

Dissolved mercury-trace ion exchange using Sumichelate resin Q-10R

C. Sarmiento, C. García, L. Prieto, X. Ferrer y N. Fernández

Ciclo Básico y División de Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia
Apartado Postal 526. Maracaibo 4001-A, Venezuela

Abstract

The present work describes the exchange of dissolved mercury at levels below 1 $\mu\text{g/g}$, including the ionic species Hg^{+2} and CH_3Hg^+ on the chelating resin SUMICHELATE Q-10R. The experimental assays by batch and column were programmed to determine the ion-exchange kinetics, interferent effects of other cations and the effectiveness of the desorption solution. The results indicate that the resin has preferential exchange for mercury ions over Ca^{++} and Mg^{++} ions, without significant differences between the ionic species Hg^{+2} or CH_3Hg^+ . The recovery of dissolved mercury by desorption from the resin by the acidified solution of thiourea reached the following values: 93.4% Hg^{+2} and 96.9% $\text{CH}_3\text{Hg}^{+2}$ by column, while 94.2% Hg^{+2} and 95.6% $\text{CH}_3\text{Hg}^{+2}$ by batch. The preferential selectivity of the resin and the high recovery of thiourea make this approach a viable alternative for the quantitative analysis of mercury dissolved in water at trace levels below 1 $\mu\text{g/g}$.

Key words: Ion exchange, mercury traces, resins, kinetics.

Intercambio iónico de trazas de mercurio disuelto con la resina Sumichelate Q-10R

Resumen

En el presente trabajo de investigación se analiza el intercambio de trazas de mercurio disuelto menores a 1 $\mu\text{g/g}$, de las especies iónicas Hg^{+2} y CH_3Hg^+ , y la resina quelatante SUMICHELATE Q-10R. Los ensayos experimentales por carga y columna se programaron para la determinación de la cinética de intercambio, del efecto interferente de otros cationes y de la efectividad de la solución despojadora. Los resultados indican que la resina muestra un carácter preferencial de intercambio por los iones mercurio sobre los iones Ca^{++} y Mg^{++} , sin diferencias apreciables por las formas iónicas del mercurio disuelto. La recuperación del mercurio disuelto por desorción desde la resina a través de la solución ácida de tiourea alcanzó los siguientes valores: 93.4% - ion Hg^{+2} y 96.9% - ion CH_3Hg^+ por ensayos de columna, mientras 94.2% - ion Hg^{+2} y 95.6% - ion CH_3Hg^+ por ensayos por carga. La selectividad preferencial de la resina y la alta recuperación de la tiourea aparece como una alternativa para el análisis cuantitativo de mercurio disuelto a nivel de trazas en cuerpos de agua.

Palabras claves: Intercambio iónico, trazas mercurio, resinas, cinética.

Introducción

Estudios realizados sobre efluentes de industrias situadas a orillas del Lago de Maracaibo arrojaron concentraciones máximas de mercurio total de 17,94 ng/l [1]. Los valores de concentración de mercurio total en aguas del Lago de

Maracaibo para la zona de muestreo ubicada frente al Complejo Petroquímico El Tablazo, obtenidos en los años 1976 y 1978, alcanza a los promedios de 0,03 ng/l y 0,50 ng/l respectivamente, utilizando el método de digestión, reducción, aireación y medición del vapor de mercurio por espectrofotometría de absorción atómica [2].

Prieto [3] optimizó dos sistemas generadores de vapor de mercurio basados en la técnica de vapor frío de Hatch y Ott [4] para la determinación de mercurio en las aguas del Lago de Maracaibo en el área frontal al Complejo Petroquímico El Tablazo, se encontraron valores de 29,75 ng/l para mercurio inorgánico y 14,90 ng/l para mercurio orgánico en el muestreo de 1986. Para la misma área de muestreo, Bravo [5] reportó valores de 12,5 ng/l como mercurio inorgánico y 3,7 ng/l como mercurio orgánico para el muestreo de 1988. Estas diferencias podrían explicarse por el establecimiento de controles de contaminación mercurial a nivel del Complejo Petroquímico o por el efecto de dilución que impone el volumen de agua en la zona de estudio, así como también por la dinámica del régimen de corrientes de la misma. [5]

