

Eliminación de Cu^{2+} de efluentes acuosos

POR

A. BODALO, G. VILLORA, E. GOMEZ,
A. L. CABANES y J. SAEZ

RESUMEN

Se presenta un estudio de eliminación de Cu^{2+} por adsorción sobre pasta de celulosa al sulfato. Se han obtenido las isotermas de equilibrio a la temperatura de 30'0° C y pH 4,5 y 6, respectivamente. En los tres casos las curvas se ajustan a funciones del tipo Koble-Corrigan, con $n = 2$. Para los mismos pH y concentraciones de 1, 3, 5, 7 y 10 ppm de Cu^{2+} se han trazado los frentes de adsorción. Finalmente, siguiendo el tratamiento de Michaels se han calculado, a partir de dichos frentes, las distintas características del proceso: LUB, V, f, G, N_{TOG} , y H_{TOG} , respectivamente.

INTRODUCCION

1.1. NECESIDAD DE ELIMINAR IONES METÁLICOS

La especial circunstancia de la abundancia del agua, y su escaso valor hasta no hace mucho tiempo, junto con otros factores como el incremento de la población, desarrollo industrial y agrícola, etc., han determinado que en los últimos años la demanda y el consumo se hayan incrementado insospechadamente, de tal manera que resulta necesaria en la actualidad su utilización racional.



A este aumento del consumo hay que añadir una contaminación creciente que afecta a la calidad del agua, agudizándose más el problema cuando, para la mayoría de los usos son imprescindibles ciertos mínimos de calidad.

Entre los iones inorgánicos que, incluso en concentraciones extremadamente bajas son perjudiciales a los medios acuáticos pueden destacarse los de Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, Hg, As, Mn, etc.

Son múltiples los vertidos industriales de corrientes líquidas que llevan en disolución alguno o varios de estos iones metálicos. La eliminación de los mismos de esas aguas antes de su vertido, o al momento de su captación, es problema de indudable interés técnico-industrial.

En nuestro grupo de investigación se afrontó anteriormente el estudio de la eliminación de Mn^{2+} por medio de la adsorción sobre materiales celulósicos. En esta ocasión se ha afrontado la fijación del Cu^{2+} .

La toxicidad del cobre para los organismos acuáticos depende de la alcalinidad del H_2O , así como de la presencia simultánea de algunos compuestos orgánicos. La concentración permisible de cobre para especies acuáticas es de 5 a 15 $\mu g/l$. Para agua de bebida se recomienda no superar una concentración de 1 mg/l. La producción de textiles es el uso industrial conocido que resulta más afectado por el contenido de cobre en el agua, exigiéndose una concentración de 10 $\mu g/l$, o menos, para determinados procesos.

1.2. ANTECEDENTES SOBRE EL TEMA

Puesto que el presente trabajo de investigación está dirigido al estudio de la adsorción de Cu^{2+} sobre materiales celulósicos como medio de eliminarlo de las aguas, haremos una breve reseña bibliográfica de trabajos publicados al respecto.

La mayor parte de los estudios relativos a este proceso corresponden a la escuela de Yur'ev, del Instituto Tecnológico de Madera, en Leningrado. En una de ellas (1), se trata el cambio iónico de metales pesados, Cu^{2+} , Mn^{2+} y Ni^{2+} desde sus disoluciones, como sulfatos, a viscosa, llegándose a concluir que un aumento en la concentración de las disoluciones favorece la fijación, que se hace máxima cuando se alcance el pH de precipitación de los hidróxidos coloidales. El mismo autor (2) ha estudiado la adsorción de Co^{2+} . Al comparar los datos de adsorción con los de otros metales pesados observa que se adsorbe más fácilmente el Fe^{3+} , después el Cu^{2+} , seguido por el Co^{2+} , Mn^{2+} y Ni^{2+} , respectivamente. El proceso de adsorción queda catalogado como de cambio

iónico, ajustándose a una isoterma tipo Langmuir los cationes polivalentes y lineal los monovalentes, sodio y potasio.

Otro estudio interesante de adsorción de Cu^{2+} en papel de filtro fue realizado por Okura (3) obteniendo datos del grado de adsorción y su relación con el contenido de cenizas, concentración de la disolución, velocidad de filtración y temperatura.

En lo que respecta a la desorción y recuperación de iones retenidos en la celulosa también se han realizado en la escuela de Yur'ev, diversos trabajos sobre la materia (4) (5). La cantidad de catión desorbido se incrementa en general con la concentración de ácido. La eficacia de desorción para el Cu^{2+} está en el orden $\text{NO}_3\text{H} > \text{ClH} > \text{SO}_4\text{H} > \text{SO}_2 \text{ aq.}$ El Ca^{2+} se desorbe mejor con ClH y los iones Cu^{2+} , Mn^{2+} y Ca^{2+} no se desorben por completo, aunque usando ácidos de concentraciones adecuadas, el contenido en cenizas puede reducirse hasta 0'01 – 0'03 %.

