

# REDUCCIÓN DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE CROMO (VI) CON CARBÓN ACTIVADO

ADRIAN CRUZ E.<sup>1\*</sup>, VALENTÍN IBARRA G.<sup>1</sup> y ALEJANDRO LÓPEZ V

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Colima, Colima., <sup>2</sup>Instituto de Metalurgia, Depto. Procesamiento de Minerales, Universidad Autónoma de San Luís Potosí, S. L. P. (\*wizard\_cea@hotmail.com)

---

## RESUMEN

El cromo está presente en diferentes estados de oxidación, pero los principales son el +6 y +3, el estado +6 es considerado como mutagénico y altamente tóxico, mientras que el estado +3 es un bioelemento necesario para el cuerpo. Por lo tanto, el propósito de este trabajo fue la determinación de los parámetros óptimos (pH, concentración inicial y tamaño de partícula) para obtener la mayor cantidad de cromo reducido en solución acuosa, empleando como material reductor micro partículas de carbón activado. Las pruebas de reducción se realizaron a 30°C en un reactor batch de 1 litro de volumen. La cuantificación del cromo (VI) se realizó por medio de la técnica fotométrica de 1,5-difenil carbazida, mientras que el cromo (III) se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica. De la cinética de reducción del cromo sobre las micro partículas, se encontró que el pH óptimo de reducción fue de 1, ya que a este pH el producto de la reducción de cromo (VI) a cromo (III) es el Cr<sup>+3</sup>, mientras que la adsorción se favorece a pH 3, esto debido a la formación del Cr(OH)<sup>+2</sup>. La reducción es mayor favorecida para una concentración inicial de 100 ppm que para una 200 ppm. Además la reducción se incrementa cuando se emplean tamaños de partículas más pequeños, por lo tanto se encontró que el porcentaje de reducción se incrementó para un tamaño de 45 µm que para uno de 53 µm.

## ABSTRACT

The chromium is in diferents oxidation states, but the principals are +6 and +3, the estate +6 is consideredated how mutagenic and highly toxic, whereas that the state +3 is a bioelement to body necessary. Therefore, the purpose of this paper was the determination of optimal parameters (pH, initial concentration and size of particle) to obtain the bigger quantity of chromium reduced in aqueous solutions. The tests of adsorption were realized to 30 °C in a batch reactor of 1 liter of volume. The quantification of Cr (VI) were realized through of the 1,5-diphenyl carbazide photometric technique, whereas that the Cr (III) was determined through spectrophotometric atomic absorption. From the adsorption kinetic of chromium on the micro particles, it was found that the optimal pH of reduction was 1, already than to this pH the product of Cr (VI) reduction to Cr (III) is Cr<sup>+3</sup>, whereas that the adsorption is favored to pH 3, this due to the formation of Cr(OH)<sup>+2</sup>. The reduction is greater for a initial concentration of 100 ppm that for a 200 ppm. Moreover the reduction increases when used particles size smaller, hence found that the reduction percent increased for a size of 45 micrometers that for one of 53 micrometers.

## INTRODUCCIÓN

El cromo está presente normalmente en dos estados de oxidación, (+3 y +6), el primero es considerado como un bioelemento, mientras que el segundo estado de oxidación se le considera como mutagénico y altamente tóxico. Los límites de tolerancia de éste último para las descargas dentro de las aguas subterráneas es de 0.1 mg/l mientras que en aguas potables es de 0.05 mg/l (EPA, 1990).

Mientras que la Norma Oficial Mexicana (NOM-0001-SEMARNAT-1996) establece que los límites permisibles de cromo total en el agua de uso público debe ser de 0.5 mg/l de promedio mensual, mientras que para el agua de uso agrícola de 1 mg/l de promedio mensual.

La mayoría del cromo en aguas residuales y especialmente el cromo (VI), es el resultado de las emisiones de industrias tales como la del galvanizado, el terminado de metales, la manufactura de cintas magnéticas, la fabricación de latón, la manufactura de equipos eléctricos y electrónicos, la industria de la pintura, la manufactura de pigmentos y la curtiduría (Dinesh y Singh, 2005). Se ha

encontrado que la concentración de cromo (VI) en aguas residuales industriales está en el rango de 0.5 a 270 mg/l (Patterson, 1985).

