



Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia

ISSN: 0254-0770

revistatecnica@gmail.com

Universidad del Zulia
Venezuela

Andrés Márquez; Fernando Millán; José G. Prato; Carlos La Cruz
Cr(VI) ions adsorption on calcined adsorbent substrates
with surface of variable charge chemically modified

Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad
del Zulia, vol. 43, no. 2, 2020, May-, pp. 72-81
Universidad del Zulia
Venezuela

Available in: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=605763737004>

- How to cite
- Complete issue
- More information about this article
- Journal's webpage in redalyc.org

UDEM  redalyc.org

Scientific Information System Redalyc
Network of Scientific Journals from Latin America and the Caribbean, Spain and
Portugal

Project academic non-profit, developed under the open access initiative



REVISTA TÉCNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA

Una Revista Internacional Arbitrada
que está indizada en las publicaciones
de referencia y comentarios:

- SCOPUS
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Current Mathematical Publications
- MathSci
- Revenct
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

UNIVERSIDAD DEL ZULIA



Cr(VI) ions adsorption on calcined adsorbent substrates with surface of variable charge chemically modified

Andrés Márquez¹ , Fernando Millán^{1} , José G. Prato^{2,3*} , Carlos La Cruz¹ *

¹Instituto Universitario Politécnico Santiago Mariño IUPSM-Mérida.

²Universidad Nacional de Chimborazo (Unach), Facultad de Ingeniería, Riobamba, Ecuador.

³Universidad de Los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Mérida Venezuela.

<https://doi.org/10.22209/rt.v43n2a03>

*Autor de Correspondencia: fcarlosmillan@gmail.com, pratoj@gmail.com

Recepción: 08/10/2019 | Aceptación: 10/03/2020 | Publicación: 01/05/2020

Abstract

This work describes the Cr(VI) ion adsorption on calcined substrates prepared with refractory oxidic lithologic materials from Lagunillas, Mérida state, Venezuela. The study was performed on raw material as well as on three calcined substrates; two of these were chemically treated in acidic and alkaline medium to generate positive and negative charges respectively. Thermal treatment favors amphoteric oxides formation with ZNCP around pH 6.5. Adsorption isotherms fit to BET model with C values between 0 and 1 and it is 10 times greater for the chemically treated substrates. The performance of the adsorption reaction is 2.5 times greater on the substrate treated in acidic media. During the adsorption reaction, the pH variation suggests a proton exchange in the first monolayer which are replaced by dichromate ions, especially on the acidic treated substrate. Desorption study indicates that there is 50% less desorption from the positively charged surface, which suggest a greater affinity between dichromate ions and the latest.

Keywords: adsorption; dichromate ions; calcined substrates; lithologic materials.

Adsorción de iones Cr(VI) sobre lechos adsorbentes calcinados con superficie de carga variable químicamente modificada

Resumen

El presente trabajo describe la adsorción de iones cromo(VI) sobre lechos adsorbentes calcinados preparados a partir de materiales litológicos oxidicos refractarios provenientes del sector Lagunillas, estado Mérida, Venezuela. El estudio se realizó sobre el material crudo, así como sobre tres tipos de sustratos calcinados, dos tratados químicamente en medio ácido y alcalino para generar cargas superficiales positivas y negativas, respectivamente. El tratamiento térmico favorece la formación de los óxidos anfóteros de carga variable cuyos PCNC se encuentran alrededor de pH 6,5. Las isotermas de adsorción se ajustan al modelo BET con valores de la constante C entre 0 y 1 y la cual es 10 veces mayor para los sustratos tratados químicamente. La reacción de adsorción tiene rendimiento de 2,5 veces mayor sobre el sustrato tratado en medio ácido. La variación de pH durante la reacción de adsorción sobre los sustratos sugiere un intercambio de protones en la primera monocapa que son sustituidos por los iones dicromato, especialmente en el sustrato tratado en medio ácido. El estudio de desorción indica que se desorbe un 50% menos dicromato de la superficie cargada positivamente, lo que sugiere que hay mayor afinidad entre los iones dicromato y esta última.

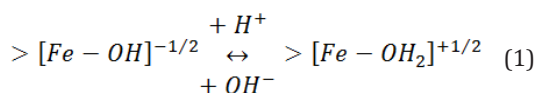
Palabras clave: adsorción; desorción; iones dicromato; sustratos calcinados; material litológico.

Introducción

La contaminación de aguas superficiales causada por metales pesados, tales como el cromo, es un problema serio debido a los efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud, las guías de calidad para aguas potables internacionales tienen como valor de referencia de 0,05 mg/L debido a la actividad cancerígena del cromo (VI) y a su genotoxicidad [1]. Los efluentes residuales producidos por la industria del cromado y curtido de pieles son fuentes importantes de contaminación con cromo y estos últimos generan desechos que pueden contener hasta 3000 ppm de cromo, que en algunos casos son descargados directamente o indirectamente a ríos y lagos [2].

Tradicionalmente, los tratamientos de efluentes contaminados con metales incluyen el ajuste del pH, reducción química, seguida de coagulación y floculación, lo cual, a pesar de ser un tratamiento efectivo, implica un costo económico elevado. Surge la necesidad de buscar alternativas utilizando nuevos materiales adsorbentes de fácil acceso, económicos y regenerables, como propuestas viables y sustentables para reemplazar los sistemas convencionales. En la literatura se han reportado el uso de materiales litológicos de carga variable dependientes del pH que cumplen con estas condiciones y con los cuales se han preparado sustratos calcinados adsorbentes que actúan como retentores de especies iónicas metálicas [3 – 6], así como material orgánico y sólidos causantes de turbidez [7].

