que el pH que más favorece la adsorción con este tipo de materiales está en alrededor de 3.

Por su parte, Aggarwal D. y colaboradores^[1] compararon el desempeño del carbón granulado y el carbón fibroso, obteniendo mejores resultados de remoción de cromo (III) para los granulados por tener mayor cantidad de mesoporos. Y Muthukumaran N. *et al.*^[14] encontraron que el carbón activado químicamente a partir de cáscara de coco removía cromo (III) hasta en un 98%.

Finalmente, con relación al intercambio iónico, existen trabajos como el de Kocaoba S. y Akcin G.^[12] quienes probaron en una serie de experimentos tres resinas de intercambio; y el de Rengaraj S. y colaboradores,^[17] quienes encontraron que la capacidad de remoción de cromo de ciertas resinas catiónicas podía llegar hasta el 95% bajo las condiciones óptimas.

Materiales y métodos

La ceniza volante empleada se recolectó en el precipitador electrostático de TERMOPAIPA IV, y el catalizador de equilibrio (FCC) se obtuvo en la unidad de ruptura catalítica Exxon Modelo IV del Complejo Industrial de Barrancabermeja (CIB), de ECOPETROL.

Para la preparación de soluciones sintéticas de cromo (III) se utilizó la sal curtiende de nombre comercial Curticrom, de la empresa Pigmentos S.A. Y las soluciones reales de cromo fueron suministradas por dos curtiembres de la región de San Benito en Bogotá: Comercializadora Bohórquez y Curtiembres El Príncipe.

La ceniza volante se sometió a dos tratamientos hidrotérmicos alcalinos, que diferían en la concentración de NaOH empleada. En el primer tratamiento se utilizó 3,5 M y en el segundo 2 M, la temperatura fue de 85°C, el tiempo de tratamiento 24 horas y la relación de ceniza a solución 10% p/v. El objetivo de este tratamiento era obtener materiales zeolíticos de mejores propiedades que favorecieran la remoción de cromo.

El catalizador FCC gastado se calcinó con el fin de remover el coque de su superficie, la rampa que se utilizó para esto fue la siguiente: se calentó hasta 200°C a una velocidad de 5°C/min; al alcanzar esta temperatura se mantuvo por 1 hora; se continuó con la misma velocidad hasta 400°C, en donde se dejó por 2 horas; y finalmente, se llevó hasta 600°C, temperatura en la que permaneció por 4 horas.

Después de los tratamientos previos efectuados a cada uno de los materiales sólidos, se obtuvieron en total cuatro tipos de adsorbentes:

- Ceniza volante original sin tratar (CV0)
- Ceniza volante sometida al primer tratamiento (CV1)
- Ceniza volante sometida al segundo tratamiento (CV2)
- Catalizador FCC sometido a calcinación (FCC)

Dichos adsorbentes se caracterizaron mediante diversas técnicas que permitieron observar sus propiedades más importantes.

Lo primero que se realizó fue la determinación de la densidad de empaque para cada uno de los sólidos y su tamaño de partícula, utilizando tamices estándar Tyler números 140, 170, 200, 230, 270, 350 y 400.

Se determinó también la capacidad de intercambio catiónico (CEC), mediante el método del acetato de amonio^[18]:

se dejó 1 gramo de cada uno de los sólidos en contacto con 30 ml de una solución 2 M de acetato de amonio durante 72 horas cambiando la solución por una fresca a las 12 horas, manteniendo la agitación constante y temperatura ambiente. Luego se lavaron varias veces los sólidos y se dejaron secando a 60°C durante 12 horas. Después se pesaron entre 0,2 y 0,3 gramos del material seco, se le agregaron 2 ml de solución de NaOH 10 M, y el amoniaco liberado se arrastró con un flujo de vapor de agua hasta una solución de ácido bórico al 4% en peso, que se tituló finalmente por retroceso con HCl 0,01 M.

La medida del área superficial para la ceniza tratada se llevó a cabo en un sortómetro marca Micromeritics Gemini 2375, con una presión de 751 mmHg y con una temperatura de desgasificación de 200°C.

Finalmente, para estudiar los cambios en la cristalinidad de la ceniza volante sin tratar y la tratada, se efectuaron análisis de difracción de rayos X. Esta medición fue realizada por el Laboratorio de Suelos del Instituto Geográfico Agustín Codazzi (IGAC), en donde se empleó un difractor de rayos X marca Philips, con una radiación de cobre a 40 kV y 30 mA y un barrido de 2° por minuto.

Método colorimétrico para cromo

En la estandarización del método colorimétrico para la determinación de cromo en solución se tuvieron en cuenta las normas APHA 3500 Cr-D y ASTM D1687-84^[2,3]. Este método puede detectar únicamente cromo hexavalente; por lo tanto, si se quiere medir cromo total o cromo en estados bivalente y trivalente es necesario oxidarlo, para lo cual generalmente se emplea un agente oxidante fuerte como el permanganato de potasio. La determinación se lleva a cabo midiendo la intensidad del color de la solución que se forma al reaccionar el cromo presente con difenilcarbazida en medio ácido; dicha intensidad depende de la concentración del cromo hexavalente^[1,2].