También se experimentó la desorción de Fe^{2+} , Mn^{2+} y Cu^{2+} (6) desde diversos materiales celulósicos con ácidos orgánicos, tales como oxálico, succínico, etc. La mayor parte de ellos van bien para el cobre, dentro del rango de pH en que es iónico y no ha precipitado todavía el $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Por su parte, Soler y col. afrontaron el estudio correspondiente al Mn^{2+} , analizando los factores que influyen en la fijación de este catión desde sus disoluciones acuosas sobre algodón y pasta de celulosa al sulfato (7). Se realizó el contacto pulpa de celulosa-disolución manganosa en sistemas de tanque discontinuo y en columna de relleno, confirmando la naturaleza de cambio iónico del proceso de adsorción de Mn^{2+} en dicho material como consecuencia del intercambio de los H^+ lábiles de la celulosa (8). En una etapa posterior se afrontó el estudio de desorción del ion Mn^{2+} retenido en dicha pulpa de celulosa (9).

II. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la figura 1 se expone el dispositivo experimental empleado.

En la columna A se dispone el relleno de material celulósico, procurando un empaquetamiento uniforme, que se consigue colocándolo en forma de papilla.

Se han empleado columnas de 21'5 mm de diámetro interno y la relación altura/peso de adsorbente se ha procurado que resulte constante e igual a 1'6 cm/g de celulosa.

Desde el depósito de disolución de Cu^{2+} , B, previamente termostataado se bombea mediante C a un matraz de expansión, también a tem-

peratura constante, que amortigua las pulsaciones de la bomba peristáltica C. Desde éste se lleva la disolución a la columna, a través de un rotámetro (0'4 a 5 l/h), regulándose el caudal mediante una llave de Rotaflor anterior al mismo por devolución de parte de la disolución al depósito B inicial. La disolución circula en la columna A en sentido ascendente con el fin de evitar la formación de canales proferentes a lo largo del relleno.

A la salida de la columna se recoge el líquido en matraces colectores, D, que una vez llenos, se retiran progresivamente para análisis de su contenido en Cu^{2+} . Ello permite determinar la secuencia de la aparición de iones Cu^{2+} desde las primeras fracciones, exentas, hasta el fin del ensayo que se da al coincidir las de entrada y salida.

El Cu^{2+} adsorbido, en equilibrio con la disolución, se determina mediante un balance entre el contenido en el volumen circulado y el total eluido.

II.1. TÉCNICA ANALÍTICA

La técnica utilizada para la determinación de Cu^{2+} es la colorimetría a 600 nm del complejo azul de Cu^{2+} y 2-carboxi-2'-hidroxi-5'-sulfoformazilbenceno (Zincon) (10). El complejo formado, estable entre pH 5'0 a 9'5, sigue la ley de Beer en el rango de concentraciones 0'1 a 2'4 ppm del elemento, con sensibilidad de 0'003 γ por cm^2 .

III. CONDICIONES DE TRABAJO

Se ha utilizado como material adsorbente pulpa de celulosa al sulfato suministrada por «E. N. Celulosas de Huelva» y como alimentación disolución acuosa de nitrato cúprico.

pH.—El intervalo de trabajo estudiado ha sido el de 4 a 6 (4, 5 y 6), en el que se ha comprobado son totalmente estables las disoluciones de Cu^{2+} para las concentraciones usadas. Por debajo de pH 4 la adsorción, se inhibe casi totalmente, según se comprobó en ensayos previos de carácter discontinuo análogos a los citados en un trabajo anterior (7).

Concentración.—El rango de concentraciones empleado ha sido de 1 a 10 ppm, habida cuenta de la frecuencia con que estos niveles pueden presentarse en efluentes líquidos, y a pesar de que los antecedentes bibliográficos de fijación de Cu^{2+} sobre las fibras celulósicas suelen corresponder a concentraciones más altas.

Caudal.—El rango de caudales ha estado comprendido entre 0'5 y 4'9 l/h.

Temperatura.—Tras comprobar en ensayos previos la despreciable influencia de una variación de 10°C (de 26 a 36°C), se ha mantenido constante en torno a 30°C .

IV. EQUILIBRIOS DE ADSORCION

El efecto del nivel de concentración sobre la distribución de equilibrio del soluto entre las fases estacionarias y móvil da como resultado una función $C_{\text{AI}} = f(C_{\text{A}})$, donde C_{AI} es la concentración de la fase estacionaria en equilibrio con la concentración C_{A} de la disolución de alimentación. Las formas de estas «isotermas de distribución» son importantes en la determinación del transcurso de una operación en columna.

Si la isoterma de adsorción es cóncava con respecto al eje de concentración de soluto en el fluido, se denomina «favorable», los puntos de alta concentración se moverán más rápidos que los de baja, y la zona de adsorción se irá haciendo más estrecha conforme se desplace por el lecho.

