

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE UNA RESINA ANFOLÍTICA PARA INTERCAMBIO IÓNICO

Judith Cardoso Martínez y Minerva Ramírez Berriozabal

Área de Polímeros, Departamento de Física, CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, México, D.F. CP. 09340. E-mail jcam@xanum.uam.mx

Introducción

El cromo (VI) es sumamente cancerígeno y oxidante, Por lo que debe ser eliminado de efluentes líquidos que se vierten a redes del drenaje o de residuos sólidos que deben ser transportados. Los métodos para la remoción de cromo VI pueden ser divididos en dos categorías, los que se basan en la adición de algún material al agua para causar la precipitación o coprecipitación durante la coagulación, y aquellas basados en los procesos de intercambio iónico o adsorción.

Las características físicas de las membranas como intercambiadores de iones, empleadas por ejemplo en electrodiálisis, requieren que sus propiedades de transporte de especies a remover tiene que ser selectivo, por lo que la concentración o porcentaje de especies iónicas presentes en la membrana estén distribuidas homogéneamente, de tal manera que la conducción en el electrolito sea eficiente. El grado de entrecruzamiento y la densidad de carga afecta a las propiedades de la membrana. Un alto entrecruzamiento en la membrana mejora la selectividad y la estabilidad mecánica de la membrana pero reduce el hinchamiento de la misma e incrementa la resistencia eléctrica. Una alta densidad de carga reduce la resistencia e incrementa la selectividad

El objetivo del presente trabajo es la generación de una nueva resina anfolítica de intercambio iónico y evaluar su capacidad de adsorción de la misma con el cromo VI

Capacidad de adsorción de una resina

La relación de equilibrio entre adsorbente y adsorbato se describe mediante las isotermas de adsorción. El equilibrio de adsorción se establece cuando la concentración de contaminante remanente en la solución se haya en equilibrio dinámico con la que hay presente en la superficie del sólido. Los datos pueden obtenerse por medio de pruebas de laboratorio, que pueden también emplearse para determinar los efectos del pH, de la temperatura y de otras variables sobre el proceso de adsorción.

En el desarrollo de la isoterma de Langmuir se supone que el soluto se adsorbe como película monomolecular en la superficie del adsorbente. Esta es la isoterma más frecuentemente utilizada, que viene dada por la reacción:

$$X/M = k b C_e / (1 + k C_e) \quad (1)$$

donde : X es el peso del soluto adsorbido (mg); M es el peso del adsorbente (g); k es la constante de equilibrio (cm^3 de adsorbente/mg de adsorbato); C_e es la concentración de equilibrio del soluto (mg/L) y b es una constante que representa el recubrimiento en la monocapa por unidad de peso de adsorbente (mg de adsorbato/ g de adsorbente). La ecuación 1, puede describirse también en forma lineal tomando los inversos de ambos miembros:

$$1/(X/M) = (1/kb) (1/C_e) + (1/b) \quad (2)$$

La representación de $1/(X/M)$ en función de $1/C_e$ según la ecuación dos, conduce a una línea recta, que permite la determinación de los parámetros k y b a partir de la pendiente y de la ordenada al origen, respectivamente.

Experimental

Materiales y su caracterización

Se empleó el monómero de la N,N-dimetilaminaetilmetacrilato (Aldrich, 98), previamente purificada por destilación a presión reducida (84°C y 15 mm Hg) sobre CaH₂ y 1,3 dinitrobenzoceno como inhibidor de radicales. El monómero entrecruzante fue el etilenglicoldimetacrilato, el cual también fue destilado a presión reducida (87°C/5 mm Hg). La reacción de polimerización por radicales se realizó empleando el AIBN como iniciador disuelto en cloroformo. Las condiciones de la reacción en masa fueron las siguientes: 0.5% en mol de monómero entrecruzante, temperatura de 60°C durante 18 h en atmósfera de nitrógeno seco y con agitación mecánica las primeras 3 horas. Una vez concluido el proceso se lavó el polímero entrecruzado precursor (PEP) resultante con etanol. El polímero fue secado en un horno de vacío (50 mmHg) durante 24 h previa a su caracterización. Se confirmó su estructura por FTIR (Perkin Elmer) y Análisis Elemental (Perkin Elmer). Fue también determinada su estabilidad térmica por Termogravimetría (TGA)(Perkin Elmer).

El polímero entrecruzado fue funcionalizado por oxidación del nitrógeno terciario con H₂O₂ al 30 % en ácido acético glacial. La relación estequiométrica de [M]/H₂O₂ fue de 1:1.1, considerando la concentración de unidades repetitivas (M). La reacción se realizó a 70 °C durante 24 h, con agitación magnética. El producto generado fue filtrado y lavado con agua repetidas veces hasta que el pH del lavado fue de 6. La resina fue secada en un horno de vacío (50 mmHg) durante 24 h. Posteriormente fue tamizada con mallas de 100 y 270. La caracterización de la resina se realizó por Análisis Elemental y TGA.

