

Seguimiento del proceso de conversión y eliminación del Cr(VI) y Cr(III) en las aguas de una industria de cromado por HPLC-ICP-OES

*Rosa Amaro**, Miguel Murillo, Andrés Escalona, Rita Lucena y Ricardo Verdú

*Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Centro de Química Analítica. UCV.
Caracas, Venezuela. Apartado de Correos 47102. Caracas 1041-A*

Recibido: 23-03-04 Aceptado: 03-12-04

Resumen

El cromo VI es una especie altamente tóxica. En las industrias del cromado se utilizan grandes cantidades de esta especie de cromo, requiriendo así un proceso eficiente de conversión y eliminación antes de desechar sus aguas al medio ambiente. Adicionalmente, en la actualidad se le está dando mayor importancia al estudio del contenido de las diferentes especies de cromo en aguas, debido a su diferencia de toxicidad. En este trabajo se realizó un estudio del contenido de Cr(VI) y Cr(III) en aguas de una industria de cromado antes y después de ser pasadas por un proceso de conversión y eliminación. La técnica de análisis utilizada fue la cromatografía líquida acoplada a la espectroscopía óptica de emisión con plasma inductivamente acoplado. Se encuentra que el proceso de eliminación de la toxicidad de estas aguas es muy eficiente, de esta forma, se observó que las aguas del Bloque # 3 que pueden contener alrededor de 900 mg/L de Cr(III) y 600 mg/L de Cr(VI) son llevadas a menos de 1 mg/L de Cr(III) en el proceso de conversión y eliminación, por lo tanto no sólo se disminuye la concentración de cromo a un valor aceptable sino que la especie final de cromo encontrada es la no tóxica.

Palabras clave: Aguas contaminadas; cromo VI; HPLC.

Monitoring of conversion and elimination process of Cr(VI) and Cr(III) in waste water industry by HPLC-ICP-OES

Abstract

Hexavalent chromium is a highly toxic species. In chromium deposition industries, great amount of this chromium species have been used, requiring an efficient process of conversion and elimination before its disposal into the environment. A greater deal of importance has been given in our days, to the determination of chromium contents and its several species in water, due to their different toxicity levels. In this research, a study was conducted regarding the hexavalent and trivalent chromium contents in industry waters, before and after going through a process of conversion and elimination. The HPLC-ICP-OES technique was used to perform the analysis. It was found that the waters from the block # 3, which can contain approximate quantities of 900 mg/L of Cr(III) and 600 mg/L of Cr(VI) are taken under a concentration of 1 mg/L of

* Autor para la correspondencia. E-mail: rfernand@strix.ciens.ucv.ve

Cr(III) in the process of conversion and elimination, therefore, not only it is lowered the concentration of chromium to an acceptable level, but the final chromium species found lacks toxicity.

Key words: Hexavalent chromium; HPLC; waster water.

Introducción

En años recientes un gran número de investigaciones se han dirigido a la determinación de diferentes especies de cromo, producto de la diferencia de toxicidades entre ellas, siendo el cromo VI el más tóxico de todos, por presentar propiedades carcinogénicas (1).

Aún cuando el cromo es uno de los elementos sujeto a regulación estatal, es solo recientemente que se le ha dado importancia a su estado de oxidación, lo que ha demandado el diseño de métodos de análisis para su especiación (2,3).

En un resumen de especiación de cromo en matrices líquidas presentado por Marques y col. en el 2000 (4), se muestra que solo en los últimos 20 años se han presentado alrededor de 100 publicaciones relacionadas con este tema y que la tendencia de las mismas sobre las técnicas utilizadas para el análisis de especies de cromo es dominada con un 33% por UV-Visible, 23% por absorción atómica con llama u horno de grafito, un 11% por cromatografía y el resto se encuentra repartido entre otras 12 técnicas. Entre las técnicas utilizadas para la determinación por espectroscopia atómica, la que ofrece las mejores propiedades analíticas, es decir, mayor rango lineal, mejores límites de detección y mayor reproducibilidad es la espectroscopia óptica de emisión con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), mientras que los métodos de pretratamiento de la muestra más comunes son la preconcentración en columna, el intercambio iónico y la absorción. Por ultimo, las muestras más analizadas fueron aguas naturales, de río, de mar, potable y sintéticas o estándares. De estas 100 publicaciones solo dos son para el estudio de aguas industriales.

