



Remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas sintéticas empleando membranas poliuretano-nanotubos de carbono oxidados.

Removal of hexavalent chromium from synthetic aqueous solutions using polyurethane-oxidized carbon nanotubes membranes.

Francisco Javier Galván Cabrera¹, Carlos Velasco Santos^{2,3}, Ana Laura Martínez Hernández^{2,3}, Zeferino Gamiño Arroyo¹ y Rosalba Fuentes Ramírez^{1*}.

¹Departamento de Ingeniería Química, DCNE, Universidad de Guanajuato. Noria Alta s/n, Guanajuato, Gto. 36050. México. ²Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, Campus Juriquilla, Querétaro, Qro., México, 76230, ³División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Querétaro, Avenida Tecnológico s/n, Querétaro, Qro., México, 76000. *email: rosalba@ugto.mx.

Resumen

En este trabajo se presenta un proceso para remover cromo hexavalente de soluciones acuosas sintéticas. Se implementó un sistema de filtración utilizando membranas de poliuretano-nanotubos de carbono oxidados (PU-NTCox.) para probar su potencial de remoción, lográndose una remoción máxima del 87.7% con la membrana de PU-0.30%NTCox.

Palabras clave: Remoción, cromo hexavalente, membrana, nanotubos de carbono.

Abstract

This paper presents a process to remove hexavalent chromium from synthetic aqueous solutions. A filtration system that used polyurethane-oxidized carbon nanotubes (PU-NTCox.) was implemented to test their potential for removal. A maximum removal of 87.7% with PU-0.30% NTCox. membrane was achieved.

Keywords: Removal, hexavalent chromium, membrane, carbon nanotubes.

Introducción

La contaminación de los sistemas acuíferos suele presentar metales pesados (Cr, Pb, As, Hg), esto representa un grave

problema para la salud humana, debido a su elevada toxicidad. Su presencia puede ser debida a fuentes naturales o a



procesos industriales que generan aguas residuales con trazas de metales pesados, siendo uno de ellos el cromo, el cual, no se encuentra en la naturaleza en estado libre sino como constituyente de minerales, principalmente en dos estados de oxidación: trivalente Cr (III) y hexavalente Cr(VI). El cromo trivalente se encuentra en los alimentos y es esencial para mantener el metabolismo normal de la glucosa [12]. El cromo hexavalente resulta ser perjudicial para la salud, ya que puede estar implicado en la patogénesis de algunas enfermedades del hígado, riñón, pulmón y cánceres gastrointestinales [13]. Las especies de cromo son contaminantes del agua, generalmente como resultado de alguna contaminación industrial incluyendo fábricas de curtido, acereras, galvanoplastia industrial, conservación de madera [2, 11, 14, 15]. Debido a la grave toxicidad del Cr (VI), la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido la concentración máxima de contaminantes de cromo hexavalente, como 0.5 mg/L en aguas para uso doméstico [5,8]. La eliminación más común de cromo hexavalente de soluciones acuosas ha sido la técnica de precipitación en condiciones alcalinas [9]. Otras tecnologías también usadas son: la precipitación química, la filtración con membranas, resinas de intercambio iónico, extracción líquido-líquido, adsorción. El caso de la adsorción tiene ventajas respecto a los otros métodos con alto costo y baja viabilidad, cuando los

sistemas a limpiar son de una concentración baja del contaminante.

Los nanotubos de carbono (NTCs) han sido objeto de estudio multidisciplinario intenso desde su descubrimiento [10]. Algunas investigaciones los han considerado como materiales absorbentes para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos como por ejemplo: colorantes, benceno, Ni (II), Am (II), etc. [3, 6, 16, 17,18]. Así, los NTCs de pared múltiple podrían resultar material adecuado para la preconcentración y solidificación de contaminantes procedentes de aguas residuales. La adsorción de iones metálicos empleando nanotubos de carbono múltipared ha sido estudiada en sistemas por lotes para conocer la cinética en función del contenido de sólidos, del tiempo de contacto, del pH y la concentración inicial [7].