Si, por el contrario, es convexa hacia el eje de concentración de soluto, en el fluido se denomina «desfavorable» y la zona de adsorción se hace más ancha conforme avanza a lo largo del lecho. Cuando la isoterma es lineal la zona de adsorción se mueve inalterada.

Los resultados obtenidos en la determinación de las isotermas de equilibrio están representados por puntos en las figuras 2, 3 y 4; para las distintas condiciones experimentales.

Como puede observarse, la adsorción es favorable, ya que las curvas ajustadas presentan concavidad hacia el eje de concentración de equilibrio en la disolución.

El tratamiento de los valores obtenidos ha llevado a una función del tipo Koble y Corrigan (11):

$$C_{\text{AI}} = \frac{KL C_{\text{A}}^n}{1 + K C_{\text{A}}^n}$$

donde:

C_{AI} = concentración efectiva del compuesto superficial A, adsorbido, por unidad de masa adsorbente.

C_{A} = concentración de A en la disolución inicial.

L = concentración total de centros activos.

K = constante de equilibrio.

Los índices de las expresiones resultantes para los tres valores de pH estudiados son los que se exponen en la tabla I; n ha resultado ser igual a 2.

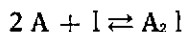
TABLA I

| pH | K | L |
|----|--------|--------|
| 4 | 0,4515 | 1,2315 |
| 5 | 1,224 | 2,340 |
| 6 | 1,9940 | 2,7375 |

En las figuras 2, 3 y 4 están expuestos los resultados experimentales. En dichas gráficas y por líneas continuas se representan las funciones de correlación obtenidas por regresión lineal de los datos a la expresión:

$$\frac{1}{C_{A1}} = \frac{1}{KL C_A^2} + \frac{1}{L}$$

El exponente $n = 2$ se justifica teóricamente si el adsorbato se asociase durante la adsorción, según la teoría de centros activos, en la forma:



Con el fin de comprobar la fiabilidad de la información obtenida, a la luz de la variación experimental y analítica, hemos calculado los parámetros estadísticos de la regresión lineal que se muestran en la tabla II, para cada una de las distribuciones de equilibrio.

TABLA II

| pH | Coefficiente de Correlación | Desviación típica | Grados de libertad | «t» Student calculada | «t» Student mínima para afirmar la existencia de proporción lineal con un nivel de confianza 99,95 % |
|----|-----------------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|--|
| 4 | 0,944 | 0,023 | 11 | 9,053 | 4,437 |
| 5 | 0,967 | 0,022 | 10 | 11,419 | 4,578 |
| 6 | 0,981 | 0,113 | 12 | 16,579 | 4,318 |

Como se deduce de la comparación de las t de Student calculadas y las de las tablas, los ajustes en los tres casos pueden considerarse aceptables.

V. FRENTE DE ADSORCIÓN. RESULTADOS E INFLUENCIAS

Los resultados obtenidos en esta parte del trabajo se han representado en las figuras 5, 6, 7, 8 y 9. En estas curvas que permiten conocer la influencia de las variables que afectan a la evolución del frente de adsorción y punto de ruptura, están representados, en abscisas, el volumen de efluente de una concentración determinada pasado por la columna, y en ordenadas la concentración residual de Cu^{2+} en dicho efluente.

Influencia de la temperatura.—En la figura 6 se muestran los resultados obtenidos en dos ensayos realizados a $26'5^\circ \text{C}$ y $36'5^\circ \text{C}$, respectivamente. En ella se observa constancia en la evolución de la curva de ruptura, así como del punto en que ésta empieza a producirse. Para este rango se aprecia también un ligero aumento de velocidad para alcanzar el equilibrio cuando incrementa la temperatura.

Influencia de la concentración.—La influencia de la concentración de Cu^{2+} sobre la evolución del frente se expone en la figura 7. En ella puede observarse, como es lógico, un aumento de la pendiente de la curva conforme aumenta la concentración, así como una disminución del tiempo de ruptura.

Influencia del pH.—Los resultados para esta variable aparecen reflejados en la figura 5. En este caso, como consecuencia del incremento de adsorción con el aumento del pH se produce una disminución de la pendiente de la curva de ruptura al aumentar el mismo. El tiempo de ruptura resulta menor al disminuir el pH.

Influencia de la velocidad de circulación.—En la figura 8 se pone de manifiesto cómo el tiempo de ruptura decrece al aumentar la velocidad del fluido a través del lecho y cómo la pendiente de la curva de ruptura es mayor para caudales más altos.

Influencia de la altura del lecho.—Como es lógico, el tiempo de ruptura decrece al decrecer la altura del lecho, como se deduce de la observación la figura 9. En este caso, también se observa una mayor pendiente de la curva de ruptura.

