

CEZAR GARCIA, LEONEL PRIETO
Coordinación Ciclo Básico de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
División de Postgrado
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

RESUMEN

El propósito del presente trabajo de investigación es estudiar el tratamiento de efluentes mercuriales orgánico e inorgánico por intercambio iónico para los modos de contacto batch y lecho fijo, bajo diferentes tipos de resina y condiciones operacionales-rango de concentración de la solución acuosa, rango de tamaño de partícula, rango de pH y rango de temperatura. Del análisis de los resultados experimentales sobre la resina catiónica Dowex HGR 50W-X10, se concluyó: reducción en la concentración del mercurio del 97% y capacidades de intercambio entre 99.50 y 104.80 mg Hg^{2+} /g dependiendo de la naturaleza del ion común para los compuestos mercuriales $Hg(OH)_2$, $HgBr_2$ y $HgCl_2$.

ABSTRACT

The goal of the present research work is to study the treatment of organic and inorganic mercury liquid wastes by using ion-exchange for the batch and fixed bed contacts, under different types of resins and operational conditions range of particle size, pH range and temperature range.

From the experimental results of the cationic resin Dowex HGR 50W-X10, it was concluded: reduction on the mercury concentration to 97% and capacities of exchange between 99.50 and 104.80 mg Hg^{2+} /g depending on the nature of co-ion for the mercury compounds $Hg_2(OH)$, $HgBr_2$ and $HgCl_2$.

INTRODUCCION

Los compuestos de metilmercurio son mucho más tóxicos que cualquier otra forma de mercurio y por consiguiente es importante conocer que fracción del mercurio total de la dieta o cadena alimentaria del hombre se encuentra en forma de metilmercurio. El mercurio inorgánico presenta en el agua y especialmente en los sedimentos sufre un proceso de metilación, transformándose en metilmercurio y dietilmercurio por acción de las bacterias anaeróbicas del fondo marino[1].

APLICACION DE INTERCAMBIO IONICO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS MERCURIALES

I. CINETICA Y EQUILIBRIO DE SOLUCIONES MERCURIALES SOBRE RESINA DOWEX 50W-X10

Los metales pesados son esenciales para el crecimiento normal y desarrollo de muchos sistemas biológicos, a pesar de tener una historia como riesgo ocupacional y algunas de ellas ligada al cancer y enfermedades del corazón. La acción tóxica de los compuestos de mercurio y su biodisponibilidad depende de la estructura química de los compuestos y con diferentes niveles de magnitud para cada especie incluyendo al hombre [2].

Ensayos estáticos de toxicidad sobre cangrejos marinos comestibles revelan valores para la concentración total media de 12.97 ppm, 9.97 ppm, 7.94 ppm y 5.88 ppm de $HgCl_2$ para 24, 48, 72 y 96 horas respectivamente [3]. Bioensayos sobre larvas de Callinassa Uncinata para mercurio orgánico ($HgCl_2$.EDTA) y mercurio inorgánico ($HgCl_2$) mostraron letalidad aguda para 11.20 ppb y 25.00 ppb respectivamente [4]. Ensayos estáticos de toxicidad sobre sapos (Rana Cyanophyetic y Rana Tigerina) demostraron que los machos fueron más sensitivos que las hembras con los valores de CL_{50} para 96 horas de 16.10 ppm de $HgCl_2$ y 18.30 ppm de $HgCl_2$ respectivamente [5].