El mecanismo que explica la variabilidad de las cargas con el pH está descrito en la literatura [8 – 10]. Básicamente, estos materiales litológicos tienen un alto contenido de metales como Fe, Al, Ti y Mn, que forman óxidos anfotéricos con cargas variables que dependen del pH del medio, es decir, que estos óxidos pueden variar sus cargas eléctricas superficiales dependiendo de las condiciones ácidas o alcalinas del medio. En medio ácido los óxidos son protonados, generando cargas positivas permitiendo reacciones de adsorción aniónica. Por otro lado, en medio alcalino, los óxidos son deprotonados generando cargas negativas y permitiendo reacciones de adsorción catiónica de acuerdo a la Ecuación (1). El valor de pH en el cual las densidades de carga positivas y negativas son iguales se le denomina el Punto de Carga Neta Cero, PCNC o pH_0 .



Estos sustratos han sido aplicados en el ablandamiento de aguas [11], donde los iones Ca^{+2} y Mg^{+2} participan en una reacción de intercambio iónico. Luego de la regeneración del sustrato por medio de una solución 0,01 M de NaCl, la eficiencia del intercambio se incrementó hasta en un 500 %. Un estudio sobre la adsorción de Cu^{+2} y Zn^{+2} sobre este tipo de sustrato muestra [12, 13], que los iones participan en una reacción de adsorción específica (Quimioadsorción) que es pH dependiente.

El presente trabajo explora la adsorción y desorción de iones cromo (VI) como dicromato sobre lechos calcinados fabricados con materiales litológicos oxidicos refractarios de carga variable, provenientes del sector Lagunillas del estado Mérida, Venezuela.

Metodología

Preparación del lecho adsorbente

La recolección del material litológico se realizó en el sector Lagunillas del estado Mérida. El procesamiento del material y la preparación del lecho adsorbente está descrito en la literatura [11, 14]. El material triturado se pasa por una serie de tamices ASTM: II Laboratory Test Sieve (Endecotts Ltd, England) hasta obtener un diámetro de partícula de 800 μ m con la que se prepara una pasta saturada con agua destilada. Con la ayuda de una inyectora de 60 mL, se prepararon tiras cilíndricas de 3 mm de diámetro las cuales se dividen en piezas entre 4-5 mm de longitud. El secado se realiza a temperatura ambiente por 48 h y luego en una estufa Memmert® por 24 horas a 120 °C. El calcinamiento del sustrato se lleva a cabo en una mufla Felisa® a 750 °C, por 4 horas. Una porción de 100 g del lecho preparado fue tratado con HCl 0,1 M durante 12 horas para la activación de las cargas superficiales positivas, mientras que otra porción igual fue sometida a tratamiento alcalino con NaOH 0,1 M para la generación de las cargas negativas. Finalmente, los lechos fueron sometidos a lavados sucesivos con agua destilada hasta obtener un pH neutro en las aguas de lavado, y secados nuevamente por 12 horas a 105 °C en la estufa. Para representar cada tipo de sustrato adsorbente durante el desarrollo de los experimentos se utilizaron los términos: Material litológico crudo: MC, lecho calcinado sin activar: LC, lecho activado en medio alcalino: LA OH⁻, y lecho activado en medio ácido: LA H⁺.

Determinación del Punto de Carga Neta Cero (PCNC)

La determinación del PCNC de los diferentes lechos se realizó según lo descrito en la literatura [15]. En 33 vasos de precipitado, divididos en tres grupos de 11, se colocaron 4 g de los materiales (material litológico crudo, lecho calcinado sin activar y activados) más 10 mL de agua destilada. Se ajustaron los pH de 3 a 8 agregando volúmenes de NaOH 0,1M y HCl 0,1 M y se completó hasta 20 mL de volumen total con agua destilada. Las soluciones se dejaron en reposo durante 4 días con 2 agitaciones diarias, y finalmente se midió el pH de las suspensiones, el cual se identificó como pH_{H_2O} . Luego se agregó 1, 2 y 3 mL de una solución de KCl 2N a los grupos de frascos 1, 2 y 3 respectivamente. Se agitó por tres horas y se midió el pH, el cual se identificó como pH_{KCl} . Finalmente, se determina el valor de ΔpH y se grafica el ΔpH vs pH_{H_2O} . La intersección de la curva con el eje X corresponde al PCNC el cual se le denomina pH_0 . Todas las mediciones se realizaron por triplicado.

Estudio de adsorción de ion dicromato

El estudio de adsorción se realizó igualmente por triplicado según el procedimiento descrito en la literatura

[13]. En 6 vasos de precipitado de 50 mL se agregaron 2 g de cada uno de los materiales, agregando alícuotas de solución de dicromato 10^{-3} M (C_{inic}) de 10, 15, 20, 30, 40 y 50 mL dejando las soluciones aisladas térmicamente y en reposo por 24 horas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, con agitación periódica cada 6 horas. Luego de ese tiempo la concentración de cromo de equilibrio en la solución (C_{eq}) se determina espectrofotométricamente (como ion dicromato), mediante un espectrofotómetro Shimadzu UVmini-1240, utilizando una banda espectral de absorción con un máximo a $\lambda_{max} = 350$ nm. Las diferencias entre C_{inic} y C_{eq} se asume que son debidas a la adsorción. Las isothermas de adsorción fueron obtenidas graficando la cantidad de cromo adsorbida (mmol g^{-1} substrato) en función de la concentración de equilibrio (mmol) y ajustadas a la forma lineal de las ecuaciones de BET (Ecuación 2) [16, 17].