En los últimos años se han incrementado las labores de investigación sobre síntesis, caracterización, y selección de condiciones operacionales de resinas en el intercambio favorable de iones Hg^{+2} . Gardiner y Muñoz [6] propusieron un esquema de tratamiento de resinas aniónicas fuertemente básicas en serie con resinas quelatantes para remover mercurio presente en los efluentes de plantas de clorosoda. Las resinas aniónicas reducen entre 100 y 200 $\mu g/l$ y las resinas quelatantes hasta 5 $\mu g/l$. La regeneración de tales resinas se logra con sulfito de sodio, hidrosulfito de sodio o ácido clorhídrico. García y Prieto [7] estudiaron el intercambio de las soluciones acuosas de las sales $Hg(OH)_2$, $HgBr_2$ y $HgCl_2$ sobre la resina catiónica fuertemente ácida Dowex 50W-X10 en la forma de ion H^+ , encontrándose una reducción en la concentración del mercurio del 97% y capacidades de intercambio entre 0,99 meq Hg^+/g y 1,05 meq Hg^+/g dependiendo de la naturaleza del ion común. Bravo [5] estudió el intercambio de la solución acuosa de $HgCl_2$ sobre la resina quelatante Ionac SR-3 en un rango de pH de 2 a 8 y encontró niveles de reducción de Hg^{+2} de 83,4% a pH=8 y 93,4% a pH=2. Sarmiento *et al* [8] compararon el intercambio de las resinas Amberlite IRA-120 y Amberlite IRA-402 para el mercurio inorgánico a partir de soluciones acuosas de $HgCl_2$, así como el efecto de las variables operacionales de tamaño de partícula, pH de la solución, grado de concentración y efectividad de la solución despojadora. El objetivo de la

presente investigación es analizar el intercambio de la resina quelatante Sumichelate Q-10R con las especies iónicas del mercurio, Hg^{+2} y CH_3Hg^+ , a nivel de trazas con los modos de contacto por carga y columna. Se examina también el efecto de las variables operacionales: pH, solución despojadora y contenido de otros cationes.

Metodología experimental

La resina virgen tipo Sumichelate Q-10R empleada, de tamaño de partícula entre -20+50, fue sometida a un proceso de depuración por inmersión durante 12 horas en una solución acuosa de tiourea (H_2NCSNH_2), 5% p/v ácido clorhídrico, 5 mg/l, previo a su utilización en los ensayos de intercambio. De esta manera, se garantiza la eliminación por desorción del mercurio que como impureza pudiera estar presente originalmente en la resina. Posteriormente se aplicaron lavados sucesivos con abundante agua destilada para liberar completamente a la resina de la solución de tiourea. La resina depurada, libre de mercurio, se trató con 50.0 ml de una solución acuosa 0.2 M de ácido nítrico, y se agitó lentamente durante 2 horas; para lograr su conversión a la forma de hidrógeno intercambiable o activada.

Los valores experimentales de la cinética de intercambio iónico para los sistemas $Hg^{+2} - H^+$ y $CH_3Hg^+ - H^+$ se realizaron por el método de carga mezclando porciones de 0.1000 g de la resina activada Sumichelate Q-10R con volúmenes de solución acuosa de 100.00 ml que contenían 50000 ng de ion mercurio (Hg^{+2}) o de metilmercurio (CH_3Hg^+) y ajustadas a un valor de pH entre 2 y 10 unidades. Para la agitación de la solución de intercambio con la resina se empleó un evaporador rotatorio marca Heidolph, utilizando solamente su función agitadora. Simultáneamente se colocó la resina en la solución y se comenzó la agitación a 90 rpm. En el transcurso del proceso se hicieron extracciones de alícuotas de solución de 150 μl a intervalos de tiempo de 5 minutos, midiendo el tiempo a partir de la adición de la resina a la solución. El proceso se consideró concluido cuando se logró la condición de equilibrio ($t=t$ equilibrio) en la cual no se observó variación de la concentración en las extracciones sucesivas. La medición del mercurio

rio en las alícuotas extraídas de la solución de intercambio se llevó a cabo empleando el sistema generador de vapor de mercurio (Figura 1), acoplado a un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian Techtron modelo AA6 con registrador digital.