En este trabajo se presenta un proceso en continuo que emplea un sistema de filtración con membrana de poliuretano-nanotubos de carbono oxidados para remover Cr (VI) de soluciones acuosas sintéticas. El sistema permite aprovechar la capacidad de los nanotubos de carbono como adsorbente de iones metálicos, soportándolos en el polímero. El proceso presenta ventajas tanto en el manejo como en el tiempo de operación.

Materiales y Métodos.

Nanotubos de carbono oxidados (NTCox.) fueron mezclados con



poliuretano para obtener membranas de poliuretano-nanotubos de carbono (PU-NTCox.), las que fueron expuestas por filtración a soluciones sintéticas de Cr (VI) para conocer su capacidad de remoción del ión de cromo.

El tratamiento oxidativo del material grafitico consistió en colocar 1.0 g de nanotubos de carbono multipared, marca Sunnano, en un matraz de tres bocas junto con una mezcla de H_2SO_4 - HNO_3 (98%-70%) 1:3 v/v, que actuó como agente oxidante, el sistema fue sometido a reflujo durante 3 h a 80 °C. Posteriormente, se filtró y se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro, se secó y disgregó para pasar la malla 325 (menor 74micras).

Se utilizó la espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier para determinar los grupos funcionales presentes en los nanotubos de carbono oxidados. Además, se determinó la concentración relativa de grupos carboxílicos presentes en la estructura del nanomaterial a través de una titulación ácido-base (HCl-NaOH), siguiendo la técnica de Datsyulk [4]. Se determinó el área superficial y distribución de poro de los nanotubos de carbono antes y después de la oxidación por el método Brunauer-Emmentt-Telle (BET), en un equipo de fisisorción de N_2 (ASAP 2010 V5.03).

Para la síntesis de las membranas se utilizó el polioxipropilenglicol (*componente A para asientos*) y toluendiisocianato (*componente B para*

vaciado), marca: *Poliformas Plásticas*, empleando una relación en peso de 8A:3B. La membrana se obtuvo colocando en un recipiente de polietileno el *componente A*, junto con la carga de nanotubos de carbono oxidados correspondiente (0.0, 0.15, 0.30, y 0.45% en peso), se mezclaron los componentes y se agregó el *componente B* volviendo a mezclarse.

La espuma obtenida se dejó secar por 10 minutos y se recortó para obtener la membrana con diámetro y espesor promedio de 4.8 y 0.5 cm respectivamente.

La concentración de Cr (VI) en solución acuosa se determinó con el método colorimétrico indirecto. Este método se basa en la reacción entre Cr (VI) y la difenilcarbazida, que produce un complejo color violeta [1]. La determinación cuantitativa de Cr (VI) de las muestras se realizó midiendo la absorbancia de la muestra en un espectrofotómetro de UV-Visible (VELAB 722-2000) a una longitud de onda de 540 nm. La concentración de la muestra se calculó por medio de una curva de calibración (Concentración vs. Absorbancia). Para el estudio de remoción de cromo hexavalente, se expusieron membranas de PU y PU-NTCox. a soluciones sintéticas de concentración inicial de 1 mg/L de Cr (VI), las cuales se obtuvieron a partir de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$ 99.9%, marca Baker) y ajustando el pH a 2 con la adición de HCl y NaOH 1M. La solución



se alimentó al sistema de filtración con ayuda de una bomba, permitiendo el contacto con la membrana durante un período operación de 4.5 h y a presiones de 1 a 3 kg/cm². Para las mediciones, las muestras fueron recolectadas cada 30 min para su posterior

análisis por espectroscopia UV-Visible. El diagrama esquemático del sistema se muestra en la Figura 1.