El desarrollo industrial y en particular la proliferación de las plantas de cloro-soda, han sido fuentes de polución de cuerpos de aguas que sirven de resorvorio de efluentes con cargas de mercurio alcanzando concentraciones que superan los niveles naturales. La distribución de mercurio total en agua y sedimento encontrada en el estuario de Kelang-Malasia es de 1.69 Hg/l y 0.20 mg/kg respectivamente [6]. En las bahías de Francia [7] se han encontrado niveles de mercurio total de 27.60 $pmil/l$ y 4.60 $pmol/l$ como mercurio reactivo. En el Lago de Husainsagar-India [8], la concentración de mercurio en agua alcanza valores de 10 ng/l . Determinaciones de mercurio realizadas en dos épocas del año, en las aguas del Lago de Maracaibo-Venezuela muestreadas a nivel de la superficie y ubicadas en el área frontal al Complejo Petroquímico El Tablazo, revelaron los siguientes valores: Muestreo Julio-1986, mercurio inorgánico 11.0 ng/l y mercurio orgánico 6.5 ng/l y para el muestreo Septiembre-1986, mercurio inorgánico 47.5 ng/l y mercurio inorgánico 23.3 ng/l [9].

La contaminación de cuerpos de agua por mercurio debe evitarse a través del tratamiento selectivo de las descargas residuales que así la contengan. El propósito del presente trabajo de investigación es estudiar el

tratamiento de efluentes mercuriales orgánico e inorgánico por intercambio iónico para los modos de contacto batch y lechofijo, bajo diferentes tipos de resina y condiciones operacionales - rango de concentración de la solución acuosa, rango de tamaño de partículas, rango de pH y rango de temperatura.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se utilizó la resina catiónica Dowex 50-X10, una resina sulfónica de base poliestireno con 10% de Divinilbenceno, en la forma del ion Hidrógeno en contacto con soluciones acuosas de $HgCl_2$, $HgBr_2$ y $Hg(OH)_2$ de concentración inicial 1, 2, 6, 10 y 15 ppm y temperaturas de 75, 100, 150 y 200 °F respectivamente. La resina es activada usando soluciones de HCl 2N con mediciones de pH para el estado de control final, seguidamente es lavada la resina con agua destilada para remover la solución remanente de HCl, y luego es secada a temperatura de 122 °F. La capacidad de la resina en la forma del ion H^+ se determinó por ensayos de carga con 0.5 g de resina y 50 ml de solución acuosa de NaCl 1M y titulación con solución de NaOH 0.1N [10].

Para los estudios de cinética de intercambio iónico se utilizó un reactor "bench scale", tal como se muestra en la Figura No. 1, con controles de temperatura y agitación, en proporción de mezcla 200 grs de resina en forma de ion H^+ con 2 lts de solución mercurial bajo las condiciones anteriormente señaladas, con intervalos de medición de 30 minutos hasta un tiempo total de contacto de 6 horas. Al final de cada experiencia, la resina gastada conteniendo mercurio, luego de ser lavada con agua destilada, se procedió a su regeneración con soluciones de HCl 2N, y a valoración de la capacidad.

Para la cuantificación del mercurio en solución acuosa se utilizó el método colorimétrico de la Ditzona en Cloroformo, formándose el complejo de Ditzona de Mercurio que se disuelve en la fase orgánica y cuya absorbancia es una medida de la concentración del mercurio [11], con máxima absorbancia a la longitud de onda entre 485-490 nm, en la Figura No. 2, se muestra una curva de calibración sobre un Spectronic 20 marca Bausch-Lomb. Las determinaciones del mercurio en la resina se realiza por balance de materiales. El Método de Ditzona en Cloroformo es totalmente confiable para concentraciones acuosas de mercurio entre 0.02 y 0.50 ppm, por lo que es necesario utilizar factores de dilución apropiada para los ensayos de cinética de concentraciones iniciales mayores [12].

Fig. Nº 1.- REACTOR BENCH SCALE

- a.- Cuerpo del reactor
- b.- Manto de calentamiento
- c.- Condensador
- d.- Motor
- e.- Termocupla
- f.- Indicador - Controlador.