Con el marco experimental previo, se hicieron adicionalmente ensayos por carga, sustituyendo el agua destilada como diluyente, de las especies mercurio inorgánico (Hg^{+2}) y orgánico (CH_3Hg^+) por agua del Lago de Maracaibo proce-

dente de las estaciones de recolección ubicadas frente a la Bahía El Tablazo (Figura 2). Los puntos de equilibrio obtenidos con agua del lago, al compararse con los determinados previamente, permiten hacer predicciones del efecto interferente, en el proceso de intercambio de mercurio por la naturaleza de la matriz. El agua del Lago de Maracaibo fue analizada previamente para su caracterización parcial físico-química (Tabla 1). El ion Mg^{+2} se evaluó de nuevo al final de los ensayos para determinar el grado de

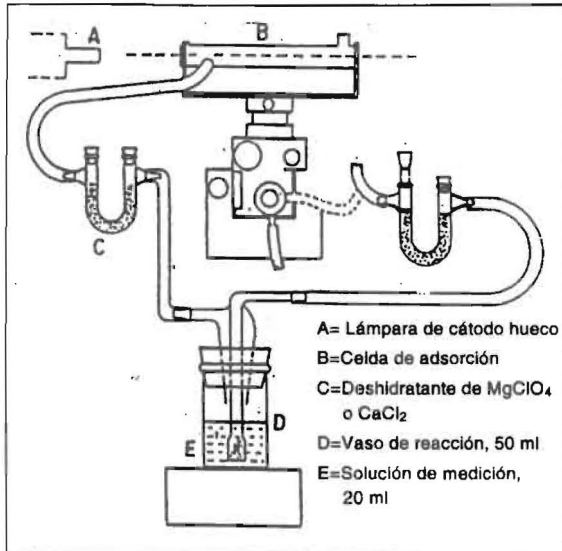


Figura 1. Sistema generador de vapor de mercurio.

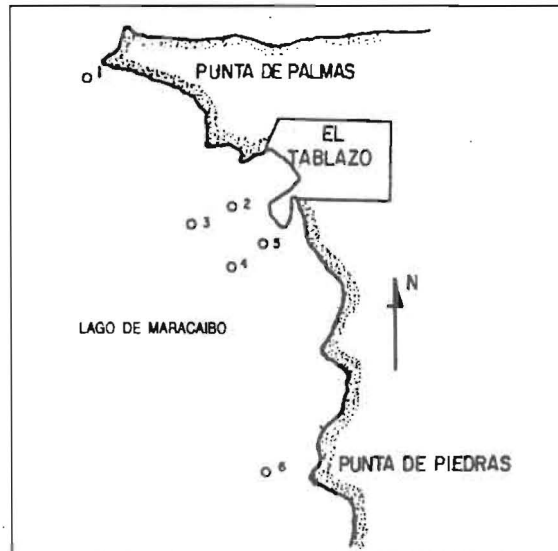


Figura 2. Estaciones de recolección. Bahía El Tablazo.

Tabla 1
Resultados del análisis físico-químico de la matriz muestra en estudio

Característica	Estación de Muestreo					
	1	2	3	4	5	6
Unid. pH a 25 OC	7.77	7.80	8.16	8.17	8.14	8.02
Cond. Eléctrica 25 OC- umhos. cm^{-1}	6375.00	6120.00	5780.00	5865.00	6120.00	5950.00
Alcalinidad a fenolt ($CaCO_3$)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Alcalinidad Total ($CaCO_3$)	72.80	93.60	124.80	83.20	114.40	93.60
Cloruro (Cl^-)	2304.00	2198.00	2087.00	2030.00	2240.00	2198.00
Sulfato (SO_4^{2-})	266.70	250.00	241.70	241.70	250.00	233.30
Dureza Cálctica ($CaCO_3$)	150.60	150.60	131.20	142.80	139.00	139.00
Dureza Magnésica	636.80	609.80	575.20	582.80	613.80	594.40
Dureza Total	787.40	760.40	706.40	725.60	752.80	733.40

selectividad de la resina respecto a las formas empleadas de mercurio y su intercambio en la resina.

La metodología experimental sobre cinética de sistemas iónicos involucran corridas simultáneas bajo idénticas condiciones operacionales con Promedio Aritmético de los valores experimentales. La cuantificación iónica en la fase líquida se hace por referencia espectrofotométrica y se expresa con una cifra decimal mientras la cuantificación iónica en la fase sólida es resultante de un Balance de Materiales que se expresa hasta con dos cifras decimales.