El primer paso en la estandarización fue la elaboración de la curva de calibración, utilizando como patrón dicromato de potasio (cromo VI) y tomando muestras con un contenido de cromo de 10 a 100 µg. A cada una de las muestras se les ajusta el pH en $1 \pm 0,3$ unidades, luego se les desarrolla el color con una solución de difenilcarbazida y después se mide la absorbancia en un colorímetro UV a una longitud de onda de 540 nm. El espectrofotómetro ultravioleta empleado fue del tipo de arreglo de diodos marca Hewlett Packard modelo 8452A, y la curva de calibración obtenida se aprecia en la figura 1.

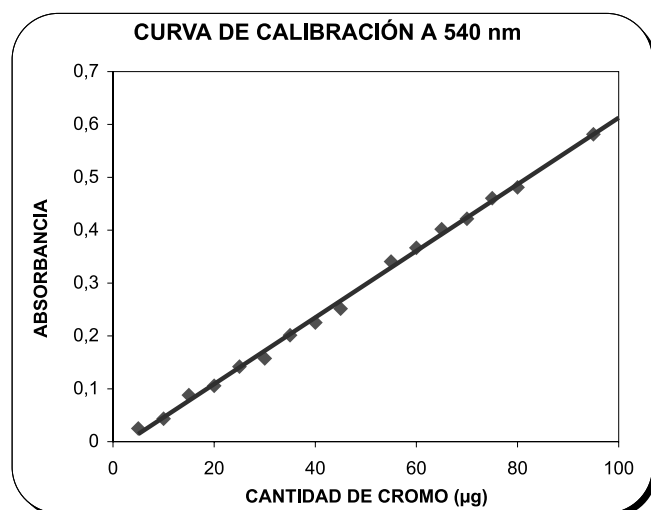


Figura 1. Curva de calibración. Método colorimétrico de determinación de cromo.

Para determinar la concentración de las soluciones de cromo (III), se lleva a cabo el siguiente procedimiento:

Se toman alícuotas de 1 mL que contengan entre 1 y 100 µg de cromo total, a la alícuota se le agrega indicador naranja de metilo y H_2SO_4 1+1 hasta que cambie de color, y se adicionan 20 gotas de ácido. Se lleva a un volumen de más o menos 40 mL, se le añaden unos trozos de plato poroso y se calienta hasta ebullición, cuando este es constante se agrega $KMnO_4$ de concentración 4 g/l gota a gota hasta que el color violeta permanezca estable. Se continúa la ebullición por 2 minutos más y luego se añaden lentamente 2 gotas de NaN_3 (0,05 g/l) hasta que el color desaparezca. Cuando las muestras están frías, se les adicionan 3 gotas de H_3PO_4 al 85 % y 2 ml de H_2SO_4 0,2 N para ajustar el pH ácido necesario en el desarrollo del color, y luego se agregan 2 ml de la solución de difenilcarbazida. Después se procede a realizar la medida en el colorímetro.

Parte experimental

Con el fin de estudiar la influencia de la cantidad de adsorbente, la temperatura, el pH y el tiempo en el proceso de remoción de cromo por adsorción, y encontrar las condiciones óptimas que lo favorecen, se llevó a cabo una serie de ensayos establecidos de acuerdo a un diseño de experimentos de superficies de respuesta.

La región de exploración que se escogió para hacer el diseño incluye tres niveles para cada una de las cuatro variables, así:

- Cantidad de adsorbente (% p/v): 20, 30, 40
- Temperatura (°C): 25, 45, 65
- pH: 4, 6, 8
- Tiempo (minutos): 20, 70, 120

Con estos valores se realizaron en total 20 ensayos para cada adsorbente. Para la ejecución de los mismos se empleó un baño de agua con control de temperatura y un motor de 4 agitadores. El volumen de solución de cromo sintética utilizada se mantuvo constante en todos los casos en un valor de 50 ml, con una concentración inicial, también constante, de 1950 ppm, y la velocidad de agitación fue de 360 rpm.

Resultados y discusión

Tratamiento y caracterización de los sólidos

Los resultados del análisis acumulativo por tamizado (Figura 2) sugieren que de los cuatro sólidos el más fino es la ceniza volante sin tratar, pues es la única en la que más del 90% pasa malla 200 (0,074 mm), lo que indica que al realizar el tratamiento hidrotérmico, el tamaño de partícula aumenta debido principalmente al hecho de que la transformación química que ocurre conlleva a una disolución de las formas cristalinas originales y a un posterior reordenamiento en otras formas cristalinas de mayor tamaño.

Esto se evidencia al observar que la ceniza volante que estuvo sometida al primer tratamiento, es decir, a una concentración más alta de NaOH (CV1), aumentó más de tamaño que la que se trató a una menor concentración. En cuanto al FCC se puede notar que es el sólido de mayor tamaño, pues apenas el 68% pasa a través de la malla 200.

Todo lo anterior se comprueba al calcular el diámetro medio de masa para cada sólido y al observar su densidad de empaque:

Tabla 1. Diámetro y densidad de empaque.