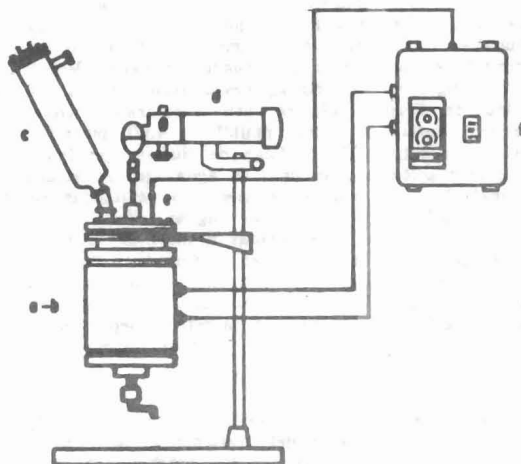
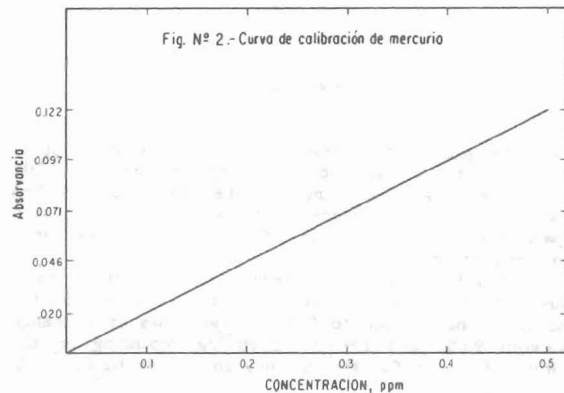


Fig. Nº 2.- Curva de calibración de mercurio



3. ANALISIS DE RESULTADOS SOBRE LA RESINA DOWEX 50-X10

El mecanismo de intercambio iónico entre el sistema iones Hg^{+2} en fase acuosa e iones H^+ en fase resina puede ser interpretado por procesos difusionales, así el mercurio Hg^{+2} difunde desde el seno de la fase acuosa hasta la fase sólida (resina sintética de intercambio iónico) donde sustituye en forma equivalente a los iones H^+ . La cinética de intercambio es controlada por

variables como concentración de mercurio, tamaño de las partículas de intercambio iónico, grado de agitación, preferencia de la resina (equilibrio favorable), temperatura de la solución y tiempo de contacto. De manera analítica la cinética permite evaluar los coeficientes de intercambio iónico.

$$\frac{dc^o}{dt} = k_i a (c^* - c^o)$$

donde c^o es la concentración de mercurio en la solución para el tiempo de contacto $t > 0$, c^* la concentración en equilibrio con la fase sólida, $k_i a$ coeficiente de intercambio iónico. Desde el punto de vista de diseño, los valores de $k_i a$ y la isoterma de equilibrio permiten dimensionar columna de tratamiento continuo para efluentes mercuriales. Las Figuras Nros. 3-5, presentan la cinética de intercambio de iones Hg^{+2} en fase acuosa por iones H^+ en fase resina, como función de la concentración inicial, temperatura de la solución y naturaleza del soluto respectivamente. El patrón de intercambio muestra una vez que la solución mercurial entra en contacto con la resina en forma de hidrógeno, el intercambio toma lugar rápidamente hasta alcanzar las condiciones de saturación. De acuerdo, a los criterios sobre control de transferencia de Boyel [13] y Golubev [14] puede afirmarse que la fase líquida controla inicialmente el proceso de intercambio iónico aproximadamente durante las primeras cuatro horas de contacto, luego, es controlado por la fase sólida resultando una tasa de intercambio neto poco apreciable. El mecanismo de transferencia es iniciado por los iones de mayor difusividad o movilidad, así los iones de H^+ abandonan la resina acumulándose en la fase líquida, lo cual genera un campo electrostático que contribuye a desplazar los iones de Hg^{+2} hacia la resina.

