

# RESINAS TIPO GEL FUNCIONARIZADAS Y SU USO COMO INTERCAMBIADORES IÓNICOS PARA ELIMINAR Cr(VI) DE AGUAS RESIDUALES

Jesús Ortiz Palacios y Judith Cardoso Martínez\*

*Departamento de Física, CBI, UAM-I, Apartado Postal 55-534, México, D.F. 09340, México-  
[jcam@xanum.uam.mx](mailto:jcam@xanum.uam.mx).*

**Abstract.** Los polímeros quelatantes han tenido gran auge como materiales intercambiadores de iones en el tratamiento de agua. Fueron generadas tres resinas de intercambio iónico basadas en la 4-vinilpiridina y divinilbenceno y posteriormente funcionalizadas con grupo N-óxidos. Los materiales fueron caracterizados y evaluadas sus propiedades de absorción de iones cromo a concentraciones de 4 y 500 ppm empleando la técnica en batch y columna. La eficiencia de la eliminación de iones cromo fue incrementada cuando se protonaron con HCl los grupos N-óxido y fue posible reutilizar la resina hasta diez ciclos manteniendo una remoción de cromo superior al 95%. Los estudios realizados mostraron una fuerte correlación entre la morfología y la concentración de grupos iónicos de las resinas y su capacidad de adsorción de los iones cromo.

## Introducción

Los polímeros intercambiadores de iones han sido ampliamente estudiados debido a su alta selectividad para iones específicos. Una gran variedad de grupos funcionales pueden ser introducidos para realizar reacciones altamente versátiles de absorción de cationes o aniones, a través de una unión electrostática en la matriz polimérica. El uso de la técnica de suspensión ha permitido generar estructuras microporosas empleando disolventes orgánico o mezclas de ellos, conocidos como porógenos, produciendo resinas con diferente tipo de morfologías y con mayores áreas superficiales. De acuerdo a lo expuesto, el objetivo de este trabajo fue sintetizar resinas porosas tipo gel con áreas superficiales y su evaluación como polímeros de intercambio iónico para la eliminación del  $\text{Cr}^{+6}$  en aguas residuales.

## Sección Experimental

**Síntesis de los materiales.** En la síntesis de las resinas funcionalizadas se empleo como polímeros precursores a las resinas quelatantes discutidas en otro lado[1]. Los materiales fueron funcionalizados de acuerdo a la siguiente técnica: en un matraz redondo de 3 bocas, previsto de un agitador magnético, termómetro, refrigerante, y dispositivo para introducir nitrógeno, se adicionó la resina precursora (PM10, PM20 o PM40) y ácido acético. Posteriormente, el matraz fue calentado hasta alcanzar la temperatura de 80 °C. Se adicionó  $\text{H}_2\text{O}_2$  en dos partes: un equivalente con respecto al grupo piridínico y después de 3 h se adicionó otros 0.3 equivalentes. El tiempo total de la reacción fue de 18 h. La resina precursora mostró un color blanco, mientras la funcionarizada un color amarillo claro. La eliminación del exceso de ácido acético se realizó con varios lavados de agua desionizada, hasta alcanzar un pH de 6. Los últimos residuos de ácido acético se eliminaron a través de una destilación azeotrópica. El material fue secado en una estufa a vacío a 50 °C durante 48 horas. Los polímeros fueron caracterizados por las técnicas de FTIR (Perkin Elmer, Spectrum GX) Análisis Elemental (Perkin Elmer), TGA (Perkin Elmer Pyris), Adsorción de nitrógeno y SEM (Zess DSM 940).

**Evaluación como polímeros quelatantes.** Los estudios sobre la capacidad de adsorción fueron divididos en tres etapas: En la primera etapa se trabajó por la técnica en batch, en las mismas condiciones que fueron descritas en [1]. En la segunda etapa. Los estudios se realizaron en columna de la siguiente manera: en una bureta de 50 ml se empaquetó 0.5 g de resina, se adicionó 40 ml de disolución 4 ppm de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Las mediciones se tomaron

al salir la solución a través de la bureta. Una vez realizado los estudios en columna, se trabajó con la resina con mejor capacidad de retención, para buscar el tipo de contraíón, que ayude a la regeneración de la misma. Finalmente, se evaluó la capacidad de absorción empleando nuevamente la técnica de columna pero con una disolución de 500 ppm de  $K_2Cr_2O_7$ . Se tomó 2 buretas de 50 ml, se empaquetó 1 g de resina seca, a una de ellas se le adicionó HCl 1M, mientras que, la otra se adicionó NaCl al 5%. El  $Cr^{6+}$  fue cuantificado en todos los casos por la técnica espectroscópica de UV-Vis.