$$\frac{(C_{eq}/C_{inic})}{C_{ads}(1 - \frac{C_{eq}}{C_{inic}})} = \frac{1}{C C_{ads}} + \frac{(C - 1)(C_{eq}/C_{inic})}{C C_{ads}} \quad (2)$$

Donde:

C_{eq} = Concentración de equilibrio en la solución

C_{inic} = Concentración inicial en la solución

C_{ads} = Cantidad de cromo adsorbida

C = Constante del Modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET)

Estudio de desorción de iones dicromato

El estudio de desorción se realizó por separado utilizando los lechos impregnados resultantes del ensayo de adsorción agregando volúmenes de una solución 10^{-3} M de HCl (10, 15, 20, 30, 40 y 50) mL por cada vaso de precipitado y se dejaron en contacto a temperatura constante de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ por 24 horas, igualmente con agitación periódica cada 6 horas. Una vez transcurridas las 24 horas, el cromo (Cr^{+6}) es analizado espectrofotométricamente en la solución como ion dicromato.

Estudio de pH y conductividad

Este estudio se realizó de manera similar al estudio de adsorción, pero midiendo el pH y la conductividad eléctrica en cada vaso de reacción utilizando un pH-Meter HANNA Instruments pH 211, y un conductímetro Zitras Instruments HC3010. Estas mediciones se realizaron igualmente por triplicado.

Análisis y Discusión

Punto de Carga Neta Cero (PCNC)

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos en la determinación del punto de carga neta cero (PCNC) tanto para el material litológico crudo (MC) así como para lecho calcinado sin activar (LC) y los lechos activados en medio alcalino (LA OH⁻) y medio ácido (LA H⁺). La intersección de las curvas con el eje de ΔpH indica

el valor de pH donde la carga eléctrica difusa superficial se anula, correspondiendo con el valor del PCNC. Todas las curvas presentan un punto de intersección único, por lo que el PCNC está definido por un solo valor.

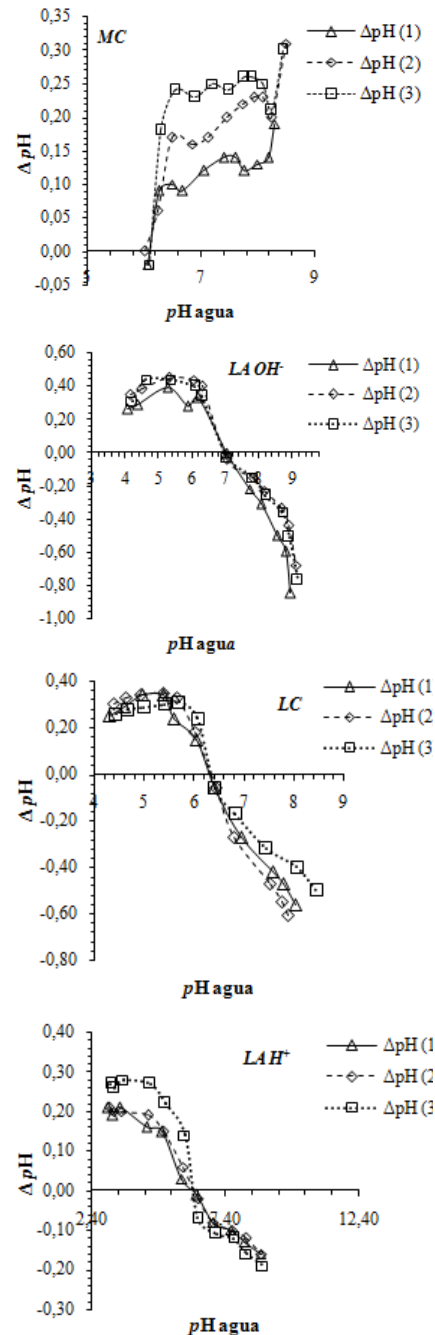


Figura 1. Gráficas de titulación salina para la determinación del PCNC de los lechos tratados químicamente en medio alcalino (LA OH⁻), en medio ácido (LA H⁺), material calcinado (LC) y material crudo (MC) por triplicado.

Para el material crudo los ΔpH son positivos lo que indica que la carga superficial del material es básicamente negativa. En el caso de los materiales calcinados las cargas superficiales varían de acuerdo al pH del medio, lo que indica que el tratamiento térmico favorece la formación de los óxidos anfóteros que varían su carga de acuerdo al pH del medio. Los $PCNC$ de los diferentes lechos calcinados, LC , $LA OH^-$ y $LA H^+$ se encuentran entre 6,28 y 6,42 por lo tanto, a pH por debajo del $PCNC$ ocurre la protonación de grupos hidroxilo y la superficie del sustrato se encuentra cargada positivamente. Por el contrario, a pH por encima del $PCNC$ ocurre la deprotonación de grupos hidroxilo y la superficie del sustrato se encuentra cargada negativamente; esto quiere decir que por debajo de estos valores de $PCNC$, el LC sufre una "activación ácida" superficial y por encima del mismo sufre "activación alcalina". Sin embargo, las reacciones de activación de los lechos, no modifican significativamente el $PCNC$.