Determinación de la capacidad de adsorción de la resina

Los experimentos se llevaron a cabo manteniendo la temperatura constante (21°C). Se realizaron seis experimentos por lotes con diferentes dosis de material tamizado, entre 0.3-1.3 g en 800 mL de una solución de cromo VI con una concentración inicial de 4 mg/L. La agitación fue continua, de 200 revoluciones por minuto, y un pH de 4 unidades. Se tomaron muestras de 5 mL a diferentes tiempos de contacto entre 30 min a 300 min. El volumen de las muestras no fue mayor al 15% del volumen de la solución empleada en cada experimento. El cromo VI fue determinado por una técnica colorimétrica empleando un equipo de UV-Vis (Perkin Elmer) a una longitud de onda de 540 nm, adicionándole 100 µL de difenilcarbazida y 100mL de H₂SO₄. Se realizó una curva de calibración con 6 puntos (R²=0.99).

Resultados y Discusión

En la Tabla I se muestra los resultados del Análisis Elemental del polímero precursor y de la resina. Los valores teóricos para la resina fueron obtenidos suponiendo la presencia de tres moléculas de agua por cada unidad repetitiva. Esta suposición esta soportada por la gran hidrosopicidad de la resina y confirmada cuantitativamente por los datos de Termogravimetría (ver abajo). Los resultados muestran una buena concordancia con la estructura propuesta para ambos materiales.

Tabla I. Análisis Elemental del polímero precursor y de la resina.

Material	%C		%H		%N	
	teórico	experim.	teórico	experim.	teórico	experim.
Polímero precursor	61.14	60.30	9.54	9.55	8.86	8.24
Resina Anfólitica	43.3	44.03	9.22	9.09	5.94	5.84

La estabilidad térmica de la resina fue determinada por Termogravimetría. Dos muestras de resina fueron analizadas. La primera fue secada nuevamente previa a su evaluación (R1) y otra sin este pretratamiento (R2); ambas fueron comparadas con el polímero precursor. Lo primero que se observa es la absorción de agua de R1 (aproximadamente 6% de agua) comparada con el 20% de absorción de agua de R2 en el intervalo de 25 a 100°C, mostrando su alta capacidad hidróscopica. El polímero precursor (PEP) no muestra ninguna pérdida de masa en este intervalo. Este último presenta dos etapas de descomposición en los intervalos de 190 a 300 °C con una pérdida del 50% y de 300 °C a 400°C con una pérdida del 41% y con un residuo del 6% a 600°C. En el caso de la resina ambas presentan tres etapas de descomposición. La primera en el intervalo de 110-220 con una pérdida de 34%; la segunda de 220-325 con una pérdida de 16% y finalmente de 325 a 400 °C con una pérdida de 36% y un residuo de 10% a 600°C. Por lo tanto, se puede concluir que la resina es estable térmicamente hasta 100°C.

Los resultados de las pruebas de la capacidad de absorción de la resina se muestran en la Tabla 2. Los mejores resultados se consideran para la prueba de 1g de resina con una capacidad de absorción de casi el 50 % a todos los tiempos considerados, ver Figura 1.

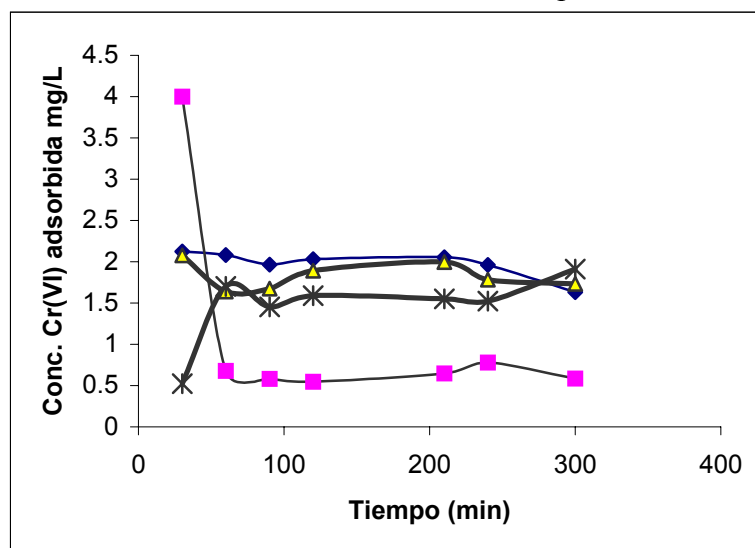


Figura 1: Concentración de Cr(VI) adsorbido como función del tiempo para 4 experimentos a □: 0.3 ,○: 0.85, *:1 y ▽: 1.3 mg de resina.