VI. TRATAMIENTO DE RESULTADOS Y DATOS DE DISEÑO

Para el diseño de un adsorbedor de lecho fijo y predecir la longitud del ciclo de adsorción, es necesario saber el porcentaje de aproximación a la saturación en el punto de ruptura. Esto, a su vez, requiere que el diseñador prediga el tiempo del punto de ruptura y la forma de la curva.

Las condiciones de estado no estacionario de la adsorción en lecho fijo y los múltiples factores que modifican la adsorción hacen que estos cálculos sean difíciles para el caso general.

Michaels (12) desarrolló un tratamiento simplificado, cuya aplicación está limitada a casos de adsorción isotérmica con alimentaciones diluidas y a los casos en que la isoterma de adsorción es cóncava hacia el eje de concentración de la solución.

La curva de ruptura idealizada de la figura 10 corresponde a un flujo de disolución a través de un lecho adsorbente, G_s (masa/tiempo área); y una concentración inicial de soluto, y_0 (masa soluto/masa disolución). El efluente es en cualquier momento W (masa/área de sección transversal del lecho).

Si se elige arbitrariamente un nivel y_B para el efluente libre de soluto, y otro y_E para el efluente a lecho agotado, la cantidad de soluto separado de la disolución en la zona de adsorción, desde el punto de ruptura hasta el agotamiento, es U (masa soluto/área de sección transversal del lecho).

$$U = \int_{W_B}^{W_E} (y_0 - y) dW$$

Pero si todo el adsorbente en la zona estuviese saturado con soluto contendría $y_0 W_a$ (masa soluto/área), de tal modo que cuando la zona todavía está dentro de la columna, el poder fraccionario, f , del adsorbente, en la zona, para adsorber todavía soluto es en el punto de ruptura:

$$f = \frac{U}{y_0 W_a} = \frac{\int_{W_B}^{W_E} (y_0 - y) dW}{y_0 W_a}$$

siendo $W_a = W_E - W_B$.

En el punto de ruptura, la zona de adsorción de altura z_a todavía se encuentra dentro de la columna, precisamente en el fondo, mientras que el resto de la columna $z - z_a$ estaría básicamente saturada. La aproximación fraccionaria a la saturación de la columna en el punto de ruptura es:

$$\text{Grado de saturación, } G = \frac{z - f z_a}{z}$$

El número global de unidades de transferencia en la zona de adsorción viene dado por:

$$N_{\text{tOG}} = \int_{y_B}^{y_E} \frac{dy}{y - y^*} = \frac{z_a}{H_{\text{tOG}}}$$

donde:

y^* = es el valor tomado de la curva de equilibrio para el mismo valor de x correspondiente a y de la línea de operación (mg Cu^{2+}/\bar{I} disolución).

z_a = altura de la zona de adsorción (cm).

H_{tOG} = altura de una unidad global de transferencia del fluido (cm).

Para cualquier valor de altura de lecho menor de z_a , suponiendo que H_{tOG} permanece constante al cambiar las concentraciones, se tiene que:

$$\frac{W - W_B}{W_a} = \frac{\int_{y_B}^y \frac{dy}{y - y^*}}{\int_{y_B}^{y_E} \frac{dy}{y - y^*}}$$

Esta ecuación permite presentar gráficamente la curva de ruptura mediante la evaluación gráfica de los intervalos, ya que:

$$f = \frac{\int_{W_B}^{W_E} (y_0 - y) dW}{y_0 W_a} = \int_0^{1.0} \left(1 - \frac{y}{y_0}\right) d\left(\frac{W - W_B}{W_a}\right)$$

Este método es útil cuando se dispone de los coeficientes de transferencia de materia de las fases implicadas, que permitan evaluar H_{tOG} . Caso de no conocer estos coeficientes puede hacerse una aproximación, que se limita a los casos de equilibrio de adsorción favorable.

Si la velocidad de transferencia fuese infinita, figura 11, la curva de ruptura sería una línea vertical en θ_s , la cual puede localizarse en el punto en que las áreas sombreadas sean iguales.

De esta forma la zona de adsorción se reduce idealmente a un plano. Una porción de lecho saturada se encontrará encima del plano, el resto

bajo el mismo se denomina longitud sin utilizar el lecho LUB. En la ruptura, la longitud del lecho se toma como la suma de LUB y una longitud saturada con soluto, en equilibrio con la corriente de alimentación. Así:

$$\text{LUB} = \frac{z}{\theta_s} (\theta_s - \theta_B);$$

$$V = \frac{z}{\theta_s}$$

donde: V = velocidad de avance del «plano de adsorción».

Definidas y_B e y_E como el 5 % y el 97,5 % de la concentración inicial, matizadas según el hábito de las curvas, los resultados obtenidos de este tratamiento se muestran en la tabla III.

La longitud sin utilizar el lecho (LUB) aumenta cuando lo hacen la concentración de la disolución y el pH, mientras que disminuye al aumentar el caudal.