## Resultados y discusión

Los resultados de Análisis Elemental se resumen en la Tabla I, corregidos por la incorporación experimental de grupos piridínicos en el copolímero precursor.

**Tabla I. Análisis elemental de los copolímeros funcionalizados**

Polímero funcionalizado	Análisis Elemental %									
	N %		C %		H %		N %		O %	
	INC <sup>a</sup> .	Cal <sup>b</sup> .	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.
RI10	81.6	90	61.4	61.8	7.0	6.8	7.7	8.7	-	22.7
RI20	67.2	80	64.1	65.2	7.0	6.8	6.2	7.6	-	20.4
RI40	41.2	60	71.3	75.8	7.3	7.0	4.1	5.2	-	12.0

INC=% de nitrógeno incorporado en la cadena. Cal= % de nitrógeno calculado en la estequiometría

Los espectros de infrarrojo se presentan en la Figura 1, donde se muestra a la resina precursora (PM10) y la funcionalizada (RI10) con el 10% de entrecruzamiento. Los otros materiales con diferente entrecruzamiento presentaron rasgos similares. Se observa una banda ancha en la región  $3434\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la presencia de agua, en concordancia con los datos de TGA. El espectro del RI10 muestra bandas en  $1658\text{ cm}^{-1}$  y  $848\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden al grupo N-O. La línea vertical que une a los dos espectros (ver Figura 1) señala que la banda en  $1598\text{ cm}^{-1}$  de PM10 desaparece en la RI10, lo que indica que la funcionalización del polímero precursor se realizó exitosamente.

En la tabla II se resume los datos termogravimétricos. La temperatura de descomposición decrece al funcionalizar las resinas y se incrementa la cantidad de agua absorbida del 5% al 19% entre el precursor y la funcionalizada, debido a la presencia de los grupos iónico N-óxido. Los polímeros muestran dos etapas de descomposición consecutivas, señalando nuevamente una menor estabilidad térmica de ellos con respecto a los precursores.

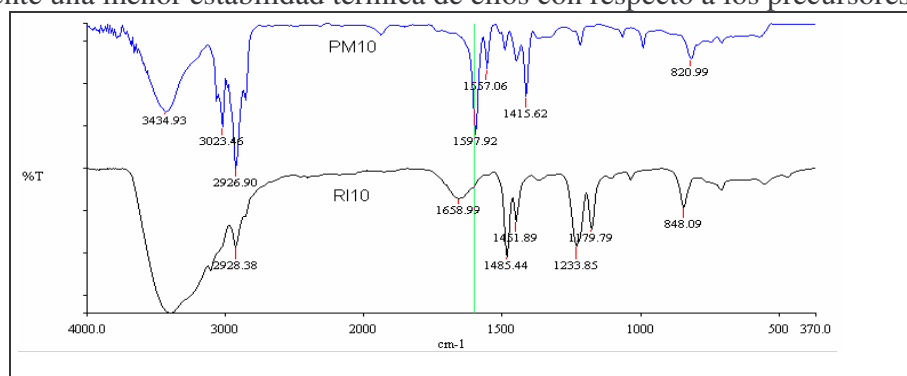


Fig. 1. Espectros de FT-IR del copolímero precursor (PM10) y el quelatante (RI10).

En la figura 2 se presenta los microgramas de las resinas funcionalizadas. Se nota que la estructura esférica que se tenía inicialmente, está fracturada debido a la reacción de oxidación. Con estas micrografías no se puede saber si tiene un efecto en el área

superficial. Las pruebas de absorción de nitrógeno de RI40, muestra una isoterma (ver Figura 3) con histéresis que se asocia a un comportamiento tipo 4. El área superficial del copolímero es afectado fuertemente por la funcionalización. No se esperaba este cambio tan drástico, ya que se ha reportado que al funcionalizar los copolímeros de estireno-DVB, su área superficial decrece solo en un 5% con respecto a su precursor [2].

Tabla II. Estabilidad Térmica de los materiales sintetizados

Polímero	% agua	T desc. Inicial (°C)	% pérdida de masa	T desc. Final (°C)	% pérdida de masa (final)
RI10	19	230	20	334	47
RI20	16	228	17	387	40
RI40	7	236	9	407	42