Recientemente se han realizado estudios para desarrollar diferentes acoplamientos entre la cromatografía y la espectroscopia para el análisis de Cr(III) y Cr(VI), ya que ofrecen ventajas como, el análisis simultaneo de las especies, disminuye la perdidas de muestra, acorta el tiempo de análisis y elimina las interferencias químicas o espectrales (5,6). Con el acoplamiento HPLC-ICP-OES se han reportado los mejores límites de detección (3σ) de 0,005 mg/L para Cr(III) y 0,015 mg/L para Cr(VI) con un lazo de 100 μ L, la mayor linealidad de 3 ordenes de magnitud y la mayor reproducibilidad menor al 5% (para tres inyecciones), utilizando la cromatografía en fase inversa con formación de par iónico con fosfato de tetrabutilamonio como contraión.

Esta investigación es de mucho interés en la industria de cromado, ya que se utiliza grandes cantidades de Cr(VI) para darle protección y brillo a piezas de metal, pero que posteriormente requiere un proceso de conversión del Cr(VI) al Cr(III) debido a las regulaciones estatales sobre el contenido de cromo en los cuerpos de agua que serán incorporados al medio ambiente. En Venezuela la normativa vigente indica un máximo permisible de 2 mg/L de cromo total para aguas de desecho y para aguas de consumo se ha establecido un máximo de 0,05 mg/L de Cr(VI), lo que representa un control más riguroso sobre la especie de cromo que presenta la mayor toxicidad (Norma COVENIN 1431-82).

Parte experimental

Equipos:

El sistema cromatográfico esta constituido por una bomba HPLC marca Varian modelo Inert 9012, una válvula de inyección

Rheodyne modelo 7125i con un lazo de inyección de 100 μ L y una columna Varian C18 de 5 cm de largo, 2 mm de diámetro interno y 4,5 μ m de diámetro de partículas. El detector es un ICP-OES Jobin Yvon, modelo JY-24. Las condiciones de operación del plasma son: potencia de 1 KW, frecuencia de 40 MHz, flujo de gas plasmógeno 16 L/min de argón y flujo de gas de arrastre 0,6 L/min de argón. El nebulizador (5) es un nebulizador hidráulico de alta presión, HHPN, con un diámetro de orificio de 15 μ m y una distancia de separación del lecho de 4 cm. En este estudio se utilizó la línea de emisión de cromo de 267,716 nm.

Reactivos:

Se emplearon las siguientes sustancias:

Estándar de dicromato de la compañía Fisher, equivalente a 1000 ± 10 μ g/mL de Cr(VI), estándar de cromo (III) de Aldrich, equivalente a 985 ± 10 μ g/mL, ácido acético glacial 100% p/p de Merck, fosfato de tetrabutilamonio (FTBA) 97% p/p y acetato de amonio 98% p/p de Aldrich y agua grado HPLC de 18 M Ω /cm.

Fase móvil y muestra:

Se prepararon dos tipos de fase móvil: A) contiene 2×10^{-5} M de fosfato de tetrabutilamonio (FTBA) y 1×10^{-5} M de acetato de amonio; B) contiene 1×10^{-4} M de fosfato de tetrabutilamonio (FTBA), 1×10^{-4} M de acetato de amonio. En ambas fase móvil se utilizó ácido acético para regular el pH a $2,5 \pm 0,5$. Debido a la gran diferencia de concentraciones de Cr(VI) y Cr(III) que están presentes en cada bloque del proceso, las muestras estu-

diadas fueron sometidas a diferentes diluciones.

Descripción del proceso:

En la Figura 1 se muestra un esquema en bloques del proceso de cromado. La selección de las muestras para el análisis se realizó sobre aquellas partes del proceso cuyas aguas son tratadas por un procedimiento de conversión y eliminación del cromo, antes de ser descargadas.

En el bloque # 1 se realiza el proceso de cromado de las piezas y contiene una solución saturada de dicromato. El bloque # 2, se denominó recuperador de cromo, este contiene agua y se utiliza para lavar las piezas que provienen del bloque # 1. El bloque # 3, es un tanque que contiene solución de bisulfito (reductor), que ayuda a completar el proceso de cromado. El bloque # 4, se utiliza para el enjuague de las piezas con detergentes.

En este proceso los bloques # 1 y 2 se encuentran en reflujo, mientras que los bloques # 3 y 4 son aguas estancadas. Cada cierto tiempo las aguas de los bloques # 3 y 4 requieren ser desechadas, pero antes son pasadas por el proceso de conversión y eliminación de Cr(VI) a Cr(III) para disminuir así su toxicidad.