El proceso de desorción en intercambio iónico consiste en desplazar uno o varios iones que han sido fijados por la resina, hacia una solución en contacto con la misma. Cumplida la agitación en el tiempo indicado para el proceso de saturación, la resina se separó del medio solución por filtración y se sometió a lavados sucesivos con porciones pequeñas de agua destilada para remover la solución remanente adheridas a las partículas. Luego se inicia el proceso de desorción, al verter sobre la resina una cantidad de 100.00 ml de solución acuosa de tiourea 5% p/v ácido clorhídrico, 5 mg/l a una agitación a 90 rpm. Se hicieron extracciones de 150 μ l de solución desorbedora para hacer mediciones de mercurio a los tiempos de agitación de 5, 10, 15 y 20 min.

Igualmente se realizaron otros ensayos de desorción en los cuales se empleó solución de tiourea, 5% p/v ácido clorhídrico 5 mg/l, en la proporción 1:1, utilizando agua destilada como diluyente a objeto de estudiar la efectividad del proceso de desorción por cambios en la concentración de la solución acuosa desorbedora.

A objeto de comparar con los resultados de intercambio obtenidos por ensayos batch se realizaron varios ensayos por columna con soluciones que contenían concentraciones diferentes de mercurio inorgánico y orgánico, en el orden de 25, 50, 100 y 150 ng/l. Las soluciones indicadas fueron puestas en circulación a través de una columna de resina Sumichelate Q-10R con las características de altura y diámetro señaladas en la Figura 3. El flujo de circulación de la solución se conservó aproximadamente en 20 ml/min. Agotada la solución en circulación, se implementó el proceso de desorción o elución

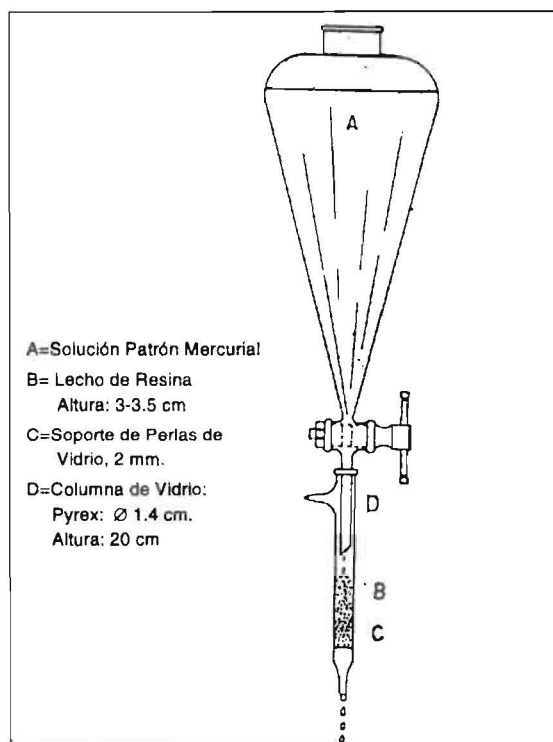


Figura 3. Columna utilizada para el proceso de intercambio iónico con la resina Sumichelate Q-10R.

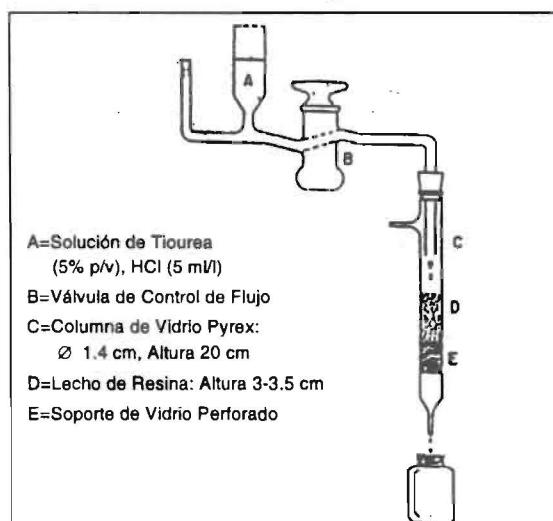


Figura 4. Instrumental para la realización del proceso de desorción.

con el instrumental señalado en la Figura 4. La elución se efectuó con 30 ml de una solución acuosa de tiourea, 5% p/v ácido clorhídrico, 5 mg/l, con un flujo de circulación de 3 ml/min. A partir de esta solución eluida se retiraron alícuotas de 10.00 ml, que luego se mezclaron

con 10 ml de solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH), 30% p/v para la correspondiente medición espectrofotométrica.