Adsorbente	Diámetro medio (mm)	Densidad de empaque (g/mL)
CV0	0,036	0,741
CV1	0,048	0,620
CV2	0,041	0,633
FCC	0,060	1,106

Con los resultados de la determinación de CEC (Tabla 2), se puede ver claramente que una de las principales modificaciones que ocurren sobre la ceniza volante original al someterla a un tratamiento hidrotérmico, es el aumento en la cantidad de iones intercambiables, y se observa que esta propiedad mejora al incrementar la concentración de NaOH.

Tabla 2. CEC de cada uno de los sólidos.

Adsorbente	CEC (meq/100 g)
CV0	18,35
CV1	133,43
CV2	110,59
FCC	84,98

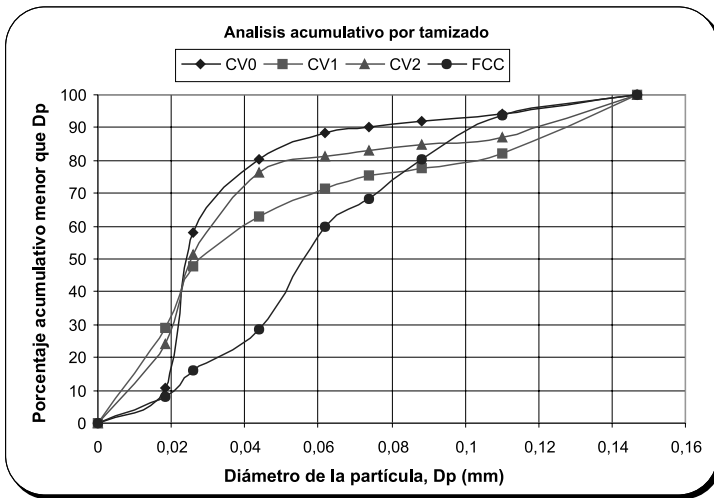


Figura 2. Distribución de tamaño de partícula para cada uno de los sólidos

En cuanto al área superficial (Tabla 3) de la ceniza volante sin tratar (CV0) se tienen valores reportados en estudios previos que son bastante bajos, pues está alrededor de los 10 m²/g; mientras que el área de la ceniza volante tratada CV1 determinada en el presente trabajo tuvo un valor relativamente alto de 258,56 m²/g, valor con el que se hace evidente que el tratamiento al que se sometió la ceniza original contribuyó en el mejoramiento de sus propiedades superficiales, posiblemente por el hecho de que realmente se obtuvieron materiales de tipo zeolítico.

Por otro lado, de acuerdo a la distribución del tamaño de poro que se obtuvo, se puede decir que la ceniza

Tabla 3. Área superficial de cada uno de los sólidos.

Adsorbente	Área (m ² /g)
CV0	10
CV1	258
CV2	120
FCC	210

volante tiene una estructura del tipo mesoporosa, pues la mayoría de los poros se encuentran en el intervalo de 137 a 93,4 Å, con un diámetro promedio de 106,6 Å (10,66 nm).

Los resultados del análisis de difracción de rayos X para el caso de la ceniza volante original (CV0) (figura 3) permiten observar las tres fases mayoritarias que la constituyen: cuarzo (Q, SiO₂), mulita (M, Al₆Si₂O₃) y hematita (H, Fe₂O₃). Y los difractogramas de las cenizas volantes que se obtuvieron después de los dos tratamientos: CV1 y CV2 (figuras 4 y 5), presentan un comportamiento similar entre sí, y advierten el hecho de que hubo cambio de fase, pues en ambas tuvo lugar la formación de dos nuevas formas cristalinas: la zeolita P (P, K₂Na₄Al₆Si₁₀O₃₂·12H₂O) y la hidroxisodalita (HS, Na₈Al₆Si₆O₂₄(OH)₂).

Se puede ver también que la ceniza sometida a la concentración de NaOH más alta muestra una mayor formación de zeolita P y una mayor intensidad relativa de hidroxisodalita, lo que se explica al considerar que una elevada concentración de iones OH⁻ favorece la disolución del silicio y el aluminio presentes originalmente, y

