

Efecto de la neutralización en resinas microporosas con grupos N-óxido en la cinética de adsorción del Cr(VI)

Ortiz J y Cardoso J

Área de Polímeros, Depto. de Física, DCBI, UAM-I, México, D.F. 09340

jcam@xanum.uam.mx

1. Resumen

Ante la problemática de la contaminación de ríos y lagos con metales pesados, se ha intensificado la aplicación de intercambiadores iónicos para remover estos iones de las aguas residuales antes de ser desechadas al drenaje. Este trabajo presenta el uso de resinas de intercambio iónico obtenidas en suspensión a partir de la 4-vinilpiridina y DVB, utilizando tolueno/hexano (40:60) como porógeno y posterior oxidación para generar grupos N-óxido. La morfología obtenida por SEM fue de una resina microporosa. La capacidad de intercambio iónico fue evaluada en columna con disoluciones de dicromato de potasio (4 ppm) y a tres pH's, con la resina neutralizada con HCl. La cinética de adsorción dependió fuertemente del pH de la solución: a pH=6.5, el tiempo al cual llegan al equilibrio (*te*) fue de 20 h con una remoción 98%, y a pH a 4.4, el *te* fue 30 min con una remoción del 75% de Cr(VI).

2. Introducción

El agua es un recurso importante y abundante que desempeña un papel vital en nuestras vidas. El aumento en la población, el crecimiento de las industrias y el uso de varios productos químicos peligrosos están originando el aumento de descarga de aguas. Específicamente en los últimos años, la contaminación de ríos y lagos con metales pesados se ha convertido en una preocupación primordial, debido a que los metales pasados generan serios problemas a la salud y al medio ambiente.

Las industrias que se dedican a la fabricación de baterías, pinturas y pigmentos, explotación minera, fundidores de plomo, cerámica y de cristal, han dado lugar en corrientes locales de agua a niveles elevados de plomo (Pb), cromo (Cr) y cadmio (Cd), entre otros. Ante este problema se han buscado varios métodos, que permitan eliminar o remover iones. El uso de intercambiadores iónicos es un método fácil de emplear para dicho fin; sin embargo, no existe un intercambiador que sea capaz de eliminar varios iones; es decir, la selectividad es

pobre. Debido a este hecho, se continúan desarrollando nuevos intercambiadores iónicos, buscando mayor selectividad hacia diversos iones.

Este proyecto presenta la producción de una resina de intercambio iónico que contiene en su matriz polimérica el grupo N-óxido. Éste fue incorporado en estructuras poliméricas conteniendo 4VP y DVB y, posteriormente fueron realizados estudios para determinar su capacidad de intercambio iónico de las resinas para la remoción del Cr^{+6} a diferentes pHs.

3. Condiciones Experimentales

3.1. Obtención de la resina

Los copolímeros fueron sintetizados en suspensión utilizando como monómeros a la 4-vinilpiridina (4VP) (90% en mol; Aldrich) y el divinilbenceno (DVB, Aldrich) (10% en mol) como agente entrecruzante. Se utilizó 2 % de alcohol polivinílico como agente de suspensión, 1.3% de AIBN como iniciador de radicales libres y 40%/60% de una mezcla de tolueno/ hexano como porógeno. La reacción se realizó a 80 °C por 24 h. El material resultante se lavó con una mezcla compuesta de metanol/agua, haciendo lavados sucesivos hasta que la mezcla metanol/agua no se observara turbia. Posteriormente, se filtró con una malla. El copolímero fue secado en una estufa al vacío a 50 °C por 72 horas. La funcionalización del copolímero se realizó de la siguiente forma: En un matraz redondo se adicionó la resina previamente pesada y ácido acético y se calentó hasta 70°C. Se adicionó peróxido de hidrógeno en 2 partes. Un equivalente se adicionó primero, después de 3 horas se adicionó 0.3 equivalente más. La eliminación del ácido acético en exceso se realizó con varios lavados con agua desionizada, hasta alcanzar un pH de 6. Finalmente se realizó una destilación azeotrópica, para eliminar residuos de ácido acético. El material fue secado en una estufa a 50 °C por 72 horas. Las resinas resultantes fueron caracterizadas por FTIR (Perkin Elmer), Análisis Elemental, porcentaje de hinchamiento y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

3.2 Capacidad de intercambio iónico

Las pruebas se realizaron en batch y en columna (1 g de resina en cada caso) con una solución de K_2CrO_4 a 4 ppm. Para cuantificar los oxianiones del Cr^{+6} se utilizó la técnica de espectroscopía colorimétrica de ultravioleta visible UV-Vis [1]. Los pH utilizados fueron 6.5, 4.0 y 2.0 modificando la solución con HCl al 0.1 M.

4. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra la caracterización por FTIR de la resina precursora (PM10) y funcionalizada (RI10). En el espectro de PM10 se observan las siguientes bandas de absorción: de 1415 a 1597 cm^{-1} asociada a la vibración de los anillos aromáticos que

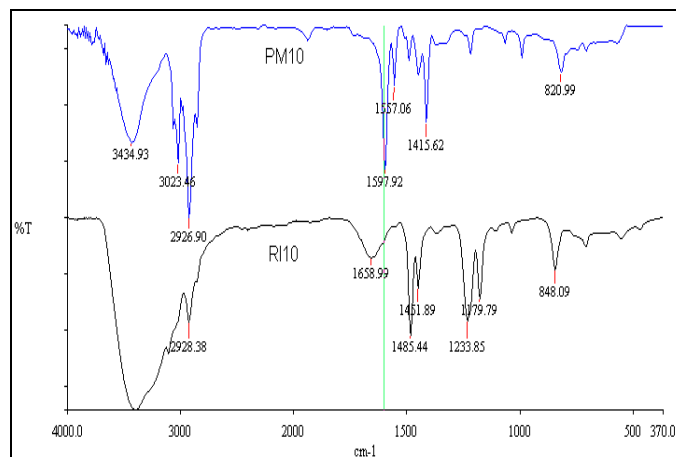


Figura 1. Espectros FT-IR de los Copolímeros precursor (PM10) y funcionalizado (RI10)

corresponden a la vibración C=C, C=N, mientras la absorción en 3023 cm^{-1} corresponde a la vibración del grupo C-H insaturado correspondiente al anillo aromático; la absorción en 2926 cm^{-1} , se asigna a la vibración del grupo CH₂ del grupo etilo o cadena alifática; la vibración 820 cm^{-1} es típica de anillos aromáticos di y tri substituidos; la absorción en 3434 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace –O-H, debido a la presencia de agua. En el espectro de RI10 es el copolímero N-óxido, donde tiene dos adsorciones características del grupo N-O; en 1233 cm^{-1} y en 848 cm^{-1} . El Análisis Elemental mostró una funcionalización del 96.4%.

De acuerdo a las fotografías de SEM, la resina PM10 mostró una morfología típica de una resina tipo microgel, con un grado de hinchamiento de 43.9%, modificándose la morfología con la funcionalización de la resina (RI10) debido al alto poder oxidante del H₂O₂. (ver Figura 2); sin embargo ésta última mostró un mayor grado de hinchamiento después de la funcionalización 242%, factor importante en la capacidad de adsorción.

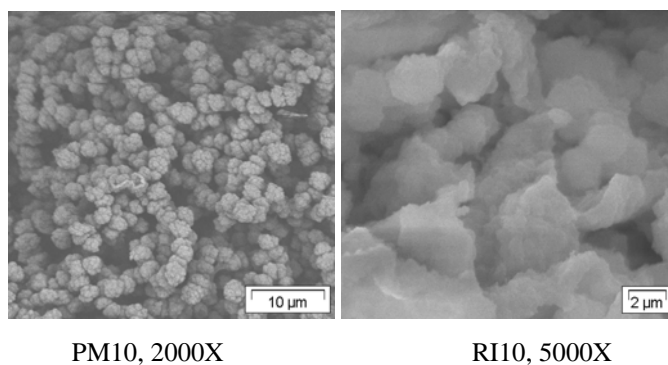


Figura 2. Micrografías de las resinas precursora (PM10) y funcionalizada (RI10)

Tabla 1. Capacidad de intercambio iónico de la resina RI10 en batch y columna a tres pH diferentes.

Prueba en Batch			Prueba en columna
pH	% de remoción	t(h)	C _{final} Cr ⁺⁶ (ppm)
6.5	98.1	20	0.0100
4.0	75.03	0.5	0.0370
2.0	---	...	0.0477

Como puede observarse de estos experimentos, el pH de la solución juega un papel muy importante en la cinética de adsorción del Cr⁺⁶. El modelo cinético con el que mejor se ajustaron los datos de las pruebas en batch, a pH de 6.5, fue el de una cinética de primer orden $(\ln C_t/C_0) = -kt$, donde k es la constante de velocidad de adsorción del Cr⁺⁶. Los valores obtenidos fueron de $4.73 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $1.64 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para PM10 y RI10, respectivamente. A pH=4, la $k = 3.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Estos datos se pueden explicar considerando que a bajos pH, los iones cromatos ácido (HCrO₄⁻) son las especies predominantes, mientras que los iones cromatos (CrO₄⁻²) son las especies principales en soluciones con un pH igual o superior a 7.0 [2] y, debido a que el grupo N-óxido es considerado como uno de los mejores aceptores de protones, éstos pueden ser protonados en presencia de HCl y provocar una capacidad de remoción del Cr⁺⁶ en tiempos cortos (0.5 h), a través de un mecanismo de interacción electrostática entre el Cr⁺⁶ y el grupo N-óxido protonado.

5. Conclusiones

La resina PM10 mostró una constante de velocidad de adsorción mayor que el de la resina funcionalizada con grupos N-óxido a un pH de 6.5. La cinética de adsorción del Cr⁺⁶

en las resinas N-óxido fue dependiente del pH, mostrando un porcentaje de remoción de 98.81 % a un pH de 2 por la técnica de columna.

6. Referencias.

[1] M. S. Herrmann, *J Chem Ed*, **1994**, 71, 323.

[2] Arslan M, Yigitoglu M, Soysal A, *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 101, 2865.

Agradecimientos: A la Ing. Patricia Castillo por su apoyo en la obtención de las imágenes de SEM. Al M en C. Ulises Morales y al Sr. Roberto Zayas del laboratorio de docencia en Química por la obtención de los datos de Análisis Elemental.