Discusión de resultados

Efecto de la concentraciones de FTBA en la separación de Cr(III) y Cr(VI) para las muestras evaluadas.

En principio se seleccionó para nuestro trabajo la fase móvil A, debido a que se ha

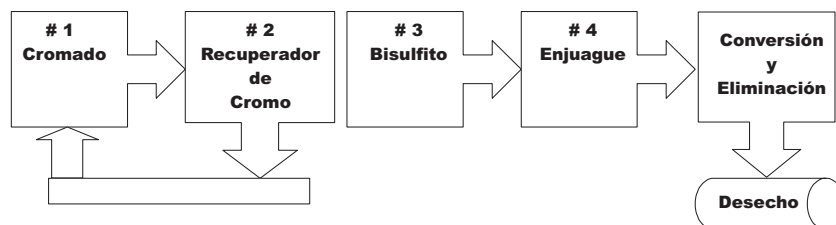
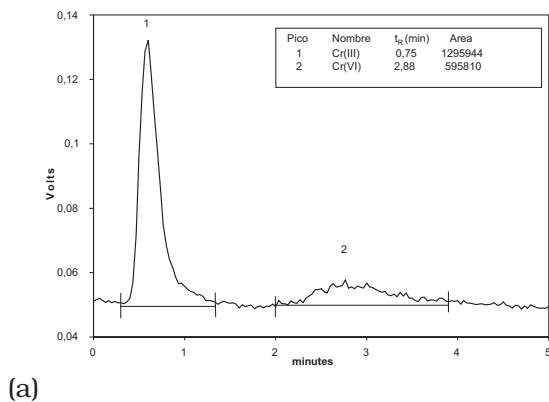
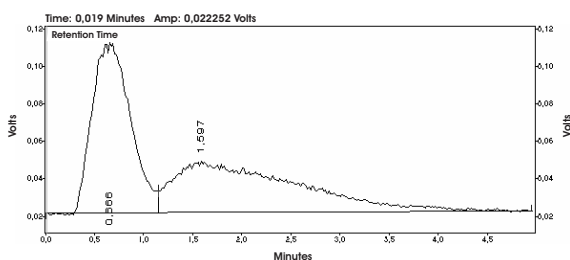


Figura 1. Esquema de los bloques más importantes del proceso de cromado en la Industria estudiada.

encontrado en estudios anteriores (5) una buena separación de estas dos especies de cromo en aguas de consumo con esta fase móvil. Sin embargo, en la Figura 2 a y b que muestra los cromatogramas obtenidos para la inyección de: a) una solución patrón que contiene 0,2 mg/L de Cr(III) y Cr(VI) y b) una muestra diluida del bloque # 3, con esta fase móvil y flujo de 0,45 mL/min, si bien se logra la separación de las dos especies de cromo para la solución patrón, no es así con la muestra real. En estos cromatogramas se pueden notar una clara disminución del tiempo de retención del Cr(VI), que es el pico más retenido, de 2,75 min. en la solución patrón a 1,60 min. en la muestra. Se presume que dada la complejidad de la matriz de esta muestra, es mucho más difícil la forma-



(a)



(b)

Figura 2. Cromatogramas obtenidos para a) patrón de 0,2 mg/L Cr(III) y Cr(VI) y b) una muestra del bloque de Bisulfito diluida 1/100. Fase Móvil A, Flujo 0,45 mL/min.

ción del par iónico entre el Cr(VI) y el fosfato de tetrabutilamonio, disminuyendo así la retención de esta especie en la columna para este tipo de muestra.

Para mejorar la separación de estas dos especies en la muestra estudiada, se aumentó la concentración del fosfato de tetrabutilamonio.

En la Tabla 1 se muestra un resumen de los resultados obtenidos para tiempo de retención y la resolución de Cr(III) y Cr(VI) en el patrón y en la muestra estudiada, dependiendo de la concentración del fosfato de tetrabutilamonio. Como se indicó anteriormente, existe una marcada disminución de la resolución de estas dos especies cuando se trabaja con la muestra real con respecto al patrón, para la misma fase móvil. Obteniendo para la muestra una resolución de 0,44, la cual ofrece un marcado solapamiento entre estos picos y no permite su cuantificación. Por otro lado, se obtiene que al aumentar la concentración de FTBA de 2×10^{-5} (fase móvil A) a 1×10^{-4} M (fase móvil B) se logra aumentar la resolución de estas dos especies en la muestra a un valor de 1,21, permitiendo así una mejor cuantificación ya que presenta un mínimo solapamiento de picos. En la Figura 3 se muestra el cromatograma obtenido para la muestra estudiada con el uso de esta última fase móvil.