De acuerdo a Lin y Vesilind (1995), la remoción de cromo (VI) por reducción química de las aguas residuales industriales involucra dos pasos: la reducción de cromo (VI) bajo condiciones ácidas (usualmente un pH de 2 a 3) y la precipitación del cromo (III) como especies de hidroxilos. Los agentes reductores más comúnmente usados son el dióxido de azufre gaseoso, sulfito de sodio, meta sulfito de sodio y sulfato ferroso (Lin y Vesilind, 1995; Conner, 1990). Además, se ha investigado con detalle la capacidad del ion ferroso como agente reductor de cromo (VI) (Sedlak y Chan, 1997; Buerge y Hug, 1997; Fendorf y Li, 1996; Lin y Vesilind, 1995; Eary y Rai, 1988; 1989). Sin embargo algunos de estos métodos han sido considerados como indeseables debido a sus altos costos y a la toxicidad. Otra alternativa para remover el cromo (VI) es a partir de un proceso de adsorción-reducción, por medio de materia muerta, donde estos materiales son mucho más baratos y fáciles de obtener y sobre todo amigables con el medio ambiente (Cabatingan y Agapay, 2001). Actualmente se están realizando carbón activado de diferentes materiales muertos o de desecho, los cuales son útiles para fabricar carbón activado. En este trabajo se probó como material reductor un carbón activado de cáscara de coco pero comercial. Por lo que el objetivo principal de este artículo, es la evaluación de diferentes parámetros en la reducción de soluciones sintéticas de cromo (VI) con micro partículas de carbón activado.

## MATERIALES Y METODOS

### Origen y preparación del carbón activado

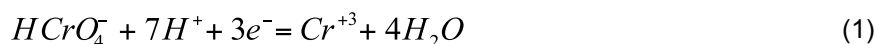
El carbón activado fue elaborado por la empresa Calgon de los Estados Unidos de América. Está hecho a partir de la cáscara de coco y fue activado físicamente en forma granular. El primer proceso de preparación del carbón activado fue la molienda, por medio de un molino de cerámica, utilizando como medios de molienda guilleros del mismo material. Una vez ya pulverizado el carbón activado se separaron por tamaños por medio de un Ro-Tap, empleando tamices (Tyler) de diferentes mallas (325, 400 y 450). Posteriormente se prosiguió a deslamar cada uno de los tamaños obtenidos, esto con la finalidad de evitar la aglomeración de finos durante el proceso de tamizado, cabe señalar que se empleo agua des ionizada; esto es con la finalidad de evitar la contaminación de las muestras por adsorción de otros iones. El último paso en la preparación del carbón activado, fue la eliminación de la humedad por medio de un horno a una temperatura promedio de 110 °C, por un periodo de tiempo de 24 horas.

### Preparación de las soluciones sintéticas de Cr (VI)

Las soluciones sintéticas de Cr (VI) se prepararon a partir de la sal  $K_2Cr_2O_7$  de marca analítica, y se disolvieron en agua des ionizada libre de  $CO_2$ . Cabe señalar que la sal fue deshidrata empleando un horno con una temperatura de 110°C.

### Diagramas Eh-pH

El cromo (VI) puede existir en varias formas estables, tales como  $CrO_4^{2-}$ ,  $HCrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  y  $HCr_2O_7^-$ , mientras que el cromo (III) puede existir en  $Cr(OH)^{+2}$ ,  $Cr(OH)_2^+$ ,  $Cr(OH)_3$  (ac),  $Cr(OH)_3^0$ ,  $Cr(OH)_4^-$ ,  $Cr_2(OH)_2^{+4}$  y  $Cr_3(OH)_4^{+5}$  esto de acuerdo al Eh y pH. La cantidad de especies que se pueden producir al llevarse a cabo la reducción del Cr (VI) a Cr (III) en solución acuosa para la ecuación (1) son distintas.