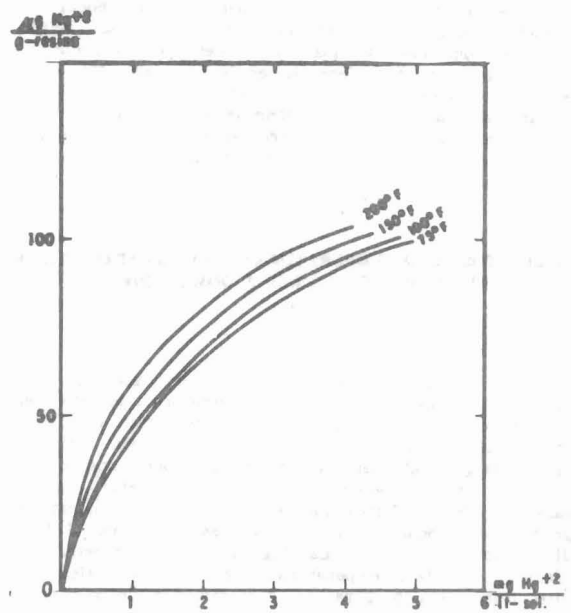
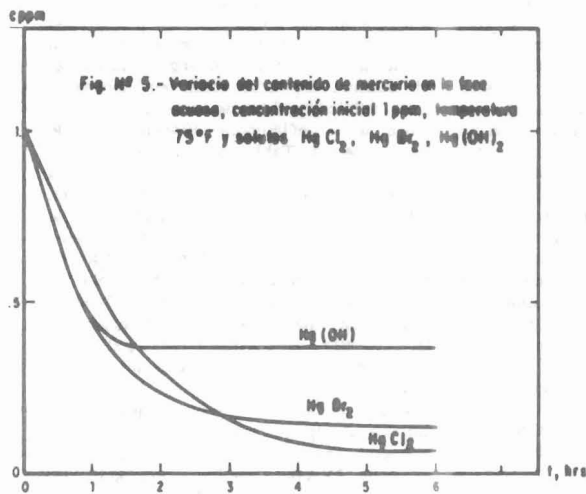
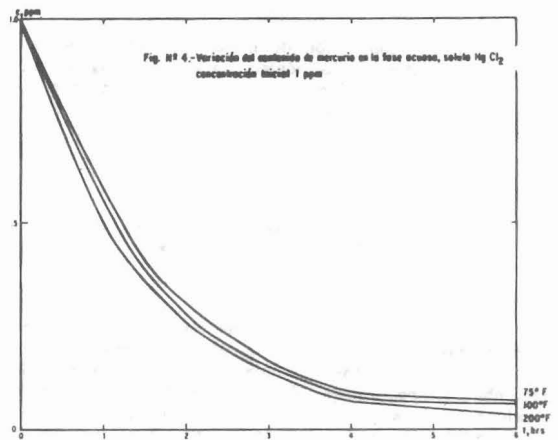
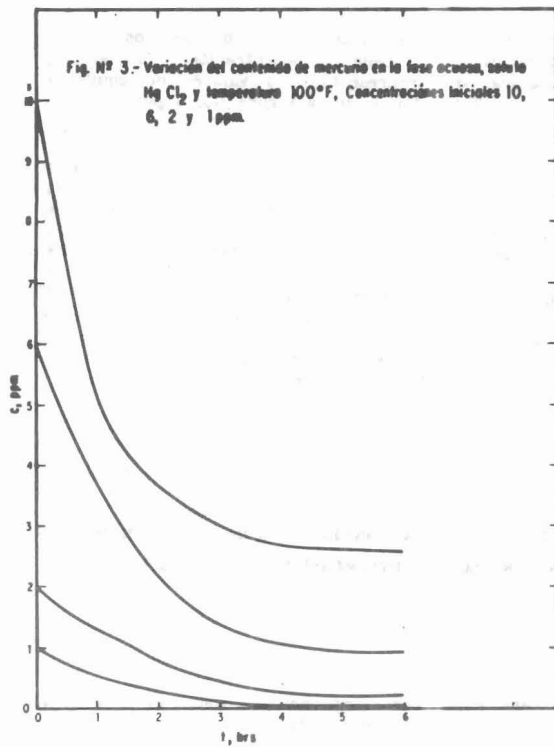
3.1. EFECTOS DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE LA RESINA DOWEX 50W-X10