Seguimiento de la concentración de Cr(III) y Cr(VI) en los diferentes bloques del proceso.

En las Figuras 3, 4 y 5 se muestran los cromatogramas obtenidos para diferentes diluciones de las muestras tomadas en los diferentes bloques y el desagüe.

En estos cromatogramas se pueden observar que cada bloque contiene diferentes especies de cromo en diferentes proporciones y que en el cromatograma de la Figura 5 no se observa la presencia de cromo seis en el agua de desagüe (a la salida del proceso de conversión y eliminación).

Tabla 1
Efecto de la concentración de FTBA sobre la resolución de Cr(III)/Cr(VI)
dependiendo del tipo de muestra estudiada

Concentración molar de FTBA en la fase móvil	Patrón			Muestra		
	Cr(III)	Cr(VI)	Rs	Cr(III)	Cr(VI)	Rs
2×10^{-5}	$0,75 \pm 0,03$	$2,65 \pm 0,06$	$1,470 \pm 0,002$	$0,61 \pm 0,06$	$1,60 \pm 0,08$	$0,440 \pm 0,006$
1×10^{-4}				$0,68 \pm 0,05$	$3,48 \pm 0,08$	$1,21 \pm 0,01$

t_R : tiempo de retención, Rs: resolución, σ : desviación estándar, min: minutos.

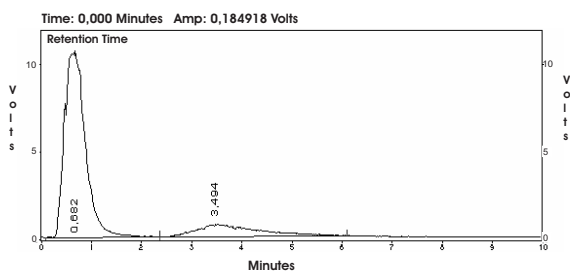


Figura 3. Cromatograma obtenido para una muestra del bloque de Bisulfito. Dilución 1/2. Fase Móvil B.

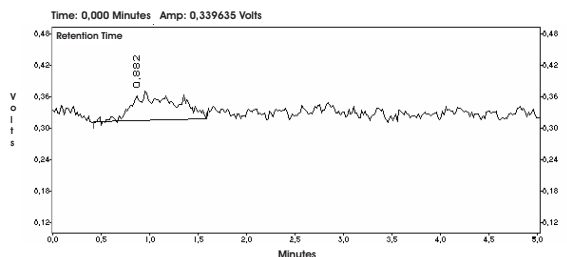


Figura 5. Cromatograma obtenido para una muestra del desagüe. Dilución 1/2. Fase Móvil B.

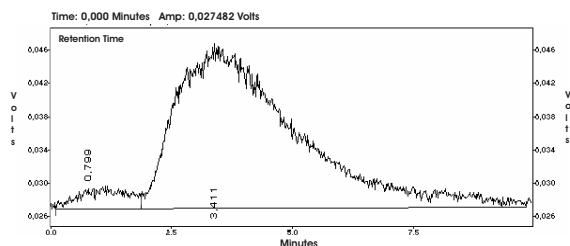


Figura 4. Cromatograma obtenido para una muestra del bloque de enjuague. Dilución 1/2. Fase Móvil B.

Para realizar las curvas de calibración se prepararon cuatro patrones conteniendo ambas especies de Cr(III) y Cr(VI). Las concentraciones utilizadas para Cr(III) fueron 0,1; 0,3; 0,5 y 0,7 mg/L, mientras que, para

el Cr(VI) fueron de 2,0; 4,0; 6,0 y 8,0 mg/L. Los patrones fueron inyectados por triplicado.

La ecuación de la recta obtenida para el Cr(III) fue $y = (8x + 0,0018) \cdot 10^8$ con un r^2 igual a 0,9940, mientras que, para Cr(VI) fue $y = (7x + 2) \cdot 10^6$ con un r^2 igual a 0,9901. Estos resultados muestran una buena correlación lineal para las pendientes de ambas especies.