En la Figura 1 se muestran diagramas de especiación del cromo (III) y cromo (VI) para la reacción planteada anteriormente (1). Los diagramas se realizaron a 30°C y partiendo de una concentración inicial de  $3.846 \times 10^{-3}$  mol/L (200 ppm) de cromo (VI), esto para diferentes pHs. Las especies se encuentran en equilibrio termodinámico. La razón por la cual se realizaron estos diagramas, es con el

objetivo de encontrar la especie de cromo que se obtiene una vez que se lleva a cabo la reducción del cromo (VI), y además determinar la otra especie de cromo que favorece la adsorción del cromo, tomando como base el Eh medido.

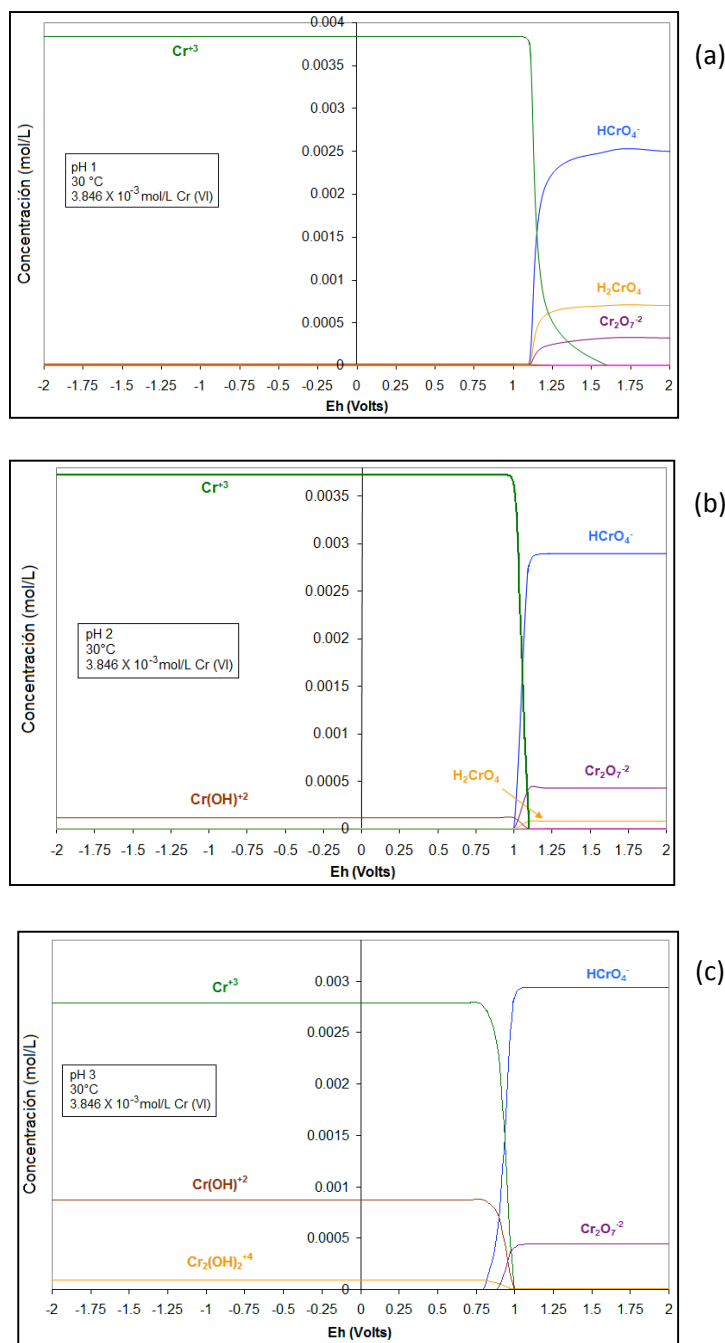


Figura 1. Diagramas de especiación para la reacción (1). (a) a un pH inicial de 1 (b) a un pH de 2 y (c) a un pH inicial de 3.

En la Figura 1a se observa muy claramente que a potenciales menores (Eh), la especie predominante es el  $\text{Cr}^{+3}$ , mientras que a potenciales arriba de 1 volt, la especie predominante es el  $\text{HCrO}_4^-$ . La Figura 1b muestra que a potenciales menores de 1, comienza a tomar algo de predominio el  $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$ , pero en mayor medida lo tiene el  $\text{Cr}^{+3}$ . Mientras que en la Figura 1c muestra que a potenciales menores a 1 volt, sigue predominando el  $\text{Cr}^{+3}$ , pero además se observa la presencia de

otras especies como el  $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$  y el  $\text{Cr}_2(\text{OH})^{+4}$ . La presencia de estas especies favorece que se lleve a cabo la adsorción de cromo sobre las micro partículas de carbón activado. Por lo tanto el pH óptimo al cual se obtiene la menor adsorción y por ende la mayor reducción sería a un pH de 1. Pero para verificar lo que se encontró, es necesario realizar la pruebas de reducción a diferentes pHs y comprobarlo experimentalmente.