La literatura sobre procesos de sorción [15], indica que incremento de temperatura resulta en disminución de la tasa de sorción tal como en operaciones unitarias de adsorción con carbón activado. Sin embargo, extender tal afirmación sobre operaciones de intercambio iónico resulta difícil debido a la variación de las difusividades iónicas con temperatura, grado de hinchamiento de la resina, solubilidad y disociación de la sal. La Figura No. 4, muestra los efectos de la temperatura sobre la cinética de intercambio iónico para la concentración inicial de 1 mg/lit de $HgCl_2$ y temperatura de 75°F, 100°F y 200°F. Las concentraciones finales en la solución en régimen estacionario resultaron 0.073 mg/lit, 0.062 mg/lit y 0.034 mg/lit; en otras palabras, la resina Dowex 50W-X10 reporta los siguientes valores de eficiencia de remoción de 92.70%, 93.80% y 96.6% a las temperaturas de 75°F, 100°F, y 200°F respectivamente para soluciones acuosas con niveles de mercurio de 1 ppm.

De los estudios cinéticos se obtienen los valores estacionarios a cada concentración inicial y temperatura, que representan los valores de equilibrio dados en la Tabla No. 1, en la Figura No. 6 para $HgCl_2$ y en la Figura No. 7 para $HgBr_2$. Así, se observa que para una solución mercurial de concentración inicial 1 ppm se incrementa la capacidad de intercambio de la resina desde 9.03, 9.16, 9.29 y 9.43 mg Hg^{+2} /g-resina a las temperaturas de 75°F, 100°F, 150°F y 200°F. De igual manera, se observa para una concentración inicial de 100 ppm, muestran valores finales de 2.50, 2.41, 2.18 y 1.95 mg Hg^{+2} lit para las temperaturas de 75, 100, 150 y 200°F respectivamente, mientras la capacidad de intercambio de la resina incrementó así: 74.00, 74.87, 75.17 y 77.48 mg Hg^{+2} /g-resina. En general, la tasa de intercambio iónico aumenta con incremento de temperatura.

3.2. EFECTOS DE LA CONCENTRACION INICIAL SOBRE LA VELOCIDAD DE INTERCAMBIO IONICO $Hg^{+2} - H^+$

Para establecer comparaciones sobre el efecto del incremento de la concentración inicial de Hg^{+2} sobre la velocidad de transferencia iónica, puede observarse la Figura No. 3, variaciones del contenido de Hg^{+2} en solución para 1, 2, 6 y 10 mg/lit a la temperatura de 100°F. Naturalmente el reactor por carga mantiene en cada experiencia la misma relación volumen de solución-masa de resina. A cada concentración respectiva resultaron los siguientes valores de capacidad de la resina: 9.03, 16.81, 48.70 y 74.00 mg Hg^{+2} /g-resina. Así la capacidad de intercambio de Hg^{+2} , por parte de la resina catiónica Dowex HGR X-10, aumenta con incremento de la concentración inicial del Hg^{+2} en solución: tal incremento está limitado por el valor de equilibrio a las condiciones de saturación. Sin embargo, desde el punto de vista del control de efluentes, es necesario observar la variación del contenido de mercurio en la solución conjuntamente a la eficiencia experimental de las resinas a utilizar. De la Tabla No. 1, se observa que para una concentración inicial de 1 ppm, la concentración final después de 6 horas de tiempo en contacto es de 0.073 ppm. Tal valor comparado con la concentración subletal de 0.51 sobre peces del género Mollinesia [15] o con la Tolerancia Límite-Media de 0.90 ppm sobre Truchas [16], demuestra la eficiencia de la resina sintética en tratamiento de efluentes mercuriales. Esto significa que cualquier descarga de efluentes mercuriales con una concentración de 0.073 mg Hg^{+2} /lit no causaría acción letal alguna sobre los peces. Representa aplicar un factor de dilución de 6.98 a la concentración subletal sobre los peces. Para una concentración inicial de 2 ppm, resulta un valor final de 0.210 ppm, para 6 ppm resulta 1.050 ppm, para 10 ppm resulta 2.50 ppm y para 15 ppm resulta 4.90 ppm. Tal esquema de valores plantea un sistema de reactores por carga en serie para lograr la reducción del contenido mercurio en solución deseado.