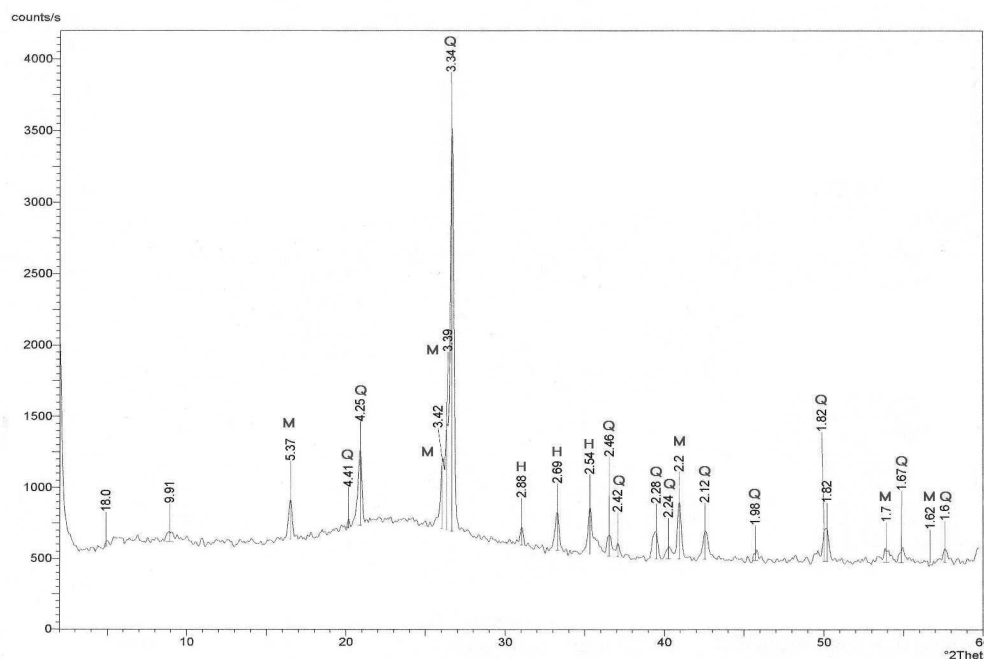


Figura 3. Difractograma de Rayos X para CV0

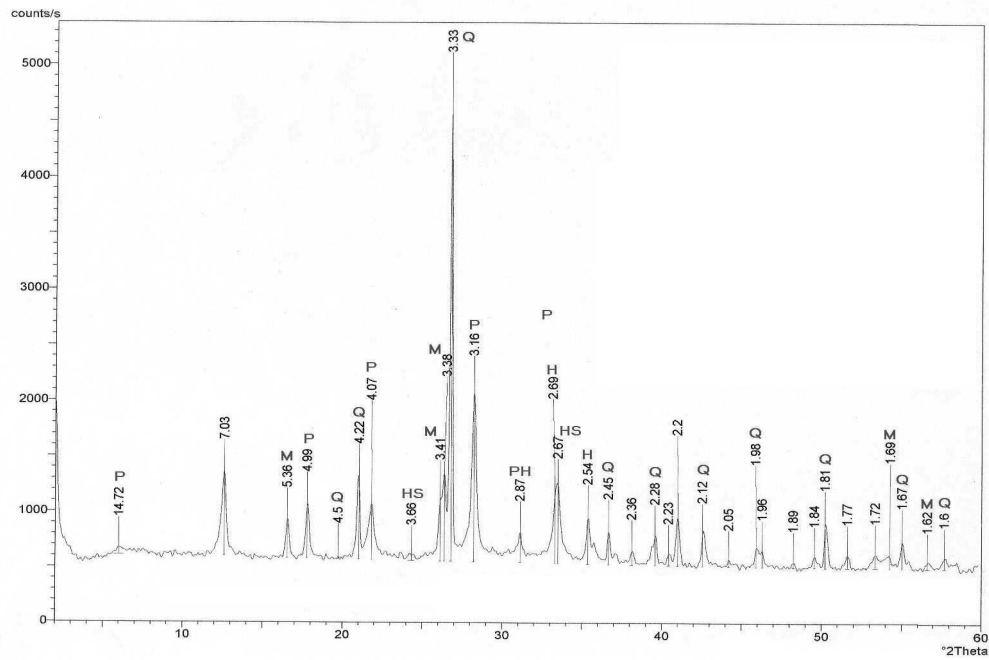


Figura 4. Difractograma de Rayos X para CV1

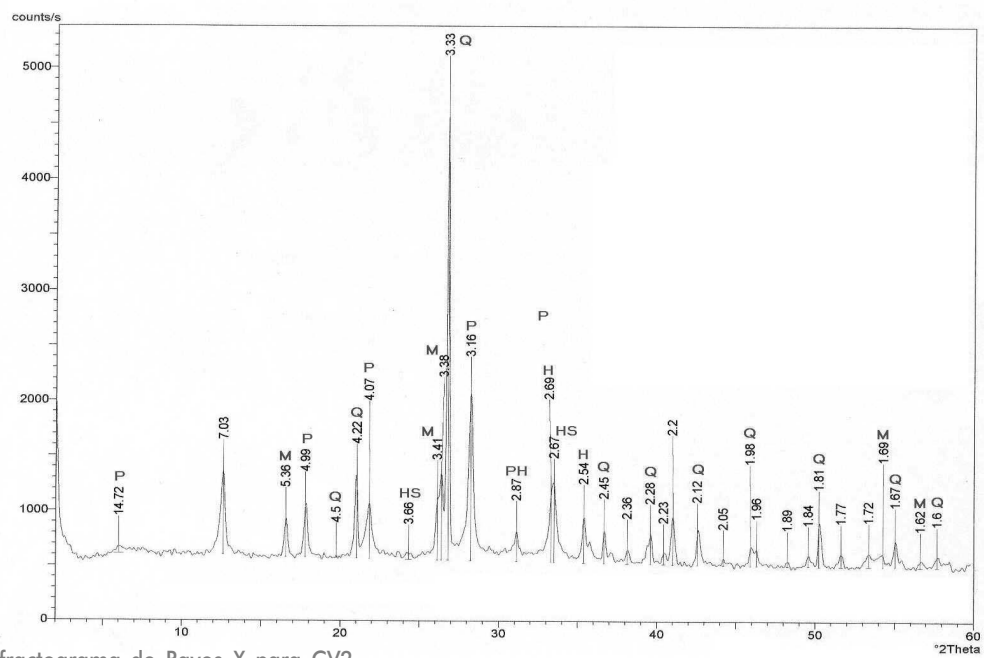


Figura 5. Difractograma de Rayos X para CV2

además la presencia de iones Na^+ contribuye a su recristalización.