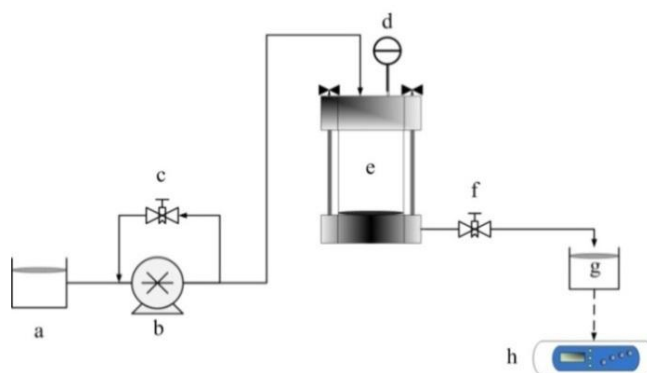


Figura 1. Representación esquemática del sistema de filtración utilizado para la obtención de los perfiles de remoción de Cr (VI). a) Tanque de almacenamiento, b) Bomba, c) Bypass, d) Manómetro, e) Celda de filtración, f) Válvula de paso, g) Tanque de recolección, y h) Equipo UV-Visible VELAB 722-2000.

Resultados

En la Figura 2, se muestra el espectro IR de los NTCox. Es posible identificar grupos hidroxilos –OH en las frecuencias 1322 cm⁻¹ y 1264 cm⁻¹ correspondientes a –OH primarios o secundarios en el plano, también es posible observar grupos

carboxílicos, a 1726 cm⁻¹. La concentración relativa de grupos carboxílicos presentes en los NTCox., fue determinada por titulación, midiéndose una concentración de 4.5 mmol/g de –COOH.

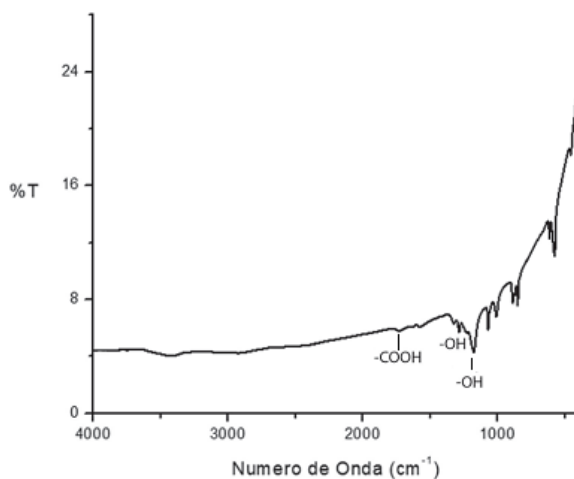


Figura 2. Espectro IR de NTCox., con H_2SO_4/HNO_3 (1:3) a $80^\circ C$ durante 3 h.

La Figura 3 muestra la gráfica de distribución de poro para nanotubos de carbón puros y oxidados, y se puede apreciar que la mayor parte de poros en los nanomateriales se encuentra en un

rango de 30 a 40 \AA y en una segunda zona de 200 a 400 \AA , lo que indica que se presentan principalmente mesoporos en sus estructuras.

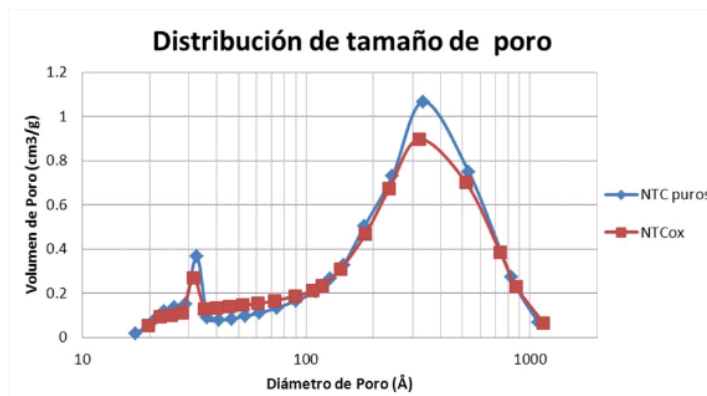


Figura 3. Distribución de tamaño de poro para NTC y NTCox.

El área superficial de los nanomateriales fue de $149 \text{ m}^2/\text{g}$ para los nanotubos de carbono puros y $132 \text{ m}^2/\text{g}$ para los nanotubos de carbono oxidados, esta disminución del área superficial se atribuye al tratamiento químico empleado para la oxidación del material.