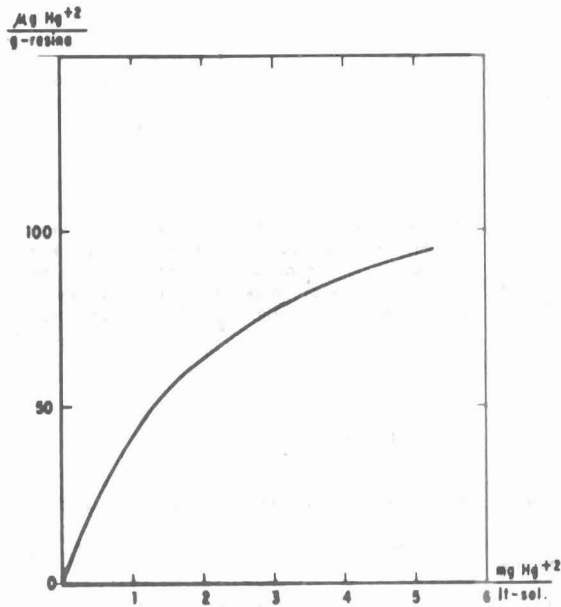


Fig. N° 7.- Valores de equilibrio para soluciones de HgBr₂ con resina Dowex HGR X-10 a 75°F

TABLA No. 1

Valores Extremos de Transferencia para Soluciones Mercuriales a diferentes concentraciones

Sal Soluto	ppm Conc. Inicial	ppm Conc. Final	$\frac{\text{mg Hg}^{+2}}{\text{-resina}} \times 10^{-3}$ onc. Resina	° F Temp.
HgCl ₂	1	0.073	9.03	75
"	1	0.062	9.16	100
"	1	0.049	9.29	150
"	1	0.034	9.43	200
"	2	0.210	16.81	75
"	2	0.171	17.75	100
"	2	0.132	17.89	150
"	2	0.100	17.95	200
"	6	1.050	48.70	75
"	6	0.915	50.02	100
"	6	0.755	51.52	150
"	6	0.640	51.76	200
"	10	2.500	74.00	75
"	10	2.410	74.87	100
"	10	2.180	75.17	150
"	10	1.950	77.48	200
"	15	4.900	99.53	75
"	15	4.760	100.90	100
"	15	4.440	102.06	150
"	15	4.140	104.81	200
HgBr ₂	1	0.135	8.47	75
"	6	1.110	48.18	75
"	10	2.770	71.47	75
"	15	5.300	95.74	75
Hg(OH) ₂	1	0.370	6.21	75

3.3. EFECTOS DE ION COMUN EN EL INTERCAMBIO IONICO DE Hg⁺²

Los halógenos libres-fluor, iodo, bromo y cloro son todos agentes oxidantes, con un poder de oxidación que disminuye con incremento en el peso atómico. Así, el fluor es el más débil respecto a la oxidación.