La velocidad de avance del «plano de adsorción» (V) se incrementa al aumentar la concentración C_0 y el caudal, disminuyendo, sin embargo, cuando aumenta el pH.

El poder fraccionario del adsorbente en el punto de ruptura (f) apenas se ve afectado por las variables de operación estudiadas como se observa en la tabla III.

El grado de saturación en el punto de ruptura (G) sufre del mismo modo una variación muy leve, disminuyendo al aumentar la concentración, el pH y el caudal.

El número global de unidades de transferencia en la zona de adsorción (N_{tOG}) disminuye cuando aumentan la concentración y el pH, pero aumenta ligeramente cuando se incrementa el caudal. Sin embargo, y como era de esperar, la altura de una unidad global de transferencia (H_{tOG}) varía en sentido inverso a N_{tOG} , para estas mismas variables.

TABLA III

| Ensayo | pH | Caudal l/h | C_0 (ppm) | z (cm) | LUB | V cm/h | f | G | N_{tOG} | H_{tOG} (cm) |
|--------|----|---------------|----------------|-----------|-------|-----------|-------|------|------------------|--------------------------|
| 1 | 6 | 3,94 | 3,198 | 8 | 6,62 | 7,23 | 0,743 | 0,38 | 8,17 | 0,81 |
| 2 | 6 | 3,94 | 5,049 | 8 | 6,60 | 10,42 | 0,739 | 0,39 | 5,95 | 1,11 |
| 3 | 6 | 3,94 | 7,481 | 8 | 6,80 | 13,54 | 0,740 | 0,37 | 4,78 | 1,42 |
| 4 | 6 | 3,94 | 10,14 | 8 | 7,41 | 20,99 | 0,748 | 0,31 | 4,63 | 1,60 |
| 5 | 6 | 3,94 | 5,116 | 8 | 6,69 | 10,76 | 0,714 | 0,40 | 5,10 | 1,31 |
| 6 | 4 | 3,94 | 5,148 | 8 | 5,48 | 24,87 | 0,639 | 0,56 | 7,58 | 0,72 |
| 7 | 5 | 3,94 | 5,424 | 8 | 6,47 | 14,36 | 0,713 | 0,42 | 6,46 | 1,00 |
| 8 | 4 | 0,51 | 10,415 | 24 | 14,42 | 5,96 | 0,709 | 0,57 | 5,17 | 2,79 |
| 9 | 4 | 3,94 | 10,381 | 8 | 5,03 | 41,82 | 0,721 | 0,55 | 5,48 | 0,92 |

Es evidente, de todo lo anterior, que con el conocimiento de todos los parámetros reseñados, correspondientes a unos rangos experimentales, se está en condiciones, salvando el cambio de escala, de diseñar columnas de adsorción para este sistema.

VII. BIBLIOGRAFIA

- (1) G. M. SKURIKHINA, L. N. BILICH, V. I. YUR'EV, *Zh. Prikl. Khim.*, 39 (4), 862-6 (1966).
- (2) V. I. YUR'EV, G. M. SKURIKHINA, *Cell. Chem. Technol.*, 1 (3), 369-74 (1967), C. A. 67: 118292 h.
- (3) TAKESHI OKURA, *Japan Analyst*, 3, 218-21 (1954).
- (4) O. K. IVINA, V. I. YUR'EV, *Tr. Leningrad. Lesotekh. Akad.*, 100, 332-4 (1967), C. A. 69: 87923.
- (5) O. K. ZAV'YALOVA, V. I. YUR'EV, *Izv. Vysshikh Uchebu. Zavedemii Lesu. Zu*, 9 (3), 134-9 (1966), C. A. 65: 15647 e.
- (6) *Ibidem*, 9 (5), 138-42 (1966), C. A. 66: 20098 d.
- (7) A. SOLER, A. BÓDALO, E. NICOLÁS, *ION*, 31 (365), 693-701 (1971).
- (8) *Ibidem*, 35 (404), 151-8 (1975).
- (9) *Ibidem*, 34 (399), 691-6 (1974).
- (10) R. M. RUSH, J. H. YOE, *Analytical Chemistry*, 26 (8), 1345, 7 (1954).
- (11) H. M. SCHOEN, Ed., *New Chemical Engineering Separation Techniques*, Cap. 2; John Willey and Sons. Interscience Pub. (1962).
- (12) R. E. TREYBAL, *Operaciones de transferencia de masa*, 2.ª ed., Cap. 11; McGraw Hill (1980).