Figura 2: Microfotografías de las resinas funcionalizadas al 40%

En la figura 4 se presenta la grafica obtenida de las resinas funcionalizadas para evaluar su capacidad de intercambio iónico, en donde el eje de las ordenadas corresponde a la capacidad de retención (q) de la resina. Se observa, que la cinética de la resina RI20 presenta una capacidad de retención máxima en el tiempo de 50 horas. Después hay una desorción y vuelve a presentar un incremento de la capacidad de retención. Por otro lado, las resinas RI10 y RI40, presentan una capacidad de retención que se va incrementando conforme transcurre el tiempo. En la resina RI40, no se afecta su velocidad de adsorción, a pesar de que las esferas estén fracturadas. La resina RI20, muestra una estructura lamelar de acuerdo a los microgramas obtenidas por SEM, asociada a un material tipo gel; donde el tiempo de difusión de las partículas es más lenta, como se observa en los dos primeros puntos. La cinética de este material es casi constante, lo que se asume que el material en este tiempo se está hinchando, una vez que el material se ha hinchado la capacidad de retención va aumentando conforme transcurre el tiempo. Cuando la resina RI20 sufre la desorción, hace suponer que la interacción del nitrógeno con el ión cromato  $CrO_4^{-2}$  es débil, aunque es posible que el hinchamiento del material afecte la interacción entre los iones. En los polímeros intercambiadores, la capacidad de retención depende de la cantidad de grupo iónico presentes en la matriz polimérica.

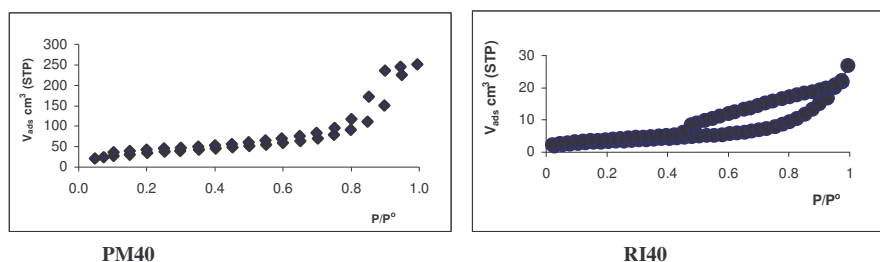


Figura 3. Isotermas de absorción de las resinas precursora (PM 40) y funcionalizada (RI40).

**Método en columna.** El método batch presenta cierta desventaja, ya que al estudiar la capacidad de intercambio al llegar al equilibrio iónico entre la solución y la resina; presenta interferencia en los datos. Por esta razón, se realizó también estudios en columna. En la Fig. 5 se presentan los resultados de la capacidad de retención (q) como función del número de ciclo, donde cada ciclo es definido como el volumen final total que paso a través de la columna. De la gráfica se observa, que la resina RI10 presenta mayor capacidad de retención de iones cromatos ( $CrO_4^{-2}$ ), en un menor número de ciclos. En cambio, las resinas RI20 y RI40 siguen incrementando su capacidad de remoción en cada ciclo, hasta llegar al ciclo 5 donde se mantiene casi constante; posteriormente, se observa una desorción de iones cromato, de la misma forma como se presentó con las pruebas en batch. Con esto se reafirma la suposición acerca de la interacción de los iones con el grupo N-óxido, aunque no hay que olvidar la morfología de la resina también puede estar interviniendo en este efecto. Para la RI10 es mucho mejor tener una estructura totalmente porosa, con áreas superficiales bajas, debido a que presenta mayor capacidad de retención en el primer ciclo, aunque hay que considerar que este material tiene mayor contenido iónico. Por otro lado, la resina RI40 tiene áreas superficiales altas, pero su capacidad de retención menor durante el primer ciclo, considerando que tiene el menor contenido iónico de las 3 resinas.

Con estos resultados se trabajó con la resina RI10 para buscar el tipo de contraíón que debe contener la matriz polimérica, que es otro factor importante en la regeneración de la resina y recuperación de los iones. La columna se preparó como se indicó en la parte experimental. A la resina con los grupos N-óxido que en principio no contenía ningún contraíón: se le hizo pasar una solución de NaCl 5% a través de la bureta, mientras que en otra bureta fue preparada con disolución de HCl 1M, con la finalidad de tener diferentes contraíones que neutralizaban las cargas del N-óxido. Se trabajó con disolución de 4 ppm. de dicromato. La diferencia con los estudios anteriores, es que ahora al término de cada ciclo se regeneró la resina con solución de 5% de NaCl, realizando hasta 10 ciclos. En la figura 6 se presenta la capacidad de retención de la resina, con diferentes contraíones en el oxígeno como función del número de ciclos. En la figura 6 se observa que al estar presente los contraíones, la capacidad de remoción de iones cromato aumenta. En el primer ciclo la columna con HCl presenta mayor capacidad de remoción, que la columna NaCl. Mientras que incrementa su capacidad de remoción la columna NaCl en el ciclo 2. Aunque pareciera que la columna NaCl es mejor porque la remoción de iones se mantiene constante y la columna HCl elimina por completo los iones cromato de la solución, recordemos que se buscan resinas que puedan eliminar los iones monovalentes  $HCrO_4^{-1}$ s. Aunque no elimina en su totalidad los iones cromato, la columna con NaCl también es aceptable, ya está dentro de las normas operativas de CONAGUA (NOM-127-SSA1), que establece el límite de  $Cr^{+6}$  en el agua de 0.5 ppm, para que pueda ser utilizada en el consumo humano y que no presente ningún riesgo para la salud.