El poder de desinfección de los halógenos depende de su ataque oxidativo y capacidad de penetración en las paredes celulares de los microorganismos para desarrollar reacciones anti-metabólicas. En los procesos de desinfección en plantas de tratamiento suelen usarse halógenos, cloro por ser más fácil de operar y menos costosos que el bromo. Para afluentes mercuriales sometidos a procesos de desinfección por halógenos da origen a iones Hg⁺² en presencia de Cl o Br, a nivel de laboratorio se han ensayado con las sales HgCl₂ y HgBr₂ representando tal situación. Por otro lado, el efluente conteniendo cloruro mercúrico sometido a procesos de neutralización o ajuste de pH usando soluciones de KOH y NaOH da origen a óxidos de mercurio (ligeramente soluble en agua, la solubilidad aumenta con la temperatura), a nivel de laboratorio se efectuaron pruebas de tratamiento con soluciones de óxido mercúrico. De la Tabla No. 1, pueden compararse las capacidades de transferencia de intercambio iónico para las soluciones de HgCl₂ y HgBr₂, así para 1mg/lit Hg⁺² resulta 8.47 mg/g para la forma HgBr₂ y 9.03 mg/g para la forma HgCl₂ a 75°F, de igual manera para 10 mg.lit Hg⁺² resulta 71.47 mg/g para la forma HgBr₂ y 74.00 mg/g para la forma HgCl₂. El efecto del ion común aparentemente disminuye la velocidad de intercambio iónico de Hg⁺² sobre H⁺ en la resina, el ion Br presenta una movilidad iónica (proporcional a la conductancia iónica, λ = 78,4 mho) mayor a la movilidad del ion Cl (conductancia iónica, λ = 76.35 a 75°F). De manera práctica, cuanto mayor sea el peso equivalente del ion común menor de la tasa de intercambio iónico para el sistema Hg⁺² - H⁺ - Dowex HGR-X10. Por otro lado, la naturaleza electrovalente de cada sal y su grado de ionización asociado a la difusividad iónica de ion común puede interferir sobre el proceso de intercambio iónico global.

Para analizar el proceso de intercambio iónico para la solución de HgO, es necesario observar las siguientes reacciones:



donde R representa la resina sintética sulfonada. Los factores limitantes para el proceso son las limitadas soluciones de HgO, grado de disociación de Hg(OH)₂ y la alta movilidad iónica del OH⁻ (conductancia iónica de 198.6 mho). Según el criterio anterior, cuanto mayor es la difusividad iónica del ion común al sistema Hg⁺² -H Dowex HGR menor es la tasa de transferencia, debe

esperarse reducción en la capacidad de intercambio para la solución de HgO. Observando la Tabla No. 1, para una concentración inicial de 1 mg/lit Hg^{+2} a 75 °F, resulta una capacidad de transferencia en la resina de 9.03 mg/g-resina Hg^{+2} a partir de la solución $HgCl_2$ y 6.21 mg/g-resina Hg^{+2} para la solución de HgO. En resumen la eficiencia de remoción de mercurio por intercambio catiónico incrementa según el ion común presente en solución, así $HgCl_2 > HgBr_2 > Hg(OH)_2$.

3.4. VALORES DE EQUILIBRIO PARA EL SISTEMA $Hg^{+2} - H^+$ SOBRE DOWEX HGR X-10

El equilibrio implica las condiciones de intercambio iónico a determinada temperatura, significa que para cierta concentración de Hg^{+2} en solución C, la reducción máxima que puede lograrse es C-C, donde C es la concentración en equilibrio con la fase sólida. La resina sintética ofrece selección preferencial sobre determinado catión, influenciado por el radio atómico, valencia iónica, grado de entrecruzamiento de la resina contenido de Divinil-benceno (DVB), grado de hinchamiento de la resina, etc. La Figura No. 6, muestra valores de equilibrio para soluciones de $HgCl_2$ a 75, 100, 150 y 200 °F respectivamente; la Figura No. 7, representa el equilibrio entre soluciones de $HgBr_2$ y la resina catiónica en forma de H^+ a 75 °F. Del análisis de dichas figuras, puede observarse el efecto de la temperatura sobre el equilibrio iónico, cuanto mayor es la temperatura mayor es la preferencia de la resina por iones Hg^{+2} . Así por ejemplo, para una concentración de 3 mg/lit, de Hg^{+2} en solución, la concentración de intercambio sobre la resina es de 80 mg Hg^{+2} /g-resina, 83.50, 88.50 y 93.00 a 75, 100, 150 y 200 °F respectivamente.