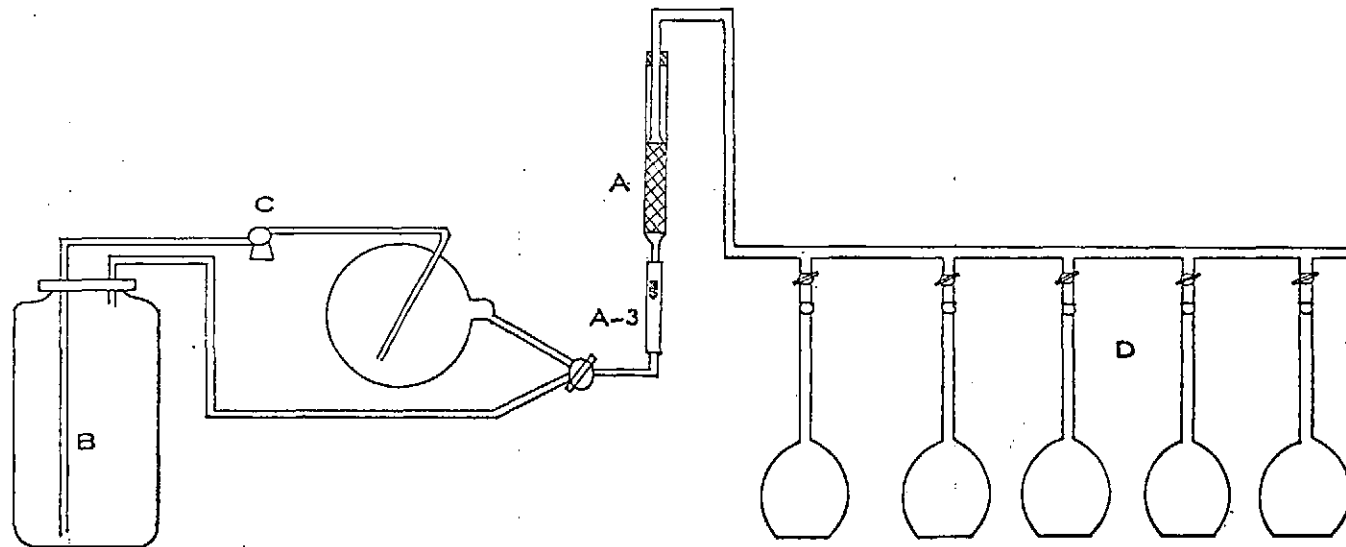
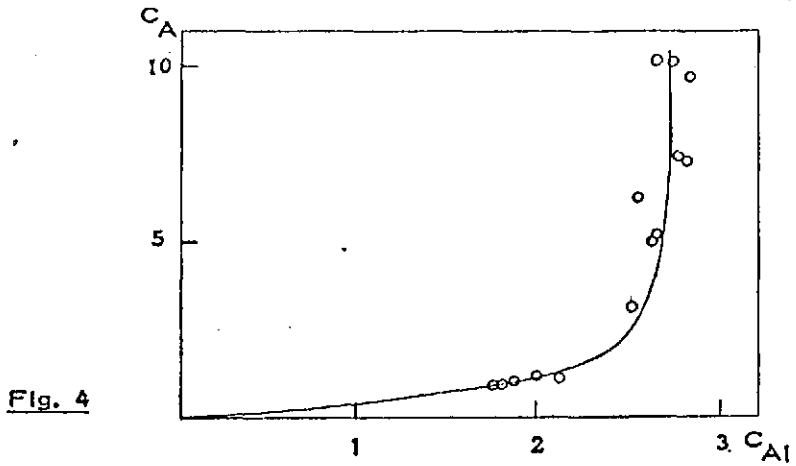
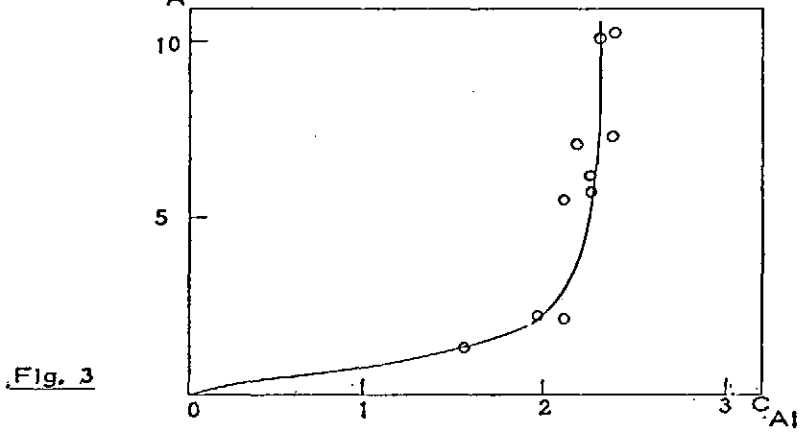
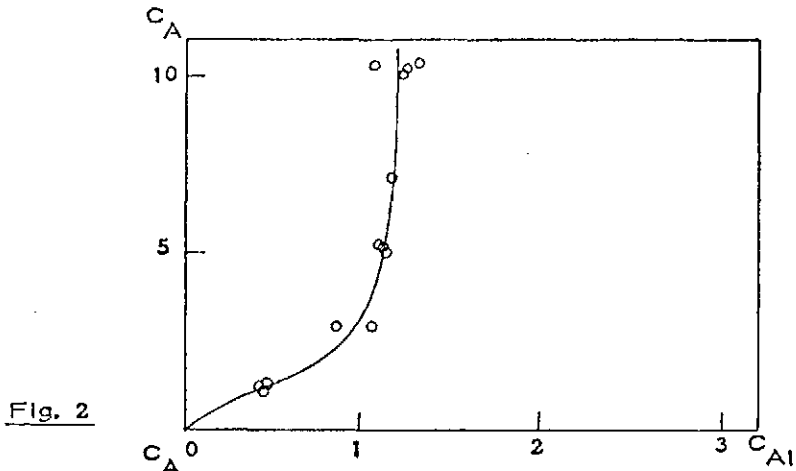