La Figura 4 muestra las membranas de poliuretano (PU) y PU-0.30%NTCox., sintetizadas para los estudios de remoción de Cr (VI) de soluciones acuosas, cuyas características de flexibles y resistencia les permitieron colocarse en el sistema bajo condiciones ácidas.



Figura 4. Membrana de Poliuretano (PU) y Membrana de PU-0.30%NTCox.

Fue probado el potencial de remoción de las membranas, exponiéndoles a soluciones sintéticas de Cr (VI) con una concentración de 1 mg/L. Las

cargas de nanotubos de carbono oxidados y la presión de operación utilizadas se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Membranas de PU-NTCox., y presión de operación utilizadas en el estudio.

	1 kg/cm ²	2 kg/cm ²	3 kg/cm ²
PU	x	x	x
PU-0.15%NTCox.	x	x	x
PU-0.30%NTCox.	x	x	x
PU-0.45%NTCox.	x	x	x

Las Figuras 5 a 7 muestran los perfiles de remoción de Cr (VI) obtenidos para las membranas de PU y PU-NTCox., utilizando una concentración inicial de cromo hexavalente de 1.0 mg/L y un pH de 2. La figura 5 muestra los resultados al operar el sistema a

una presión de 1 kg/cm², puede observarse en ella, que el mejor desempeño lo presentó la membrana de PU-0.15%NTCox. con un remoción máxima del 58.1%.

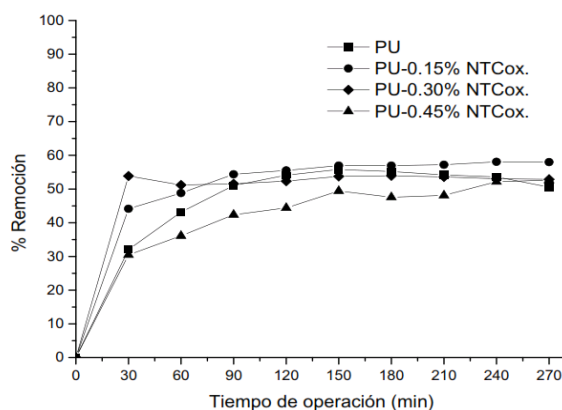


Figura 5. Perfiles de remoción de Cr (VI) asociados a membranas de PU y PU-NTCox., P=1 kg/cm², pH 2.0±0.02, [Cr (VI)]_{inicial}=1.0 mg/L



Con el incremento de presión a 2 kg/cm^2 en el sistema de filtración, la remoción de cromo por las membranas aumentó respecto a la membrana que no contiene nanotubos de carbono. Bajo esta presión de operación

la membrana de PU-0.30%NTCox. presentó la mayor remoción, alcanzando un 86.6% como puede observarse en la figura 6.

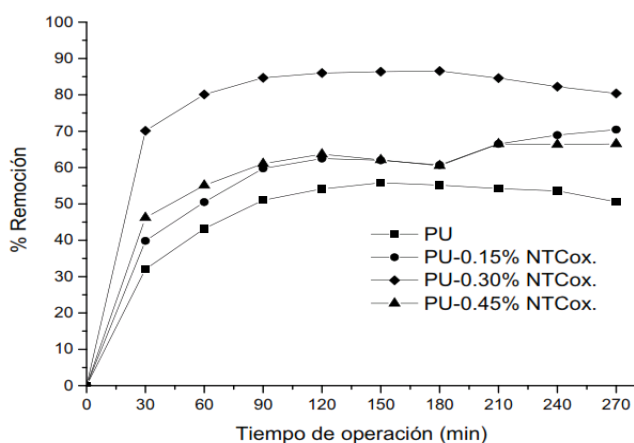


Figura 6. Perfiles de remoción de Cr (VI) asociados a membranas de PU y PU-NTCox., $P=2 \text{ kg/cm}^2$, $\text{pH } 2.0 \pm 0.02$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}=1.0 \text{ mg/L}$.