La regeneración de la resina catiónica a la forma de hidrógeno usando concentradas de HCl y la posterior evaluación de la capacidad resultó así: capacidad original 1.71 meq H^+ /gr y la capacidad final 1.68 meq H^+ /gr. Obviamente, tal disminución en la capacidad total de intercambio, 1.75%, causa pequeña disminución en la distribución de equilibrio.

CONCLUSIONES SOBRE LA UTILIZACION DE LA RESINA DOWEX HGR 50-X10

Del análisis de los resultados obtenidos de los valores cinéticos de soluciones acuosas mercuriales y resina en forma del ion H^+ , pueden derivarse las siguientes conclusiones:

1. La resina catiónica Dowex HGR 50-X10 probó ser eficiente en la eliminación del mercurio, con concentración de reducción de 0.034 mg/lit y eficiencia de remoción del 97%.
2. A medida que aumenta la temperatura, la eliminación

del mercurio es mayor, para el rango de temperatura entre 75 °F - 200 °F la capacidad de intercambio alcanzó valores entre 99.5 mg Hg^{+2} /g y 104.8 mg Hg^{+2} /g para niveles de Hg^{+2} en solución de 15 ppm.

3. El efecto del ion común afecta la velocidad de intercambio iónico para el sistema $Hg^{+2} - H^+$, cuanto mayor es el coeficiente de difusividad del ion común menor es la capacidad de intercambio resultante. Para niveles de mercurio de 1 ppm a temperatura ambiental, las eficiencias de remoción alcanzaron los valores de 63% como $Hg(OH)_2$, 86.6% como $HgBr_2$ y 92.70% como $HgCl_2$.

LITERATURA CITADA

- [1] WOOD, J.M.: Advanced Environ. Sci. Technol, 2(1971)
- [2] LUDWICKI, J.K.: Bull, Environ, Contam, Toxicol., 42, 283 (1989).
- [3] NAGABHUSHANAN, R. and SAMBASIVARGO, K.: J. Adv. Zool, 7, 97 (1986).
- [4] WEINERT ET AL.: Cienc. Tecnol. Mar., 10, 3 (1986).
- [5] MUDGALL, C. and PATIL, S.A.: Environ. Ecol., 6, 506 (1988).
- [6] LAW, A.T. and SINGH, A.: Pertanika, 10, 175 (1987).
- [7] COSSA, D. and NOEL, J.: Mar. Chem., 20, 389 (1987).
- [8] PRAHALAD, A.K. and SEENAYYA, G.: Water Air Soil Pollut, 39, 81 (1988).
- [9] PRIETO, L. y GARCIA, C.: Rev. Téc. Ing., Univ. Zulia, 11, 23 (1988)
- [10] DOWEX: "Ion Exchange", The Dow Chemical Co., Midland, Michigan.
- [11] SANDELL, E.B.: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", New York: Interscience, 1965.
- [12] LIPTAK, B.(Editor): "Environmental Engineers' Handbook, Company, Pennsylvania (1974).
- [13] BOYD ET AL.: Journal Amer. Chem. Soc., 69, 2836 (1947).
- [14] GOLUBEV ET AL.: Russ. J. Phys. Chem., 38, 553 (1964)
- [15] PAZ, J. y MORA, R.: Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Química, L.U.Z., Maracaibo (1977)
- [16] WOBESER, G.: Journal Fish. Res. Bd. Canadian, 32, 2005 (1975).

Recibido el 08 de Mayo de 1991