Fig. 1



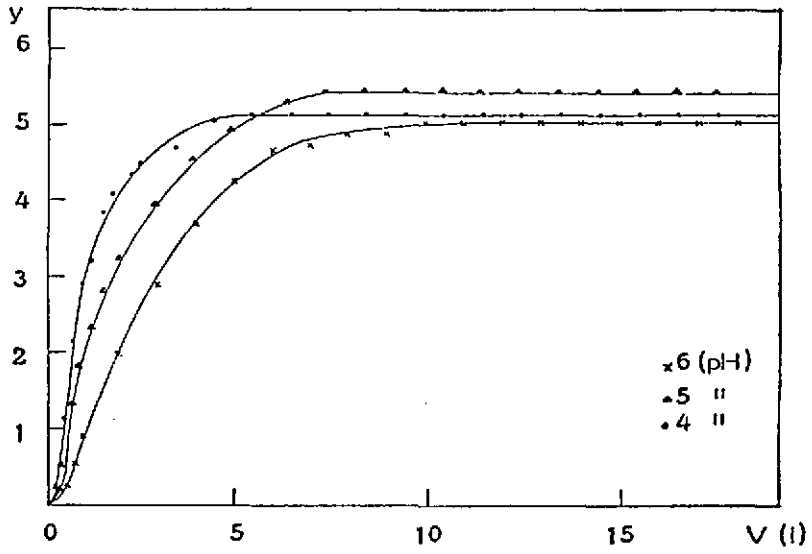


Fig. 5

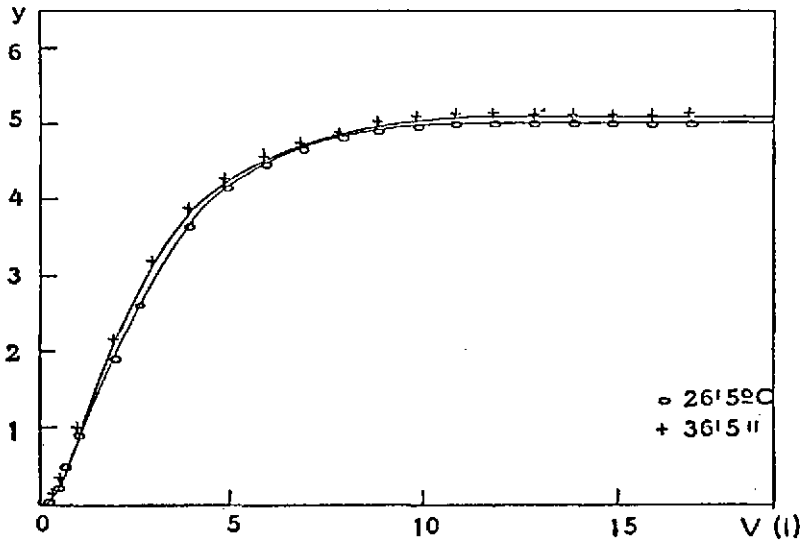


Fig. 6

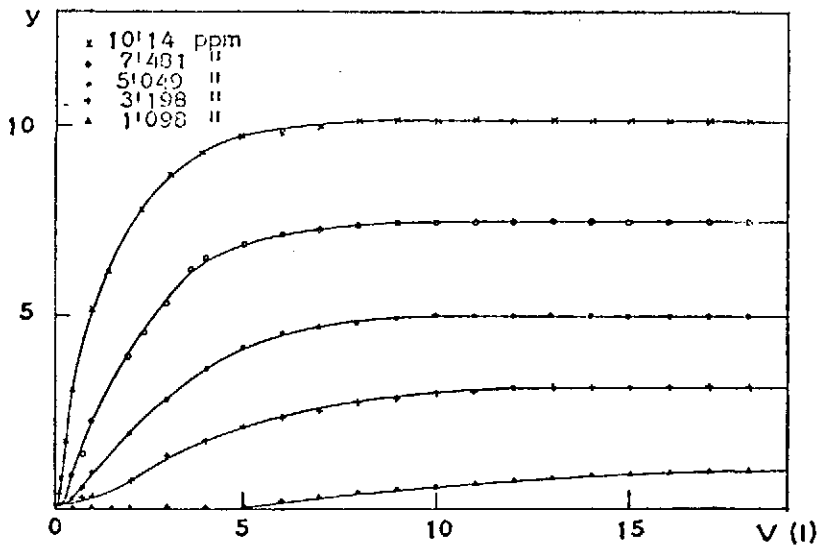


Fig. 7

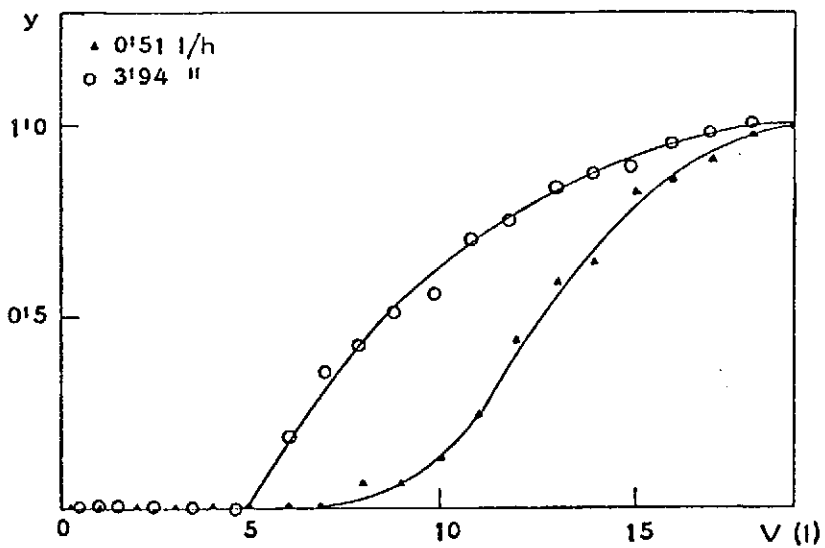