Isotermas de adsorción

En la Figura 2, se muestran las isotermas de adsorción obtenidas para cada tipo de sustrato, las cuales corresponden a la clasificación de isotermas tipo III, donde la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente es pequeña y por ende la adsorción ocurre mayoritariamente de forma electrostática formando multicapas [18].

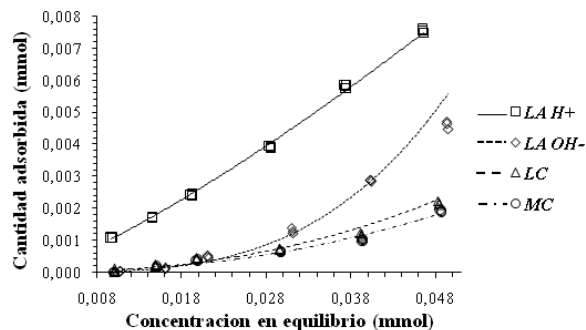


Figura 2. Isotermas de adsorción de ion dicromato obtenidas para los lechos tratados químicamente en medio alcalino ($LA OH^-$), en medio ácido ($LA H^+$), material calcinado (LC) y material crudo (MC).

Esto se debe fundamentalmente a que el ion dicromato estructuralmente es muy voluminoso lo cual implica que durante el proceso de adsorción, cierta cantidad de sitios activos presentes en la superficie del lecho quedan inutilizados debido al impedimento estérico que la estructura del ion genera, cubriendo gran parte de área superficial específica, provocando la formación de capas sucesivas de iones dicromato retenidos únicamente por interacción electrostática generada por fuerzas de van der Waals y momentos dipolares.

La magnitud de la adsorción varía según el tratamiento químico de la superficie. El sustrato activado en medio ácido adsorbe una mayor cantidad de iones dicromato, seguido por el lecho activado en medio alcalino. Finalmente, la adsorción es menor en el sustrato calcinado sin tratamiento químico, y en el material litológico crudo; por lo tanto, la modificación química de la superficie beneficia el proceso de adsorción, especialmente el tratamiento ácido que genera una mayor densidad de cargada positiva en la superficie del sustrato calcinado, debido a la protonación de los óxidos anfóteros. Esto permite que una mayor cantidad de iones dicromato sean adsorbidos sobre la superficie en comparación al sustrato no activado.

En la Tabla 1 se muestran las cantidades de ion dicromato adsorbidas por cada gramo de sustrato y para cada tipo de sustrato en función del volumen de la solución de dicromato en la solución. A medida que la cantidad de iones dicromato en solución aumenta, los sustratos adsorben mayor cantidad de los mismos, obteniéndose mejores resultados cuando el lecho es activado en medio ácido.

En la Figura 3 se muestra el ajuste de los datos de adsorción al Modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET) y en la Tabla 2 se reportan las ecuaciones ajustadas al modelo BET y los valores del coeficiente de correlación y de la constante C para cada sustrato. Los coeficientes de correlación " r " obtenidos demuestran una buena linealidad en todos los casos. El coeficiente de formación de capas por encima de la primera monocapa " C " fue determinado despejando dicha variable de la ecuación BET usando para ello el valor de la pendiente y el corte de cada ajuste lineal.

Tabla 1. Resultados de ion dicromato adsorbido por cada tipo de sustrato en función del volumen de solución y la masa de sustrato utilizado

V (mL) soln $Cr_2O_7^{2-}$	MC		LC		$LA OH^-$		$LA H^+$	
	μg ion/ 2g lecho	mg ion/ kg lecho	μg ion/ 2g lecho	mg ion/ kg lecho	μg ion/ 2g lecho	mg ion/ kg lecho	μg ion/ 2g lecho	mg ion/ kg lecho
10	1,47	0,74	11,89	5,95	7,16	3,58	231,84	115,92
15	33,96	16,98	47,43	23,72	25,69	12,84	369,98	184,99
20	81,09	40,55	94,94	47,47	104,67	52,33	523,93	261,96
30	137,54	68,77	155,84	77,92	282,79	141,39	848,78	424,39
40	219,18	109,59	250,93	125,46	618,02	309,01	1256,3	628,13
50	410,33	205,17	466,30	233,15	996,44	498,22	1629,4	814,67