**Estudios a concentraciones altas de  $Cr^{+6}$ .** En la Tabla III se presenta los datos obtenidos en esta prueba. El número de ciclos indica el número de veces que la solución fue adicionada a través de la columna hasta eliminar los iones cromato. Esto se hace porque ahora siempre habrá una competencia entre iones cromato  $CrO_4^{-2}$  con los contraíones  $Cl^{-1}$ .

En el caso de la columna con HCl sólo requirió de 2 ciclos y en la columna con NaCl, requirió de 10 ciclos, aunque al final no se pudo cuantificar la concentración de iones cromato. Por otro lado, la regeneración de la resina con HCl se llevó a cabo, requiriendo de

más tiempo en la regeneración. La capacidad de remoción de iones cromato, que presentó la resina tratada previamente con HCl fue de 99.8%.

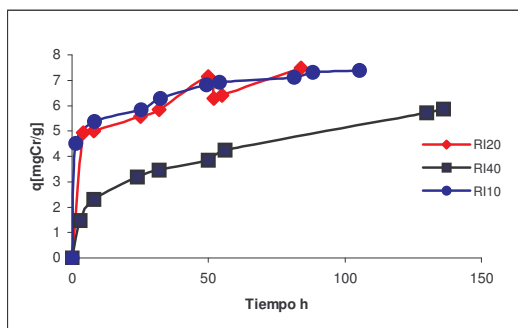


Fig. 4. Capacidad de adsorción en batch a 4 ppm.

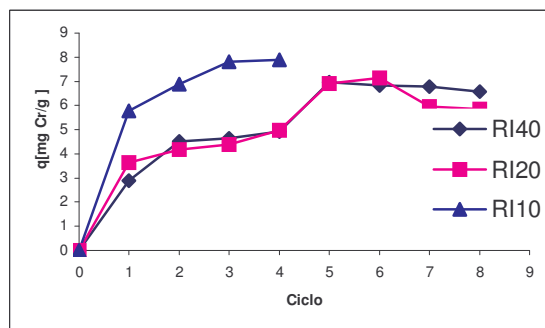


Fig. 5. Capacidad de adsorción en columna a 4 ppm.

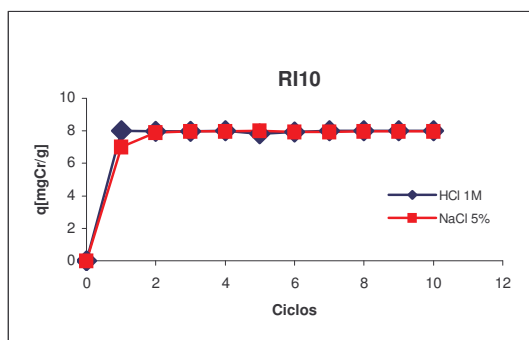


Fig. 6. Capacidad de adsorción de la resina con HCl y NaCl a 4 ppm

Tabla V. Concentración final de iones Cr como función del número de ciclos 500 ppm

Columna con:	No de ciclos	Concentración final de iones cromato (ppm)
HCl	2	0.0848
NaCl	10	>50 ppm

## Conclusiones

Se generaron resinas funcionalizadas tipo gel con excelentes capacidades de absorción del ion cromato. El comportamiento de la resina estuvo en función de su estructura morfológica y la cantidad de grupos iónicos presentes. El grupo N-óxido al ser protonado fue más eficiente en la absorción de cromo, pero no en su regeneración. Se reutilizó la resina de intercambio iónico hasta diez ciclos con una eficiencia de remoción del 95% a 4 ppm. A altas concentraciones de iones cromato (500 ppm) se logró eliminar el 99 % del cromo en dos ciclos en soluciones de HCl.

## Referencias

- [1] J. Cardoso, J. Ortiz. Obtención de resinas microporosas y su uso como polímeros quelatantes para eliminar metales pesados: Memorias del XIX Congreso Nacional de la SPM. 2006, Saltillo, Coahuila, México.
- [2] E. S. Dragan, E. Avram, D. Axente, C. Marcu. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 2004, 42, 2451-2461.