Remoción del cromo

Los porcentajes de remoción de cromo obtenidos en la mayoría de los ensayos del diseño de experimentos se encuentran por encima del 70 %, lo que sugiere que todos los sólidos empleados resultaron ser buenos adsorbentes del cromo, siendo el más eficiente CV1, el cual permitió en todos los casos remociones casi completas.

Una primera revisión de estos resultados permite deducir que los tratamientos previos realizados a la ceniza volan-

te definitivamente mejoran su desempeño como adsorbente de cromo; en este sentido, se observa que el primer tratamiento contribuye más a este mejoramiento, al aumentar tanto el área superficial como la capacidad de intercambio catiónico, según se observó antes.

Para analizar la influencia de las variables estudiadas sobre el proceso debe tenerse en cuenta que la remoción de cromo sobre los materiales sólidos se da gracias a la presencia simultánea de tres fenómenos: adsorción, intercambio iónico y precipitación, lo que se debe no sólo a la naturaleza química del cromo, sino también a la na-

turaliza física y química de cada uno de los adsorbentes empleados.

Es por esto que al estudiar el efecto del pH se hace notorio el hecho de que a mayores valores de este se obtienen mejores resultados, puesto que hay menor cantidad de iones H^+ compitiendo por los sitios activos, y porque modifica el diámetro de la molécula solvatada, haciéndola más accesible a los sitios disponibles para la adsorción.

Al trabajar con un pH de 8 se incrementa la remoción, pues el fenómeno predominante es la precipitación, cuando se tiene un valor de pH medio como 6 (ensayos 17, 18, 19, 20) en todos los sólidos se tiene una remoción casi completa que se debe únicamente a los fenómenos de adsorción e intercambio iónico, y cuando el pH es de 4 se presentan los más bajos porcentajes de remoción.

Al observar el efecto de la cantidad de adsorbente se hace evidente que para unas mismas condiciones el incremento de su relación con respecto a la solución, favorece indiscutiblemente la captación del soluto en todos los casos, pero no de forma proporcional. Por su parte, el aumento en el tiempo de contacto mejora también la eficiencia de la remoción, obteniéndose para cada uno de los sólidos un mayor porcentaje cuando se opera durante 120 minutos que cuando se opera durante sólo 20 minutos.

Finalmente, si se estudia la influencia de la temperatura, se puede decir que en todos los ensayos a temperatura alta se remueve una cantidad de cromo mucho más alta respecto a los otros ensayos, lo que se puede explicar ya que al aumentar la temperatura se incrementa la movilidad y difusión de los iones, y por lo tanto, se favorece la transferencia de masa y la adsorción.

Se puede decir entonces que posiblemente el fenómeno predominante en los sólidos CV0 y FCC es la adsorción, mientras que en las cenizas tratadas CV1 y CV2 predomina el intercambio catiónico, porque son materiales zeolíticos que tienen iones Na^+ dispuestos a ser intercambiados por otro tipo de catión, que en este caso sería el cromo.

Con el fin de hallar los valores óptimos de cada una de las variables estudiadas, se empleó el *software* SAS, en el que se graficaron las superficies de respuesta para cada adsorbente y se obtuvieron las condiciones óptimas presentadas en la Tabla 4.

Isotermas de adsorción del cromo

Con el fin de refinar el análisis de los resultados obtenidos en los ensayos de remoción, se determinaron las isotermas de adsorción de cromo para cada adsorbente

Tabla 4. Condiciones óptimas para la remoción.

Adsorbente	Cantidad (%p/v)	T (°C)	Tiempo (min)	pH
CV0	35	42	70	6,4
CV1	31	36	58	5,9
CV2	34	47	74	6,3
FCC	36	49	80	6,5

(figuras 6, 7, 8 y 9), y se observó que en general son del tipo I, es decir, favorables para la captación del soluto y medianamente favorables para la desorción.

El comportamiento de los adsorbentes CV0 y CV2 es muy similar en el equilibrio, mientras que para CV1 se observa un cambio significativo en la distribución del soluto, pues con este último fue posible lograr una mayor remoción del metal para concentraciones iniciales iguales.

Caso inverso ocurre al observar la isoterma del FCC, en donde la concentración de equilibrio es bastante alta en el licor residual y presenta un comportamiento casi lineal.

Para analizar a fondo las anteriores isotermas se linealizaron según los modelos de Langmuir y Freundlich, y los coeficientes de correlación obtenidos en cada linealización permitieron apreciar que en todos los casos se presenta un buen ajuste, es decir, que los resultados experimentales se acercan bastante a los modelos teóricos. La correlación más baja se presenta para CV2, tanto en el caso de Langmuir como en el de Freundlich, pues los valores de R^2 son respectivamente 0,9701 y 0,9601. Comparando estos dos modelos, se observa que en general el de mejor ajuste para todos los adsorbentes es el de Langmuir.