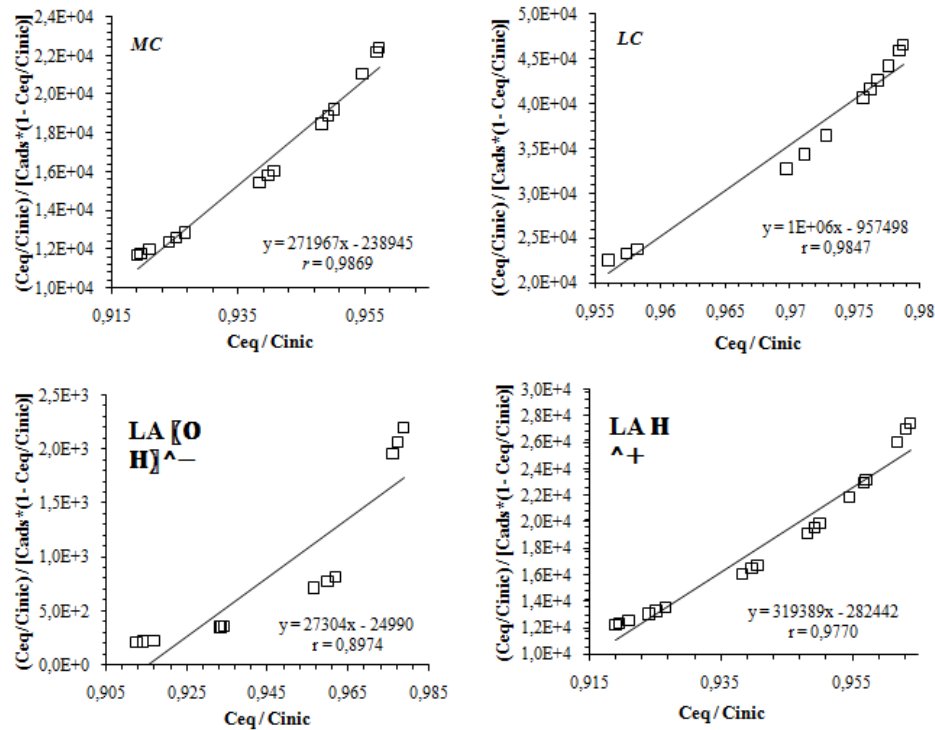


Figura 3. Ajuste lineal de los datos de adsorción al Modelo BET para los lechos tratados químicamente en medio alcalino (LA OH⁻), en medio ácido (LA H⁺), material calcinado (LC) y material crudo (MC).

Tabla 2. Resultados para el ajuste lineal al Modelo BET para los diferentes sustratos

Sustrato	Ecuación ajustada	r	C
MC	$\frac{(C_{eq}/C_{inic})}{C_{ads}[1 - (C_{eq}/C_{inic})]} = 271967 \frac{C_{eq}}{C_{inic}} - 238945$	0,9869	0,0160
LC	$\frac{(C_{eq}/C_{inic})}{C_{ads}[1 - (C_{eq}/C_{inic})]} = 1 \times 10^6 \frac{C_{eq}}{C_{inic}} - 957498$	0,9847	0,0107
LA OH ⁻	$\frac{(C_{eq}/C_{inic})}{C_{ads}[1 - (C_{eq}/C_{inic})]} = 27304 \frac{C_{eq}}{C_{inic}} - 24990$	0,8054	0,1000
LA H ⁺	$\frac{(C_{eq}/C_{inic})}{C_{ads}[1 - (C_{eq}/C_{inic})]} = 319389 \frac{C_{eq}}{C_{inic}} - 282442$	0,9769	0,1134

En todos los casos, el valor de C es menor que uno ($C < 1$), lo cual indica que la interacción entre adsorbato y adsorbente es más débil que la interacción adsorbato – adsorbato, de manera que la adsorción ocurre principalmente en multicapas sin que ocurra de manera completa la formación de la primera capa [17 – 18]. Esto se atribuye a la estructura voluminosa del ion dicromato, la cual genera gran impedimento estérico, por lo tanto, durante el proceso de adsorción la formación de todas las capas de iones avanza gradualmente a medida que las moléculas adsorbidas en la primera capa, actúan como sitios de adsorción para las moléculas de la segunda capa y así sucesivamente, generando multicapas con la misma constante de formación.

Es importante destacar, que la constante C es mayor en el caso del sustrato activado en medio ácido; esto se debe a que hay una mayor eficiencia de adsorción de iones dicromato y posee una primera monocapa con mayor cantidad de iones adsorbidos en comparación a los demás sustratos, lo cual sirve como sitio activo para la formación de la segunda monocapa que tendrá la misma energía de adsorción de la primera monocapa, pero individualmente tendrá una energía de adsorción mayor en comparación a las capas formadas en los otros sustratos adsorbentes (MC , LC , $LA OH^-$). Este principio es el causante de la diferencia de magnitudes de C en todos los casos.

Estudio del pH durante la adsorción de iones dicromato

En la Figura 4 se muestran las variaciones de pH durante la reacción de adsorción sobre cada tipo de sustrato. Se observa que en cada caso ocurrió una acidificación del medio, pues, a medida que aumenta la concentración de ion dicromato en el medio acuoso, disminuye el pH de la solución. Esto se debe posiblemente a una reacción de intercambio cuando los iones dicromatos son adsorbidos en la superficie con la subsecuente liberación de protones por parte de los sustratos durante la reacción de adsorción de iones dicromato con los óxidos anfóteros en la superficie del sustrato.

En todos los casos la liberación de protones aumenta a medida que aumenta la concentración de iones dicromato en la solución, sin embargo, la solución se acidifica de manera más significativa en el caso de la reacción sobre el sustrato tratado en medio ácido. En la Tabla 3 se muestra el ΔpH obtenido y los milimoles de protones liberados para cada sustrato.