Resultados y Discusión

Cinética de los sistemas iónicos $\text{Hg}^{+2}-\text{H}^+$ y $\text{CH}_3\text{Hg}^+-\text{H}^+$

Los ensayos experimentales de cinética permiten conocer la velocidad de intercambio de la resina sintética, frente a la solución mercurial y en consecuencia el paso controlante del proce-

so de transferencia, y sus variaciones con el pH de la solución. El trazado continuo que se muestra en las Figuras 5-10 es producto de un ajuste de los datos experimentales por el Método de Rosebrock con modificación de Davies-Swann y Campey [9].

Para la fase sólida, la velocidad de intercambio es alta al inicio del tiempo de contacto, luego disminuye hasta alcanzar asintóticamente el valor de equilibrio para cada valor de pH, tal como se muestra en las Figuras 5 y 6 para el sistema iónico $\text{Hg}^{+2}-\text{H}^+$. De manera complemen-

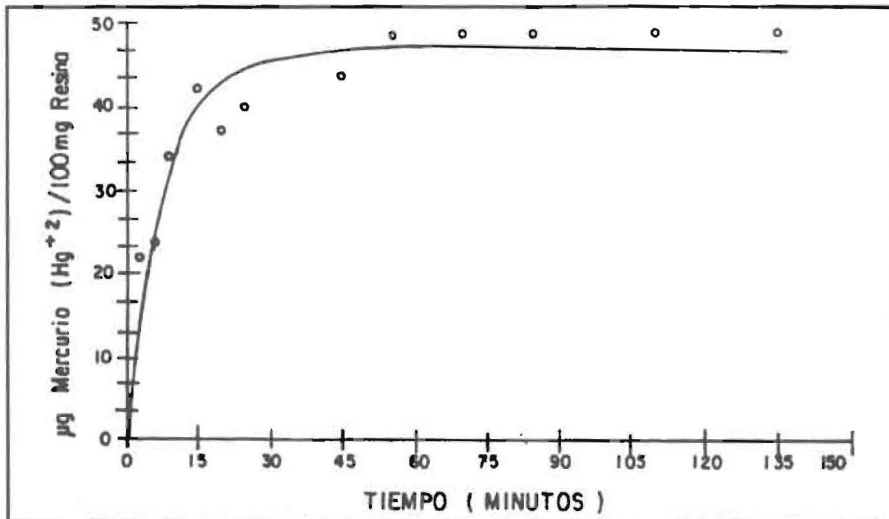


Figura 5. Relación de valores de concentración de mercurio inorgánico $\mu\text{g Hg}/100.0 \text{ mg resina}$ con el tiempo a $\text{pH}=2.50$ en un ensayo por carga de la resina Sumichelate Q-10R.

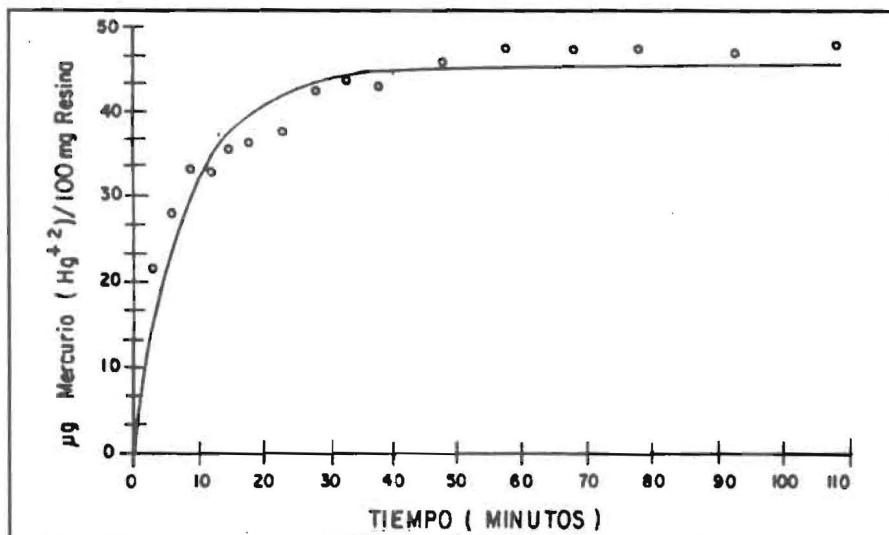


Figura 6. Relación de valores de concentración de mercurio inorgánico $\mu\text{g Hg}/100.0 \text{ mg resina}$ con el tiempo a $\text{pH}=10.00$ en un ensayo por carga de la resina Sumichelate Q-10R.

taría, el perfil de la concentración del ion Hg^{+2} disminuye en la solución desde el valor inicial de $500 \mu g/l$ hasta estabilizarse aproximadamente a los 60 minutos del tiempo de contacto, tal como se muestra en las Figuras 7 y 8.