Reutilización y regeneración

Para estudiar el número de ciclos en los que se podía reutilizar cada adsorbente sin regeneración a las condiciones óptimas, se puso en contacto el sólido con 50 mL de solución de cromo de concentración 2550 ppm hasta que se alcanzó el equilibrio, luego se separó por centrifugación y filtración, y se volvió a poner en contacto con una solución del mismo volumen y concentración varias veces, hasta que la concentración de cromo no cambió, es decir hasta que el sólido se saturó.

En los ensayos de reutilización se observó que los sólidos CV0 y FCC ya estaban saturados al final de la tercera utilización, mientras que en el caso de CV1 y CV2 sólo a partir de la cuarta utilización comienza a darse una disminución progresiva en el porcentaje de remoción, llegando a su saturación aproximadamente al sexto ciclo, lo que verifica las ventajas que tiene el tratamiento hidrotérmico.

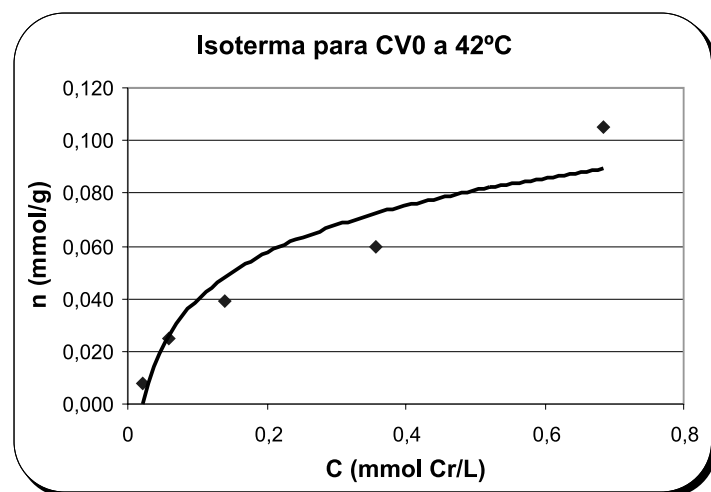


Figura 6. Isoterma de adsorción de CV0

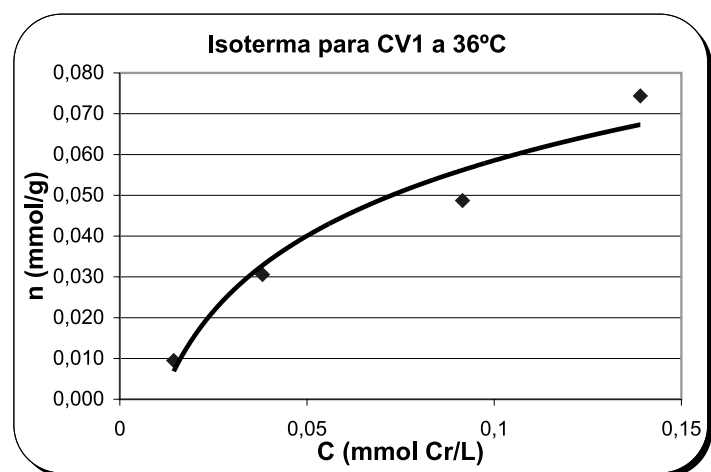


Figura 7. Isoterma de adsorción de CV1

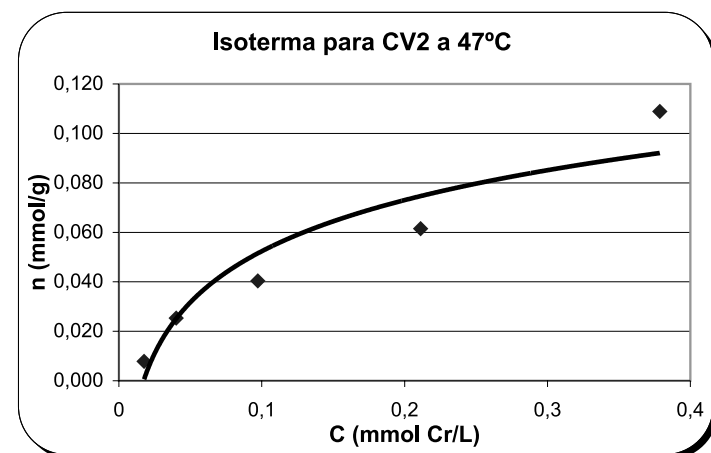


Figura 8. Isoterma de adsorción de CV2

Al calcular la capacidad máxima de adsorción teórica con base en la linealización de Langmuir, se observa que está cercana a la experimental calculada con base en los resultados de los ensayos de reutilización, según se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Capacidad máxima de adsorción.

Adsorbente	Capacidad máxima teórica (mg Cr/g sólido)	Capacidad máxima experimental (mg Cr/g sólido)
CV0	10,26	12,53
CV1	47,20	34,80
CV2	41,46	34,03
FCC	8,72	12,32

Recuperación del cromo

Para estudiar la forma de recuperar el cromo desde el material adsorbente se ensayaron 4 métodos diferentes de recuperación en los que la modificación era el tipo de agente desorbente. Los agentes desorbentes que se utilizaron fueron H_2SO_4 2,5 M, H_2SO_4 0,6 M, solución de NaCl al 10% p y Na_2SO_4 al 10% p. Se pesaron 10 g de cada adsorbente con un contenido conocido de cromo y se pusieron en contacto con 80 mL de agente desorbente, sin realizar ajustes de pH, a una temperatura de 25°C, una agitación constante de 360 rpm y durante un tiempo de 2 horas.