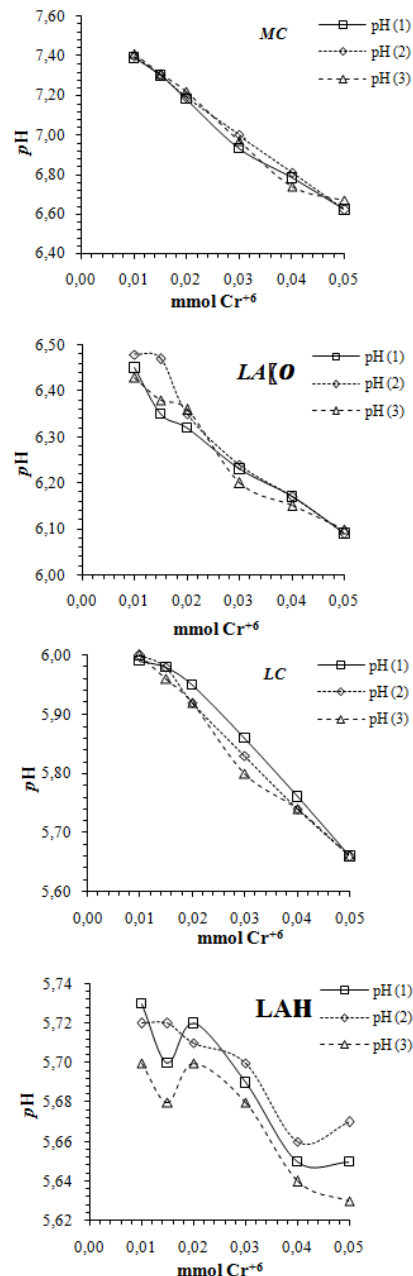


Figura 4. Resultados obtenidos en el estudio del pH durante la adsorción de iones dicromato (Cr^{+6}) para los lechos tratados químicamente en medio alcalino ($LA OH^-$), en medio ácido ($LA H^+$), material calcinado (LC) y material crudo (MC).

Tabla 3. ΔpH según la concentración de iones dicromato en solución y concentración de protones liberados para cada sustrato.

	MC	LC	LA OH ⁻	LA H ⁺
ΔpH	1,200	0,400	0,340	0,100
$[H^+]_{liberados} (mmol)$	0,063	0,398	0,450	0,790

Estudio de la conductividad eléctrica durante la adsorción de iones dicromato

En la Figura 5 se muestra la comparación relativa de la conductividad eléctrica durante la reacción de la adsorción de iones dicromato sobre los diferentes sustratos activados, en medio ácido ($LA H^+$), medio alcalinos ($LA OH^-$), no activado (LC) y material crudo (MC). En cada caso la CE disminuye a medida que se incrementa la cantidad de iones dicromato añadidos a la solución; esto quiere decir que a mayor concentración de iones dicromato en solución la reacción de adsorción se intensifica. Por consiguiente, al disminuir la cantidad de iones en solución la fuerza iónica disminuye, disminuyendo la capacidad de la solución de conducir electricidad, es decir, disminuyendo la conductividad.

Sin embargo, la magnitud de la disminución de la conductividad es diferente según el tratamiento químico de la superficie del lecho utilizado. En la Figura se observa de manera comparativa que las soluciones en contacto con los sustratos activados en medio ácido ($LA H^+$) y medio alcalino ($LA OH^-$) experimentan una disminución mayor de la conductividad eléctrica en relación a las soluciones en contacto con el sustrato calcinado (no activado) y el material crudo (MC y LC).

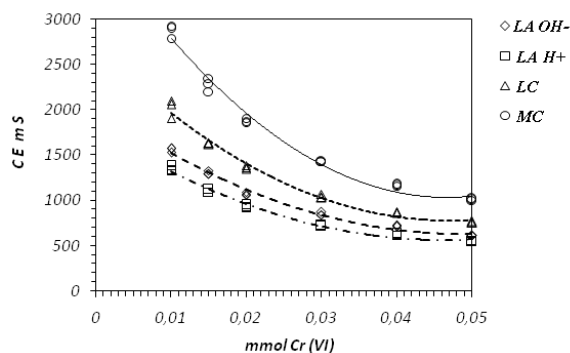


Figura 5. Comparación relativa de la conductividad eléctrica durante la reacción de la adsorción de iones dicromato sobre los diferentes sustratos activados, ($LA H^+$ y $LA OH^-$), no activado y material crudo (LC y MC).

Si se entiende que la conductividad eléctrica en la solución es consecuencia de la concentración de los iones en la solución. Por lo tanto, la disminución de la misma se debe entonces a la adsorción de los iones

dicromato sobre la superficie de los sustratos, los cuales una vez adsorbidos no tienen una contribución en la conductividad de la solución. En este sentido, los iones dicromato parecen tener una mayor afinidad con los sustratos activados, especialmente con el sustrato tratado químicamente en medio ácido.

Estudio de desorción de iones dicromato

En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos en el estudio de desorción de iones dicromato para el sustrato calcinado (LC), y los sustratos activados en medio alcalino ($LA OH^-$) y medio ácido ($LA H^+$). Se observa que la cantidad de iones dicromato desorbidos aumenta a medida que aumenta el volumen de la solución de HCl utilizada.

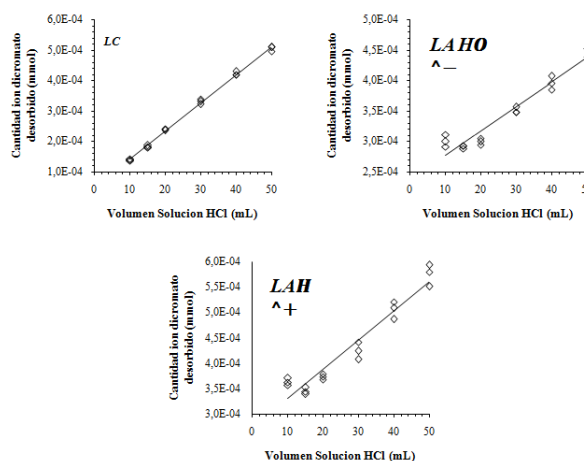


Figura 6. Cantidad de iones dicromato desorbidos, en mmol, en función del volumen de solución de HCl utilizado, para el sustrato calcinado (LC) y activados en medio alcalinos y medio ácido ($LA OH^-$ y $LA H^+$).