La capacidad de saturación de la resina para tiempos de contacto mayores de 100 minutos alcanzó en el rango ácido valores de $q_e = 48.59 \mu g/100.0 \text{ mg resina}$ a $pH = 2.50$ y $q_e = 49.16 \mu g/100.0 \text{ mg resina}$ para $pH = 4.25$; en la zona alcalina para valores de $pH = 10.00$, $q_e = 49.63 \mu g/100.0 \text{ mg resina}$, y a $pH = 10.50$,

$q_e = 48.82 \mu g/100.0 \text{ mg resina}$ (Tabla 2). De estos valores se observa que la resina no muestra diferencias de importancia entre sus capacidades de saturación en el amplio rango de $pH = 2.50$ y 10.50 .

La cinética de intercambio para la fase sólida mostrada en las Figuras 5 y 6 es comparable a la distribución de Fick [10,11] para control de partícula del proceso de transferencia de iones Hg^{+2} por iones H^+ . Así el control de partícula se manifiesta con disminución del pH (rango ácido), mientras la tendencia a control mixto

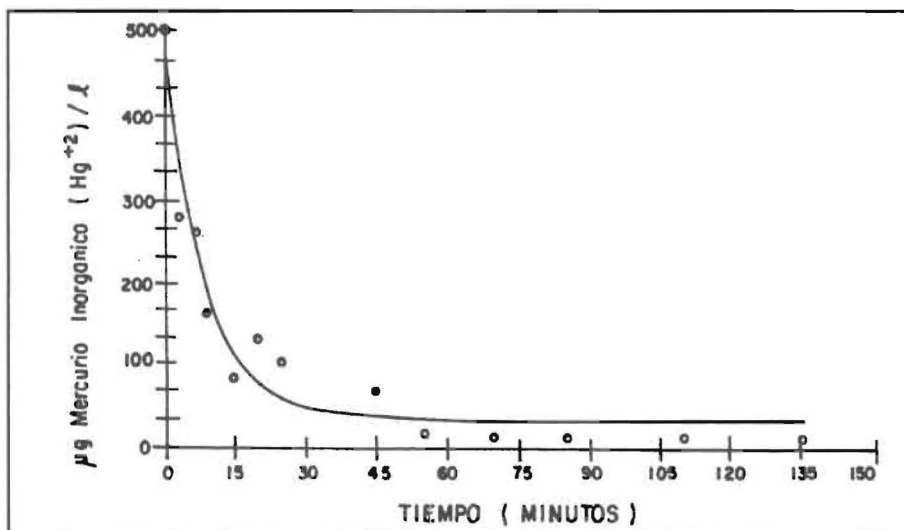


Figura 7. Relación de valores de concentración de mercurio inorgánico con el tiempo a $pH=2.50$ en un ensayo por carga de la resina Sumichelate Q-10R.

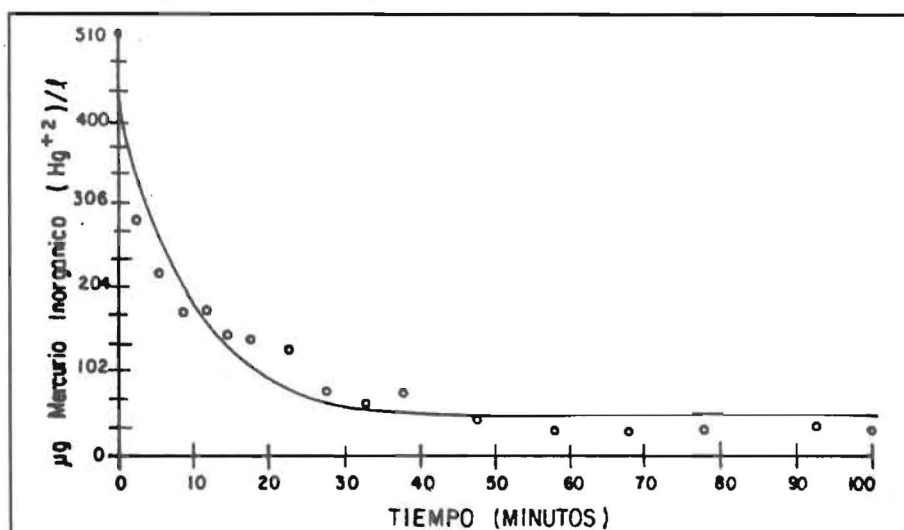


Figura 8. Relación de valores de concentración de mercurio inorgánico con el tiempo a $pH=10.00$ en un ensayo por carga de la resina Sumichelate Q-10R.