En la Tabla 2 se presenta las concentraciones y los tiempos de retención de Cr(III) y Cr(VI) calculados para cada uno de los bloques y el desagüe con su respectivo error (las muestras se inyectaron por triplicado). Se observa que aun cuando el bloque # 3 tiene un alto contenido de ambas especies de cromo, sobrepasando los 500 mg/L,

Tabla 2
Concentraciones y tiempo de retención obtenidos para Cr(III) y Cr(VI)
en los diferentes tanques y desagüe estudiados.

Bloque	Cr (III)		Cr(VI)	
	$t_r \pm \sigma$ (min)	Conc. $\pm \sigma$ (mg/L)	$t_r \pm \sigma$ (min)	Conc. $\pm \sigma$ (mg/L)
Bisulfito	0,68 \pm 0,06	889 \pm 60	3,49 \pm 0,07	601 \pm 53
Enjuague	0,80 \pm 0,08	0,10 \pm 0,02	3,41 \pm 0,08	3,2 \pm 0,3
Desagüe	0,88 \pm 0,08	0,50 \pm 0,07	ND	ND

σ : desviación estándar, ND: No detectado, conc: concentración, min: minutos.

Tabla 3
Concentraciones y tiempo de retención obtenidos para Cr(III) y Cr(VI)
en el desagüe a diferentes semanas de muestreo.

Semana	Cr (III)		Cr(VI)	
	$t_r \pm \sigma$ (min)	Conc. $\pm \sigma$ (mg/L)	$t_r \pm \sigma$ (min)	Conc. $\pm \sigma$ (mg/L)
1	0,88 \pm 0,08	0,50 \pm 0,07	ND	ND
2	0,95 \pm 0,09	0,21 \pm 0,05	ND	ND
3	0,93 \pm 0,07	0,65 \pm 0,08	ND	ND
4	ND	ND	ND	ND

σ : desviación estándar, ND: No detectado, conc: concentración, min: minutos.

el agua de desagüe contiene sólo 0,5 mg/L de Cr(III). Este resultado muestra que esta empresa desecha al ambiente aguas con niveles de cromo por debajo de los límites exigidos en las Normas COVENIN de nuestro país (2 mg/L para Cr total). Adicionalmente el cromo desechado es el Cr(III) que es él considerado poco tóxico.

Evaluación de la descarga de efluente industrial en el tiempo.

Para determinar si el contenido de Cr(III) y Cr(VI) en el desagüe permanece invariable en el tiempo se realizó un muestreo del mismo en diferentes semanas. Para ello se realizó una sola toma de muestra semanal en el desagüe, el volumen recogido es si-

milar en cada toma, alrededor de 5 litros, la muestra fue recolectada a la misma hora, a las 11 AM y los análisis se realizaron el mismo día, para evitar de esta forma posibles cambios en los estados de oxidación del cromo en la muestra.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.

Se observa que las muestras tomadas a diferentes semanas tienen similar comportamiento a excepción de la tomada en la semana 4, que no se detectó la presencia de ninguna de las dos especies. En las muestras recogidas en las primeras tres semanas solo se observó la presencia de Cr(III) en concentraciones menores a 1 mg/L.

Conclusiones

- Se encuentra una drástica disminución de la resolución de las especies de cromo cuando se evalúa muestras reales, requiriendo una optimización de la concentración de fosfato de tetrabutilamonio para lograr la separación.
- El tanque con mayor contenido de ambas especies de cromo fue el de Bisulfito con 889 mg/L de Cr(III) y 601 mg/L de Cr(VI).
- Se observó que en el desagüe sólo estaba presente el Cr(III) en concentraciones menores a 1 mg/L.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del CDCH de la UCV con el proyecto # 03-12-4532-1999.

Referencias Bibliográficas

1. RAO V.M., SASTRI M.N. *Talanta* 27: 771-777, 1980.
2. ANDRLE C.M., JAKUBOWSKI N., BROEKAERT J.A.C. *Spectrochimica Acta B* 52: 189-200, 1980.
3. LATVA S., JOKINIEMI J., PERANIEMI S., AHLGRÉN M., *J Anal At Spectrom* 18: 84-86, 2003.
4. MARQUÉS M.J., SALVADOR A., MORALES-RUBIO, DE LA GUARDIA M. *Fresenius J Anal Chem* 367: 601-613, 2000.
5. AMARO R.M., ESCALONA A., MURILLO M. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química* 23: 7-10, 2000.
6. ESCALONA A., AMARO R.M., MURILLO M., CABRILES M. *Revista de la Facultad de Farmacia/UCV* 65: 58-63, 2002.