Tabla 2. Resultados de la capacidad de adsorción de la resina

Tabla 2. Resultados de la capacidad de adsorción de la resina												
Tiempo De Contacto (min)	Cantidad de resina (g)											
	0.3		0.5		0.7		0.85		1.0		1.3	
	Concentración final de Cromo VI											
	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
30	0	100	3.08	23	3.29	18	1.92	52	1.88	53	3.48	13
60	3.32	17	3.16	21	3.31	17	2.37	41	1.94	52	2.3	43
90	3.42	14	3.25	19	3.35	15	2.33	42	2.04	49	2.55	36
120	3.45	14	3.22	20	3.42	16	2.11	47	2.0	50	2.42	39
210	3.35	15	3.37	16	3.49	13	2.00	50	2.0	50	2.45	39
240	3.22	20	3.4	17	3.49	13	2.21	45	2.04	49	2.48	38
300	3.42	16	3.4	15	3.53	12	2.26	44	2.37	41	2.09	48

En la Tabla 3 se muestran los datos utilizados para obtener la isoterma de Langmuir.

Tabla 3. Datos para Isotherma de adsorción de Cromo VI

Prueba	m_{resina} (mg)	Ce=conc eq	$x=a=mCr$ (mg/L)	x/m (mg/mg)	$Ce/(x/m)$
1	0	4	0	0	
2	300	3.22	0.975	0.00325	990.769231
3	500	3.37	0.7875	0.001575	2139.68254
4	700	3.49	0.6375	0.00091071	3832.15686
5	850	2.21	2.2375	0.00263235	839.553073
6	1000	2.04	2.45	0.00245	832.653061
7	1300	2.09	2.3875	0.00183654	1138.01047

Con los datos de la tabla 3 se procedió a obtener la figura 2.

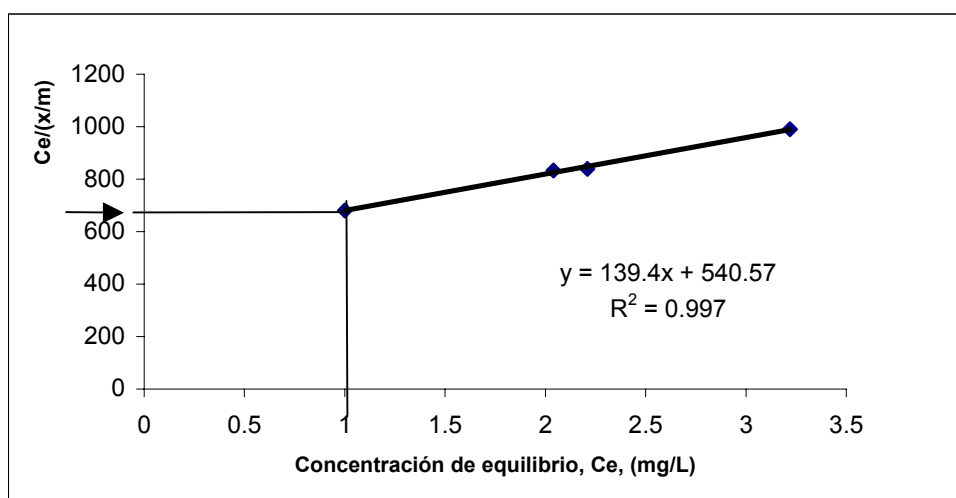


Figura 2. Isotherma de Langmuir para la resina anfolítica

De la Figura 2 se tiene que $y=Ce/(x/m)$ donde x es la cantidad de Cr(VI) que puede ser adsorbido, por lo que reorganizando $x=(Ce*m)/y$ donde: $Ce=1$ mg/L, concentración máxima por la NOM-127; $m=1,000$ mg, cantidad base $y= 680$ mg/L, valor obtenido de la figura 2. Por lo que un gramo de resina adsorbe: $x=(1.0*1,000)/680=1.59$ mg de cromo VI, con la condición de que la concentración final de equilibrio en la solución no sea mayor a 1 mg/L.

Conclusiones

La resina anfolítica entrecruzada al 0.5% es térmicamente estable hasta 100°C. Su capacidad de adsorción de Cromo VI es de 1.59 mg por gramo de resina anfolítica. Actualmente se están probando resinas que han sido sintetizadas en nuestro laboratorio con un mayor grado de entrecruzamiento para mejorar de adsorción de la resina frente al cromo.

Agradecimientos: Agradecemos al M. en C. Ulises Morales, el apoyo técnico en la determinación del Análisis Elemental y en el análisis espectroscópico del cromo.

Bibliografía

1. R.S. Romalho, Tratamiento de Aguas Residuales. Ed. Reverté S.A. (1991).
2. G. Lunn and E. B Sansone. J. Chem. Ed. **66**, 443 (1989).
3. Luciano Sandoval. Informe Interno, IMTA (2003).