ocurre con incremento de pH (rango básico). A bajos pH, la mayor concentración de iones H^+ favorece la migración de los iones Hg^{+2} hacia la superficie del intercambiador por la generación del potencial electrostático que actúa sobre el ion más lento (Hg^{+2}) y desacelera el ion más rápido (H^+).

Las Figuras 9-10 representan el intercambio entre el sistema iónico $CH_3Hg^+ - H^+$ y la resina Sumichelate Q-10R, expresado a través de la concentración del ion CH_3Hg^+ en la fase sólida como función del tiempo de contacto para los pH=2.10 y pH=10.00 respectivamente. Se

destacan las siguientes características del proceso de transferencia:

i.- La saturación de la resina presenta una distribución cóncava y alta transferencia de masa para los tiempos iniciales de contacto, esto sugiere que el control de partícula ofrece la mayor resistencia al sistema iónico, con mayor grado a pH ácido.

ii.- Los valores de capacidad de saturación resultaron así, $q_e=49.29 \mu g/100.0 \text{ mg resina}$ para pH=2.10 y $q_e=48.25 \mu g/100.00 \text{ mg resina}$ para pH=10.00. Tal como se muestra en las Figuras 9-10, la curva de saturación de la resina

Tabla 2
Valores de concentración de mercurio inorgánico (Hg^{+2}) y orgánico (CH_3Hg^+) en estados de equilibrio

Hg^{+2}	Especie Concentrada			
	Solución		Resina	
	CH_3Hg^+	pH	$\mu g/l$	$\mu g/100 \text{ mg resina}$
X		2.50	14.04	48.59
X		4.25	8.33	49.16
X		10.00	3.70	49.63
X		10.50	11.76	48.82
	X	2.10	7.02	49.29
	X	10.00	17.54	48.25

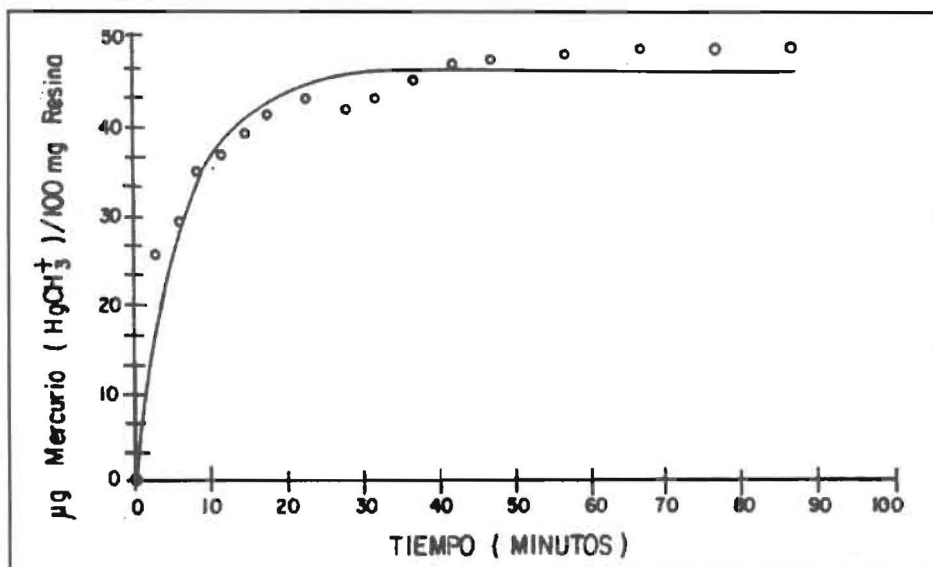


Figura 9. Relación de valores de concentración de mercurio orgánico $\mu g CH_3 Hg^+ / 100.0 \text{ mg resina}$ con el tiempo a pH=2.10, en un ensayo por carga de la resina Sumichelate Q-10R.