Este comportamiento se debe a que a medida que aumenta el número de protones en la solución ácida, la remoción de aniones de la superficie aumenta por afinidad electrónica, es decir, los protones en solución son los responsables de remover iones dicromato presentes en las multicapas; lo cual es posible debido a que los iones dicromato que forman las multicapas están adsorbidos mediante adsorción no específica, cuya principal fuerza de atracción son interacciones electrostáticas, por ende, los protones, siendo una partícula de carga eléctrica elemental positiva, puede atraerlos, formando un enlace fuerte con los mismos y separándolos del lecho. En la Tabla 4 se muestran las cantidades de dicromato desorbido, sin desorber y % de desorción de iones por cada tipo de lecho en función del volumen de solución de HCl añadida.

Los resultados indican que la desorción de iones dicromato varía en magnitud para cada caso, siendo mayor si se usan volúmenes pequeños de HCl. Por otro lado, la desorción es menor en el caso de los iones dicromato adsorbidos sobre el sustrato activado en medio ácido, $LA H^+$, debido a que la fuerza de los enlaces formados sobre este sustrato es mayor.

Tabla 4. Cantidades de dicromato desorbido, sin desorber y % de desorción de iones por cada tipo de lecho en función del volumen de solución de HCl añadida.

<i>LC</i>				
V (mL) soln HCl	Cantidad adsorbida mg ion/ 2g lecho	Cantidad desorbida mg ion/ 2g lecho	Cantidad sin desorber mg ion/ 2g lecho	% de desorción
10	0,0370	0,0299	0,0107	80,79
15	0,0474	0,0394	0,0162	83,02
20	0,0949	0,0516	0,0433	54,37
30	0,1558	0,0714	0,0844	45,84
40	0,2509	0,0912	0,1597	36,34
50	0,4663	0,1089	0,3574	23,35
<i>LA OH⁻</i>				
V (mL) soln HCl	Cantidad adsorbida mg ion/ 2g lecho	Cantidad desorbida mg ion/ 2g lecho	Cantidad sin desorber mg ion/ 2g lecho	% de desorción
10	0,0092	0,0649	0,0093	71,01
15	0,0257	0,0629	0,0177	69,81
20	0,1047	0,0647	0,0399	61,83
30	0,2828	0,0757	0,2071	26,77
40	0,6180	0,0855	0,5325	13,83
50	0,9964	0,0967	0,8998	9,70
<i>LA H⁺</i>				
V (mL) soln HCl	Cantidad adsorbida mg ion/ 2g lecho	Cantidad desorbida mg ion/ 2g lecho	Cantidad sin desorber mg ion/ 2g lecho	% de desorción
10	0,2318	0,0784	0,1535	33,80
15	0,3700	0,0745	0,2955	20,13
20	0,5239	0,0806	0,4433	15,38
30	0,8488	0,0916	0,7572	10,79
40	1,2563	0,1091	1,1472	8,68
50	1,6293	0,1241	1,5052	7,62

En el caso de los sustratos calcinado y activado en medio alcalino las cantidades desorbidas son mayores debido a que la fuerza de los enlaces formados en la adsorción es menor, debido a la menor afinidad de los iones por la superficie cargada negativamente. En estos se logra un porcentaje alto de desorción con volúmenes pequeños de HCl. Estos resultados corroboran la mayor afinidad de los iones dicromato por la superficie del sustrato cargada positivamente la cual forma un enlace más fuerte con los iones en las primeras capas de iones adsorbidos, la cual disminuye para las capas más externas.

Conclusiones

El presente trabajo se enfocó en el estudio de adsorción de cromo (VI) como ion dicromato sobre lechos adsorbentes calcinados con superficies de carga variable, preparados a partir de materiales litológicos oxidicos de carga variable recolectados del sector de Lagunillas del estado Mérida. El mismo pretende aportar una alternativa sustentable y económica aplicando este tipo de sustrato adsorbente al tratamiento de aguas contaminadas con este metal, cuya presencia en el ecosistema es altamente perjudicial. El tratamiento térmico de los sustratos preparados favorece la formación de los óxidos anfóteros que son los responsables de las cargas variables que dependen del pH. De esta manera un tratamiento ácido de la superficie genera la protonación de los óxidos, generando una mayor densidad de carga positiva en la superficie. Por el contrario, un tratamiento alcalino genera la deprotonación de los óxidos, generando una mayor densidad de cargas negativas.

La reacción de adsorción de los iones dicromato tiene un mejor rendimiento sobre las superficies del sustrato con tratamiento ácido en relación a la superficie del sustrato con tratamiento alcalino. Las isothermas obtenidas se explican mejor por el modelo BET donde la adsorción ocurre mayoritariamente de forma electrostática formando multicapas, donde la primera monocapa se enlaza por medio de una adsorción específica y el resto de las monocapas son adsorbidas mediante adsorción no específica por medio de interacción electrostática generada por fuerzas de van der Waals y momentos dipolares.