La determinación del Cr (VI) en solución, se realizó por medio de la técnica de la 1,5-difenil carbazida, empleando un equipo de UV/Vis de marca Jenway, y una longitud de onda de 540 nm, y la determinación de cromo total se realizó mediante un equipo de absorción atómica de marca Varian.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### Pruebas de reducción-adsorción de cromo (VI)

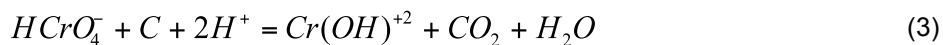
Con el fin de encontrar los parámetros óptimos a los cuales se obtiene la mayor capacidad de adsorción del cromo sobre las micro partículas de carbón activado, se probó el efecto del pH, concentración inicial de Cr (VI) y tamaño de partícula del carbón activado.

### Efecto del pH en la reducción

El efecto del pH es uno de los factores más importantes en la reducción del cromo sobre con el carbón activado, ya que de acuerdo al pH al cual se lleva a cabo la reducción, es la especie de cromo presente en el sistema, como se mostró en las Figura 1. En la Figura 2 se presentan los resultados obtenidos para la prueba de reducción realizada a 3 diferentes pHs, partiendo de una solución inicial de 200 ppm (mg/L), empleando un carbón activado de 45 micras de tamaño, con una relación másica (RM) de 5 y a 30°C. En esta grafica se muestra muy claramente que a un pH de 1 es donde se obtiene un mayor porcentaje de reducción de la solución de cromo (VI) que está cerca del 90%, mientras que a pH 3, se obtuvo un menor porcentaje de reducción. Esta diferencia en la reducción se debe que a un pH de 3, se comienzan a formar especies de cromo como el  $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$  que favorecen la adsorción y no la reducción. En la Figura 3, se muestran los porcentos de cromo adsorbido para esta misma prueba. En esta figura se observa con más claridad que a un pH de 1, prácticamente no existe adsorción, sino que se favorece la reducción, mientras que a pH de 3 se favorece la adsorción de cromo sobre el carbón activado. La reacción que se favorece en la reducción (pH = 1) se plantea en la ecuación (2).



La reacción que se favorece a pH 3, se muestra en la ecuación (3). Garg y Gupta (2003) y Bendez S. et al. (2005) también encontraron que a un pH de 3, se obtiene la mayor capacidad de adsorción del carbón activado.



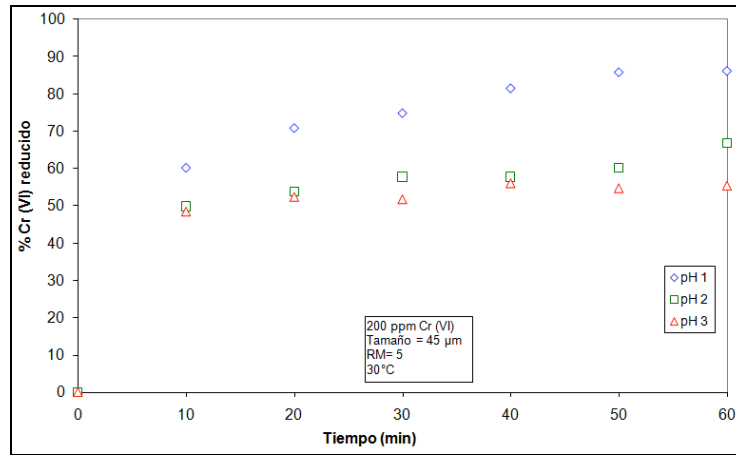


Figura 2. Reducción de cromo (VI) para diferentes pHs, partiendo de una concentración inicial de cromo (VI) de 200 ppm, con un tamaño de partícula del carbón activado de 45 micras, y con una relación másica de 5 y a 30°C.