En estos ensayos de recuperación los mayores contenidos de cromo desorbido se obtuvieron utilizando el ácido sulfúrico de concentración 0,6 M; el ácido concentrado también removió el cromo en un porcentaje alto, y aunque los demás agentes también recuperaron cierta cantidad, es posible ver que el medio ácido definitivamente favorece este proceso, por la gran influencia que tiene el pH sobre el diámetro de la molécula solvatada. Además, el hecho de que sea ácido sulfúrico podría ser ventajoso, pues el cromo se recupera como sulfato, el cual es el agente de curtición y puede recircularse fácilmente al proceso de curtición al cromo normal.

El catalizador FCC fue el que más cromo desorbió en todos los casos, lo que indica que el fenómeno predominante para este sólido durante la captación del soluto es la adsorción, cuyo carácter reversible facilita la desorción. Para los otros sólidos, el fenómeno de intercambio iónico que se presenta dificulta en cierto grado que el metal pueda volver a salir a la solución; esto se evidencia más en las cenizas tratadas que en la ceniza original.

Pruebas de campo

Luego de obtener las condiciones óptimas para la adsorción y recuperación de cromo se implementaron pruebas de campo en soluciones reales cuya concentración inicial se determinó por colorimetría, con el fin de establecer la interferencia que causa la presencia de otro tipo de contaminantes en los efluentes de la industria de curtiembres y ver la aplicabilidad del método desarrollado en el laboratorio. Se denominan pruebas de campo porque se emplearon efluentes de curtiembres en operación en los cuales el cromo se presenta en sus condiciones habituales que no se modificaron durante las determinaciones en el laboratorio.

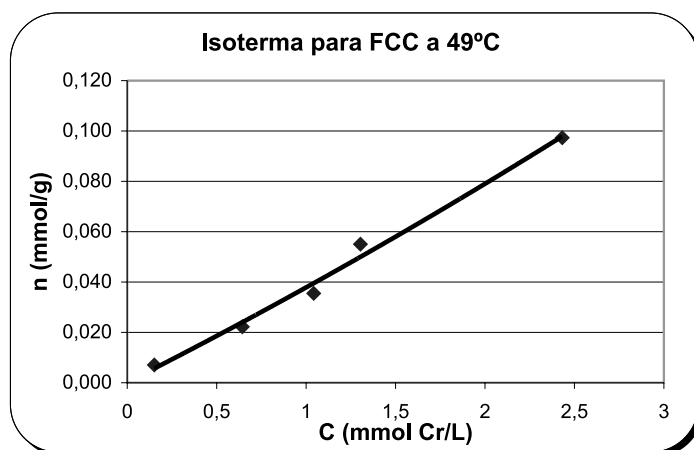


Figura 9. Isoterma de adsorción de FCC

Los resultados obtenidos con soluciones reales sugieren que la cinética de adsorción está influenciada en gran medida por la concentración inicial de la solución y que, además, otros materiales residuales presentes en estos efluentes afectan el grado de remoción. Sin embargo, en la mayoría de los casos los porcentajes de remoción se mantuvieron por encima del 90%, demostrando la eficacia de los adsorbentes empleados.

Conclusiones

La remoción y recuperación de cromo de aguas residuales de las curtiembres es posible utilizando ceniza volante original, ceniza volante tratada y catalizador gastado del proceso FCC, por lo que el presente estudio constituye una opción bastante interesante a nivel tecnológico para dar solución a la disposición de estos residuos.

Aunque los dos tratamientos de la ceniza volante con NaOH permitieron obtener materiales de tipo zeolítico, de acuerdo al análisis de difracción de rayos X, fue el primer tratamiento (en el que se utilizó una concentración mayor de soda (3,5 M)) el que más favoreció la formación de este tipo de materiales y, por lo tanto, el que más contribuyó al mejoramiento de propiedades tales como el área superficial y la capacidad de intercambio catiónico.

Los métodos de caracterización de los materiales sólidos empleados permitieron evaluar de forma precisa cuál era el más favorable para la remoción de cromo. El de mayor área superficial fue CV1 (258,56 m²/g), el de mejor capacidad de intercambio catiónico fue también CV1 (133,43 meq/100 g).

El material adsorbente que mayor porcentaje de remoción de cromo presentó fue la ceniza volante del primer tratamiento (99,68%), lo que se explica al observar sus extraordinarias propiedades; sin embargo, el gran consumo energético que se requiere en su tratamiento hace pensar que a nivel práctico es mucho más apropiado uti-

lizar la ceniza en su forma original, aunque deba usarse en mayor cantidad y por un mayor tiempo.

El comportamiento de los resultados experimentales de adsorción para soluciones sintéticas de cromo pudo interpretarse adecuadamente con los modelos de Langmuir y Freundlich, siendo el primero de estos el de mejor ajuste. Las isotermas obtenidas se muestran del tipo favorable para la captación del soluto, presentando problemas en la desorción, como se observó experimentalmente, donde el porcentaje de remoción fue de aproximadamente 99% para todos los sólidos, pero el de desorción varió entre 21 y 90%, siendo mayor para los sólidos CV0 y FCC.