Para los estudios de remoción realizados a una presión de 3 kg/cm^2 , se observó también un aumento de remoción de cromo en el desempeño de las membranas reforzadas con nanotubos de

carbono, lográndose con PU-0.30%NTCox una remoción máxima de 87.7%, como lo indica la figura 7.

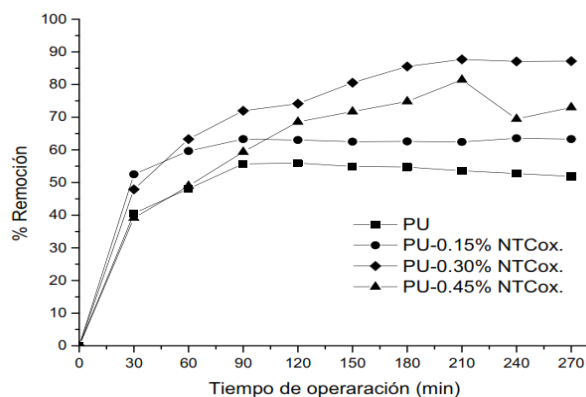


Figura 7. Perfiles de remoción de Cr (VI) asociados a membranas de PU y PU-NTCox., $P=3 \text{ kg/cm}^2$, $\text{pH } 2.0 \pm 0.02$, $[\text{Cr (VI)}]_{\text{inicial}}=1.0 \text{ mg/L}$.



En la figura 8, se muestra los máximos valores de remoción de Cr (VI) alcanzados por las membranas expuestas a las soluciones sintéticas. Se observa que el proceso de remoción

propuesto en este trabajo aumenta con la carga de nanomaterial, alcanzándose un valor óptimo, así como con la presión de operación existiendo presencia de nanomaterial.

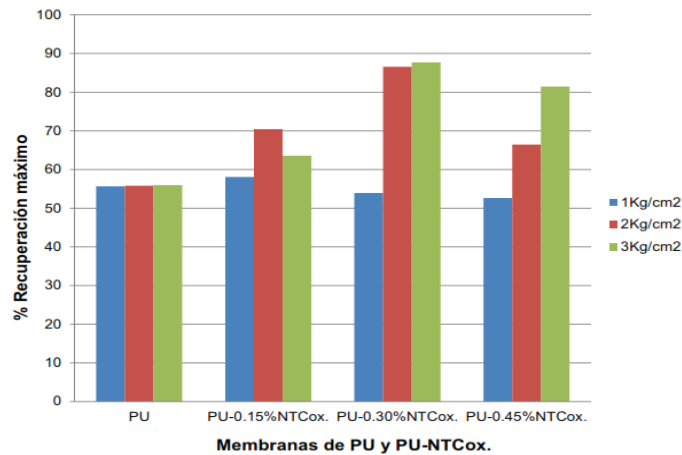


Figura 8. Remoción máxima de Cr(VI), pH 2.0±0.02, [Cr(VI)]_{inicial} = 1.0 mg/L.

Las membranas de mejor desempeño (PU-0.30%NTCox.) fueron expuestas a pruebas de remoción de cromo hexavalente a 3kg/cm² para concentraciones iniciales mayores, con el fin de conocer la respuesta de las

membranas. Los resultados en la tabla 2 indican que existe potencial de las membranas para remover cromo cuando se presentan concentraciones iniciales altas en las soluciones sintéticas.

Tabla 2. % de remoción en el sistema con PU-0.30% NTCox., presión de operación 3 kg/cm² y [Cr(VI)]_{inicial}=25.0 mg/L, [Cr(VI)]_{inicial} = 50.0 mg/L y [Cr(VI)]_{inicial}=100.0mg/L.