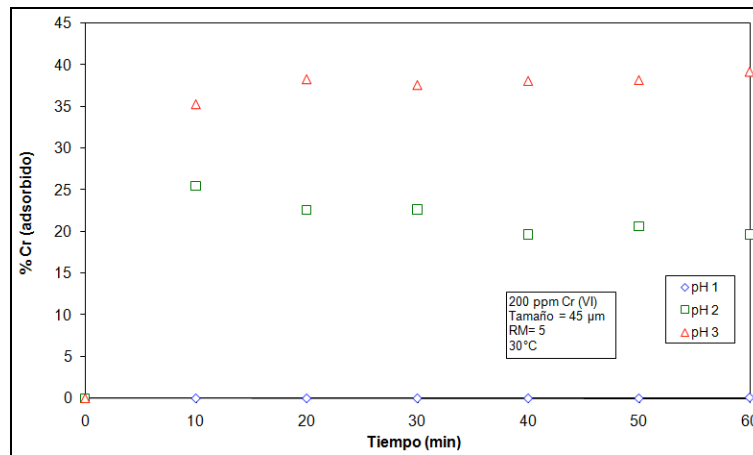


Figura 3. Adsorción de cromo (VI) para diferentes pHs, partiendo de una concentración inicial de cromo (VI) de 200 ppm, con un tamaño de partícula del carbón activado de 45 micras, y con una relación másica de 5 y a 30°C.

### Efecto de la concentración inicial de cromo (VI)

El efecto que tiene la concentración inicial en la reducción de cromo (VI) se muestra en la *Figura 4*. Si se parte de una solución con una concentración de 100 ppm se obtiene prácticamente el 100 % de cromo reducido, mientras que si la solución de partida tiene una concentración mayor (200 ppm), el porcentaje de cromo (VI) reducido es de aproximadamente del 60%. Por lo tanto; entre menos concentrada este la solución, la reducción del cromo (VI) se favorece.

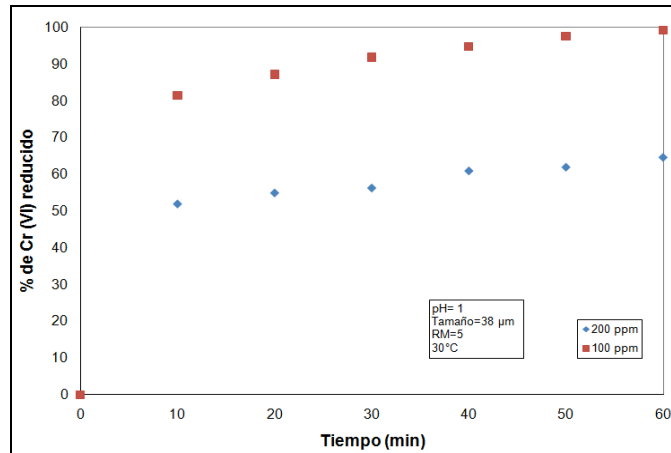


Figura 4. Reducción de cromo (VI) para dos diferentes concentraciones iniciales de cromo (VI), con un tamaño de partícula de 38 µm, a pH 1 y con una relación másica de 5 y 30°C.

### Efecto del tamaño de partícula

El tamaño de partícula del carbón activado, es uno de los pocos parámetros poco estudiados en la adsorción-reducción. En la *Figura 5* se muestra el efecto de este parámetro en la reducción de cromo (VI), partiendo de una solución de 200 ppm, pH 1, y una relación másica de 5 y a 30°C. La figura muestra que si se emplea un tamaño de partícula de 53 µm, se alcanza una reducción de aproximadamente del 50%, mientras que si se reduce el tamaño de partícula a 45 µm, la reducción se incrementa a 80%. Por lo tanto una disminución del tamaño partícula al llevar a cabo la reducción, sería un parámetro primordial para favorecer la cantidad de cromo (VI) reducido a cromo (III).