Además, es uno de los primeros estudios que se realizan sobre el catalizador FCC de ECOPEPETROL y la ceniza volante de Termopaipa a nivel nacional, que son materiales residuales industriales, y por lo tanto, abre las puertas y marca la pauta para una serie de futuros proyectos relacionados con el tema.

Agradecimientos

Los autores agradecen al químico Carlos Alexander Trujillo, director del Centro de Catálisis Heterogénea del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia; al ingeniero José Uriel Camacho, de la unidad de craqueo UOP1 de la refinería de ECOPEPETROL en el Complejo Industrial de Barrancabermeja; al doctor Uriel Navarro Uribe, de la División de Investigación del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) en Bucaramanga. También al ingeniero Rafael Cabra, jefe de planta de la Unidad IV de la Termoeléctrica de Paipa (Termopaipa IV), y a los Señores Reinel López, Antonio Leguizamón, Jacobo Pinzón, Reinel Bohórquez y Alonso Barbosa, integrantes de algunas curtiembres en San Benito, Bogotá. Y por último, a la Universidad Nacional de Colombia y al Departamento de Ingeniería Química.

Bibliografía

- [1] Aggarwal, D.; Goyal, M. y Bansal, R.C., Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solutions. *Carbon*, Vol. 37, No 17, pp. 1989-1997, 1999.
- [2] Apha 3500 - Cr D., "Método normalizado para la determinación colorimétrica de cromo en aguas".
- [3] ASTM D1687- 84, "Standard Test Methods for Determination of Chromium in Water".
- [4] Ávila, C. y Saavedra, N., "Factibilidad del empleo del catalizador FCC en una reacción de esterificación", proyecto de grado en ingeniería química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2003.
- [5] Bayat, B., "Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes II. The case of chromium (VI) and cadmium (II)", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B95, pp. 275-290. 2002.

[6] Díaz, J. y Suárez, D., "Las cenizas volantes de carboeléctricas y su aplicación en la desulfurización de gases", Laboratorio de Combustibles, Departamento de Química, Universidad Nacional, Bogotá, 1999.

[7] Echavarría, A.; Moreno, M.; Ramírez, C.; Tamayo, C. y Saldarriaga, C., "Uso de bentonita en aguas residuales de curtiembres para la remoción de Cr(III)", *Revista Colombiana de Química*, Vol. 27, No 1. 1998.

[8] Gil Pavas, E., "Remoción de cromo utilizando mallas moleculares", tesis de maestría en ingeniería química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1997.

[9] Gil Pavas, E. y Saldarriaga, C., Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres utilizando ceniza volante, *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, Vol. 10, No 16, pp. 25-29, 1998.

[10] Gupta, V.; Gupta, M. y Sharma, S., "Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud an aluminium industry waste", *Water Research*, Vol. 35, No 5, pp. 1125-1134, 2001.

[11] Hu, Z.; Lei, L.; Li, Y. y Ni, Y., "Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution", *Separation and Purification Technology*, Vol. 31, No 1, pp. 13-18, 2003.

[12] Kocaoba, S. y Akcin, G., "Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2",

Talanta, Vol. 57, No 1, pp. 23-30, 2002.

[13] Leal, J. y Rivera, D., "Remoción por adsorción de cromo y zinc en aguas residuales industriales de recubrimientos metálicos", Proyecto de grado en ingeniería química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1997.

[14] Muthukumar, K.; Balasubramanian, N. y Ramakrishna, T.V., "Removal and recovery of chromium from plating waste using chemically activated carbon", *Metal Finishing*, Vol. 93, No 11, pp. 46-63, 1995.


[15] Peña, M.; Haraguchi, K. y Yamada, K., Estudio de utilización de cenizas volantes colombianas para una efectiva remoción de fosfatos en soluciones acuosas", *Ingeominas*, Bogotá, 1995.

[16] Pianeta, O. y Saavedra, J., "Estudios de adsorción de cromo, níquel y zinc en solución sobre vermiculita", Proyecto de grado en ingeniería química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2001.

[17] Rengaraj, S.; Yeon, K. y Moon, S.h., "Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 87, Nos 1-3, pp. 273-287. 2001.

[18] Sánchez, Francisco J., "Prácticas con Zeolitas", Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2003.

[19] Xuan, X.; Yue, C.; Li, S. y Yao, Q., "Selective catalytic reduction of NO by ammonia with fly ash catalyst", *Fuel*, Vol. 82, No 5, pp. 575-579, 2003.



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA
SEDE BOGOTÁ
FACULTAD DE INGENIERÍA

Boletín Informativo de la Facultad de Ingeniería

Ingeniería al día

Año 3 - No 13 primer semestre de 2005

BOLETÍN INFORMATIVO DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA

La Facultad de Ingeniería publica trimestralmente su boletín **INGENIERÍA AL DÍA** en el que se dan a conocer diversos avances de la Ingeniería, noticias de interés general, novedades en la facultad y muchos más temas.

www.ing.unal.edu.co/boletin/index.html