Concentración Inicial (ppm)	Máxima Remoción (%)
25	45.03
50	44.26
100	23.81



Discusión:

Reportes de remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas en un sistema batch empleando nanotubos de carbono oxidados (Hu, et al., 2008), indican tiempo de contacto de 25 h para concentración inicial de 1.0 mg/L y pH 2.85. Este trabajo mostró que empleando un sistema de filtración en continuo usando membrana de PU-0.30%NTCox, se disminuye el tiempo de operación a 4.5 h, logrando el 87.7% de remoción al exponer la membrana a una solución con concentración inicial

de 1 mg/L, con pH 2.0, presión de 3kg/cm² y temperatura ambiente. De acuerdo con los resultados la remoción de Cr (VI) se ve favorecida por el aumento en la presión de operación, favoreciéndose el proceso de adsorción y lográndose preconcentrar el contaminante a un bajo costo.

Agradecimientos: A la Universidad de Guanajuato por el apoyo otorgado con el proyecto 337/2013 y a Conacyt por la beca otorgada.

Referencias:

1. APHA, (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition. American Public Health Association, Washington, D.C.
2. Bruhn, C.H., Villabanca, L., Campos, V.H., Basualto, S., Tapia, J., (1997). Determination of Cr (III) and Cr (VI) in water by flow injection on-line preconcentration flame atomic absorption spectrometry, Bol. Soc. Chil. Quim. 42, pp.83-99.
3. Chen, C.L., Wang, X.K., (2006). Adsorption of Ni (II) from aqueous solution using oxidized multi-walled carbon nanotubes, Ind. Eng. Chem. Res. 45, pp.9144-9149.
4. Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelális, K., (2008). Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, Carbon. 46, pp.833-840.
5. Di Natale, F., Lancia, A., Molino, A., Musmarra, D., (2007). Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char, J. Hazard. Mater. 145, pp.381-390.
6. Fugetsu, B., Satoh, S., Shiba, T., Mizutani, T., Lin, Y.B., Terui, N., Nosadaka, Y., Sasa, K., (2004). Caged multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for affinity-based elimination of ionic dyes, Environ. Sci. Technol. 38, pp.6890-6896.
7. Hu, J., Chen, C., Zhu, X., Wang, X., (2009). Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes, J. Hazard. Mater. 162, pp.1542-1550.



8. Khezami, L., Capart, R., (2005). Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 123, pp.223-231.
9. Kratochvil, D., Pimentel, P., Volesky, B., (1998). Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent, *Environ. Sci. Technol.* 32, pp.2693-2698.
10. Lijima, S., (1991). Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, pp.56-58.
11. Narin, I., Surme, Y., Soylak, M., Dogan, M., (2006). Speciation of Cr (III) and Cr (VI) in environmental samples by solid phase extraction on Amborsorb 563 resin, *J. Hazard. Mater.* 136, pp.579-584.
12. Sola, C., Navarro, I., (2006). Chromium content in different kinds of Spanish infant formulae and estimation of dietary intake by infants fed on reconstituted powder formulae, *Food Addit. Contam.* 23, pp.1157-1168.
13. Todorovska, N., Karadjova, I., Arpadjan, S., Stafilov, T., (2006). On chromium direct ETAAS determination in serum and urine, *Cent. Eur. J. Chem.*, in press.
14. Tüzen, M., Soylak, M., (2006). Chromium speciation in environmental samples by solid phase extraction on Chromosorb 108, *J. Hazard. Mater.* 129, pp.266-273.
15. Wang, J., Xue, B., (2006). Sequential detection analysis for Cr (VI) and Cr (III) with renewable surface reflection spectroscopy, *Anal. Sci.* 22, pp.1233-1236.
16. Wang, X.K., Chen, C.L., Hu, W.P., Ding, A.P., Xu D., Zhou, X., (2005). Sorption of ^{243}Am (III) to multi-wall carbon nanotubes, *Environ. Sci. Technol.* 39, pp.2856-2860.
17. Xuemei Ren, Changlun Chen, Masaaki Nagatsu, Xiangke Wang, (2011), Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review, *Chemical Engineering Journal* 170 (2-3), pp.395-410.
18. Mubarrak N.M., J.N. Sahu, E.C. Abdullah and N.S. Jayakumar; (2014), Removal of heavy metals from wastewater using carbon nanotubes; *Separation & Purification Reviews* 43 pp.311-338.