### CONCLUSIONES

La reducción del cromo (VI) con las micro partículas de carbón activado se ve favorecida bajo las siguientes condiciones:

- A pH de 1, se favorece la reducción del cromo (VI) a cromo (III), mientras que a pH 3, se favorece la adsorción sobre las micro partículas de carbón activado y no la reducción del cromo (VI) a solución acuosa.
- La reducción de cromo (VI) se favorece cuando la especie reducida es el  $Cr^{+3}$  y no el  $Cr(OH)^{+2}$ , ya que si se forma esta especie en solución, se favorece la adsorción.

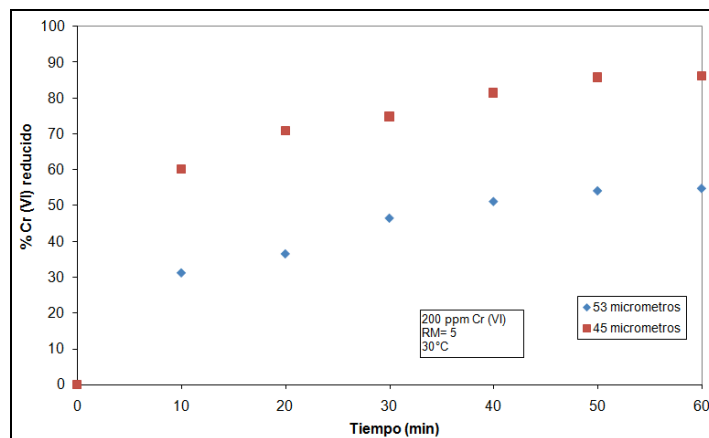


Figura 5. Reducción de cromo (VI) para dos diferentes tamaños de partícula, partiendo de una concentración inicial de cromo (VI) de 200 ppm a pH 1 y con una relación másica de 5 y 30°C.

- El % de reducción se favorece para soluciones menos concentradas. En este caso se obtiene una mayor reducción para una solución de 100 ppm que para una de 200 ppm.
- La reducción se favorece cuando se emplean tamaños de partículas mas pequeños, por lo tanto se encontró que el % de reducción se incrementa para un tamaño de 45  $\mu\text{m}$  que para uno de 53  $\mu\text{m}$ .

## REFERENCIAS

- Bendez S., Oyague J., Romero A., Garc R., Mu Y., Escalona N., (2005). Chromium adsorption from tannery effluents by activated carbons prepared from coconut shells by chemical activation with KOH and ZnCl<sub>2</sub>. *J. Chil. Chem. Soc.* 50, N° 4, p. 677-684.
- Buerge IJ and Hug SJ (1997) Kinetics and pH dependence of chromium(VI) reduction by iron(II). *Environ. Sci. Technol.* 31 (5) 1426-1432.
- Cabatingan, L. K.; Agapay, R. C.; Rakels, J. L. L.; Ottens, M.; van der Wielen, L. A. M. Potential of biosorption for the recovery of chromate in industrial wastewaters, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 2302-2309.
- Conner Jr (1990) Fixation of metals. In: Conner JR (ed.) *Chemical Fixation of Hazardous Waste*. Van Nostrand Reinhold. 58-171.
- EARY LE and RAI D (1988) Chromate removal from aqueous waste by reduction with ferrous ion. *Environ. Sci. Technol.* 22 (8) 972-977.
- EARY LE and RAI D (1989) Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C. *Am. J. Sci.* 289 180-213.
- EPA Environmental Protection Agency, (1990) *Environmental Pollution Control Alternatives*. EPA/625/5-90/025, EPA/625/4-89/023, Cincinnati, US.
- Dinesh M., K.P. Singh y V.K Singh., (2005). Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbons Derived from Agricultural Waste Materials and Activated Carbon Fabric Cloth, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 1027-1042.
- Fendorf SE and Li G (1996) Kinetics of chromate reduction by ferrous iron. *Environ. Sci. Technol.* 30 (5) 1614-1617.
- Garg V. K., Gupta Renuka, Rakesh Kumar, (2003), Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust. *Bioresource Technology*, 92. 79-81.
- Lin C and Vesilind PA (1995) The removal of hexavalent chromium from water by ferrous sulfate. *Proc. 27th Conf. of Hazardous and Industrial Wastes*. 568-577.
- Paterson J.W., (1975) *Wastewater Treatment Technology*, Ann Arbour Science, Michigan, pp. 43-58.
- Sedlak DL and Chang PG (1997) Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61(11) 2185-2192.