Fig. 8

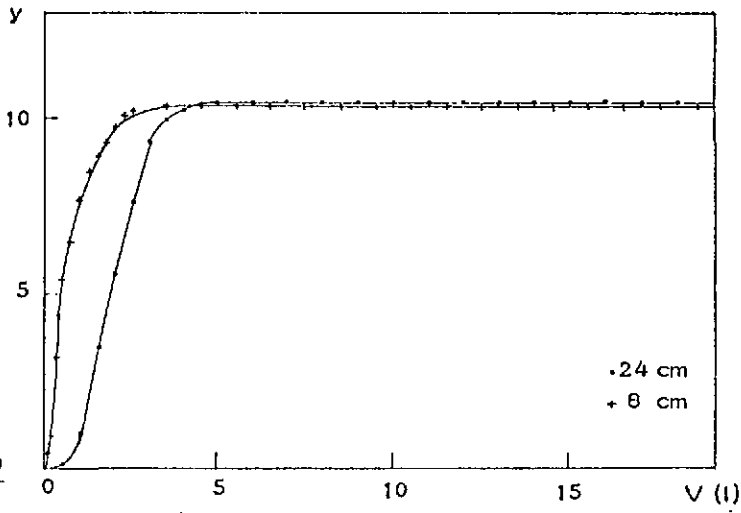


Fig. 9

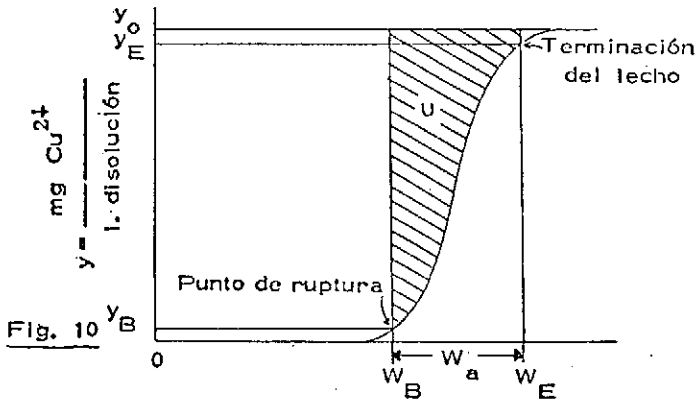


Fig. 10

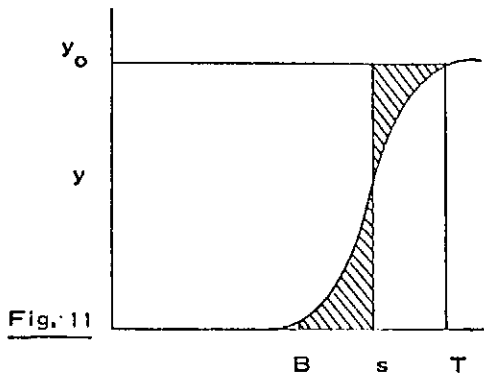


Fig. 11

Tiempo de flujo del efluente