Las mediciones de pH durante la reacción de adsorción sobre el sustrato cargado positivamente indican que durante la reacción ocurre una producción de protones que acidifican el medio, lo que es indicativo que los iones dicromato se intercambian con los protones de la superficie reactiva para ser adsorbidos en la primera monocapa. La adsorción de los iones dicromato es evidenciada igualmente por la disminución de la conductividad eléctrica de la solución, la cual es más pronunciada en el caso del sustrato activado en medio ácido confirmando una mayor afinidad de los iones dicromato por la superficie cargada positivamente. Otra evidencia de esta mayor afinidad la muestra el estudio

de desorción donde se evidencia que los iones dicromato adsorbidos sobre la superficie cargada positivamente no se desorben tan fácilmente en relación a los iones dicromatos adsorbidos sobre los sustratos con superficie cargada negativamente o la superficie sin tratamiento químico, donde se favorece la regeneración del lecho.

Los resultados del trabajo muestran que los sustratos preparados a partir del material litológico oxidico de Lagunillas presentan gran potencial para ser usados como sustratos adsorbentes de Cr (VI), por ende, podría ser una alternativa rentable y sustentable al tratamiento de aguas contaminadas con este metal, especialmente en el tratamiento de desechos generados a partir de procesos electrolíticos de cromado y curtido de pieles.

Referencias Bibliográficas

- [1] Organización Mundial de la Salud.: "Guías para la calidad del agua potable". OMS. Suiza. (2006).
- [2] Aravindhnan R., Madhan B., Rao J.R., Nair B.U. y Ramasami T.: Bioaccumulation of chromium from tannery wastewater: An approach for chrome recovery and reuse. *Environmental Science and Technology*, American Chemical Society. Vol. 38, No. 1 (2004) 300-306.
- [3] Millán F., Prato J.G. and García M.: Caracterización de materiales litológicos oxidicos de carga variable para estudios de adsorción iónica. Publicación *in extensu*, Memorias XIX Congreso de la Sociedad Venezolana de la Ciencia del Suelo, Instituto Nacional de Investigaciones Agronómicas, Calabozo. (2011).
- [4] Fu F., y Wang Q.: Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J. Environ. Manag.* 92 (2011) 407-418.
- [5] Millán F., Zerpa D., Prato J.G., Senila M., Levei E-A., Tanaselia C. and Lomónaco S.: Caracterización química de tres fracciones granulométricas de materiales litológicos oxidicos. Publicación *"in extensu"* Memorias XXI Congreso de la Sociedad Venezolana de la Ciencia del Suelo, INIA, UNET, San Cristóbal. (2015). ISBN: 978-980-6300-94-1.
- [6] Bidhendi M.E., Karbassi A.R., Baghvand A., Saeedi M., and Pejman A. H.: Potential of natural bed soil in adsorption of heavy metals in industrial waste landfill. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7 (3), (2010) 545-552. doi:10.1007/bf03326163.
- [7] Millán F., Prato J.G., Montilla T y Tanaselia C.: Using of variable charge adsorption beds for filtration of residual waters. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*. Vol. 41,

- No. 1 (2018) 98 - 110.
- [8] McBride, M.B.: "Environmental chemistry of soils". Ed. Oxford Univ. Oxford. (1994).
- [9] Tan K.H.: "Principles of soil chemistry". 2nd ed., Ed. Marcel Dekker, London. (1993).
- [10] Qafoku N.P., van Ranst E., Noble A. and Baes G.: Variable charge soils: their mineralogy, chemistry and management. *Advances in Agronomy*. 84 (2004) 170 – 172.
- [11] Millán F., Prato J.G., López Ma. A. y López L.: Estudio de la retención de iones calcio por materiales térmicamente modificados provenientes de suelos de la región de San Juan de Lagunillas, estado Mérida, Venezuela. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*. Vol. 32, N° 1 (2009) 48 – 54.
- [12] Millán F., Prato J. G., García M., Díaz I. y Sánchez Molina J.: Adsorción de iones Cu^{+2} y Zn^{+2} por materiales litológicos de carga variable, provenientes de suelos del estado Mérida, Venezuela. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*. Vol. 36, N° 3 (2013) 195 – 201.
- [13] Millán F., Prato J.G., Zerpa D. y Levei E-A.: Copper adsorption on calcined substrates from three granulometric fractions coming from two refractory variable charges lithological materials. *International Journal of Recent Development in Engineering and Technology*. Vol 6, issue 8 (2017) 7 – 17. (ISSN 2347-6435) on line.
- [14] Prato J.G., Ortiz L., Gómez R., Millán F., Palomares A.E., Díaz I. y Sánchez Molina J.: Evaluación de la adsorción de fosfatos de aguas naturales a partir de lechos preparados con suelo proveniente de Lomas Bajas, municipio Independencia, estado Táchira. Publicación *in extensu* Memorias XX Congreso Venezolano de la Ciencia del Suelo, Universidad Experimental de Los Llanos Centrales "Rómulo Gallegos", San Juan de Los Morros, Venezuela (2013).
- [15] Sakurai K., Ohdate Y. y Kyma K.: Comparison of salt titration and potentiometric titration methods for the determination of zero point charge (ZPC). *Soil Sci. Plant Nutr.* 34 (1988) 171 – 182.
- [16] Braunauer S., Emmet P. and Teller E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 60 (1938) 309 – 319.
- [17] Castellan G.: *Fisicoquímica*. Fondo Educativo Interamericano. México. (1976).
- [18] Atkins P.W.: *Physical chemistry*. Thirth Ed. W.H. Freeman and Co. New York. (1986).



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

Vol. 43. N°2, Mayo - Agosto 2020, pp. 58 - 110

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada
en Abril de 2020, por el **Fondo Editorial Serbiluz**,
Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
www.produccioncientifica.luz.edu.ve