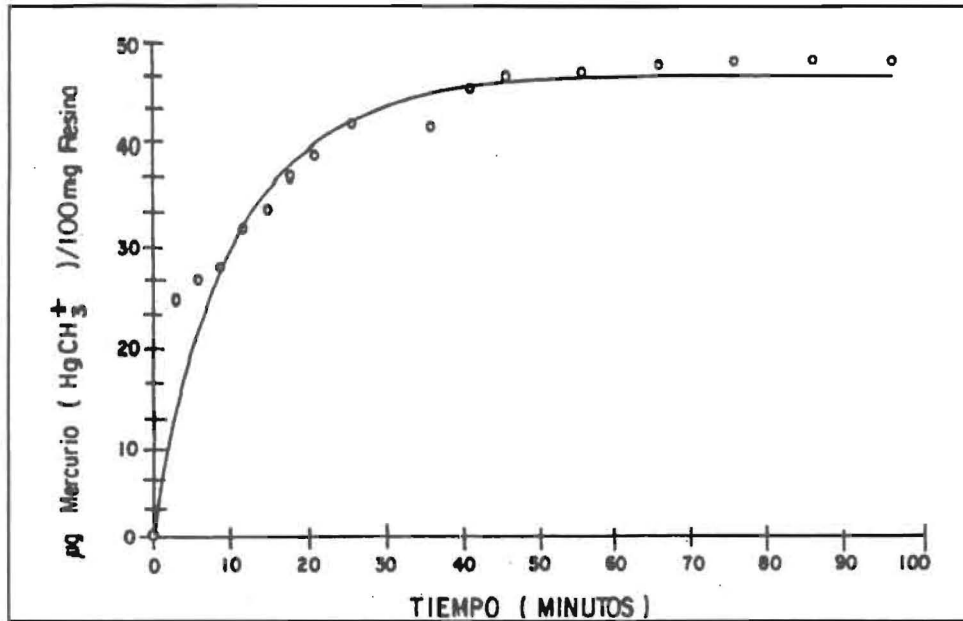


Figura 10. Relación de valores de concentración de mercurio orgánico $\mu\text{g CH}_3\text{Hg}^+ / 100.0 \text{ mg resina}$ con el tiempo a $\text{pH}=10.00$, en un ensayo por carga de la resina Sumichelate Q-10R.

en el rango alcalino se reduce ligeramente comparada con la saturación del rango ácido.

iii.- Comparando los valores de saturación en las formas orgánica e inorgánica de mercurio de acuerdo a la Tabla 2, resultaron $49.29 \mu\text{g CH}_3\text{Hg}^+ / 100.0 \text{ mg resina}$ a $\text{pH}=2.10$ y $48.59 \mu\text{g Hg}^{+2} / 100.0 \text{ mg resina}$ a $\text{pH}=2.50$; a $\text{pH}=10.00$ resultaron $48.25 \mu\text{g CH}_3\text{Hg}^+ / 100.0 \text{ mg resina}$ y $49.63 \mu\text{g Hg}^{+2} / 100.0 \text{ mg resina}$ (valor máximo encontrado). Esto demuestra que la resina Sumichelate Q10-R en la forma iónica de iones H^+ no exhibe diferencias de preferencia relevante sobre el mercurio en la forma orgánica (CH_3Hg^+) o en la forma inorgánica (Hg^{+2}).

Ajuste de la cinética de intercambio iónico como función del pH

La variación del contenido del ion Hg^{+2} o CH_3Hg^+ en la solución como función del tiempo de contacto para los ensayos por carga, es de manera indirecta la variación del indicador de medición (Absorbancia) adaptada a los patrones de calibración y dilución, puede expresarse de la siguiente manera:

$$Y = A + C (1 - e^{-Bt})$$

donde A, B y C son constantes a determinar por ajuste de los datos experimentales a través del

método de Rosebrock con la modificación de Davies, Swann y Campcy y su utilización según subrutina presentada por Arrieta [9]. Las constantes A, B y C resultan de un ajuste numérico y comparativo hasta encontrar la mínima desviación entre el conjunto de valores experimentales y valores calculados.

El ajuste de la cinética de intercambio iónico por la metodología de Rosebrock reporta las siguientes ecuaciones:

Sistema $\text{Hg}^{+2} - \text{H}^+ - \text{Cl}^-$:

$$Y = 0.1186 - 0.1146 (1 - e^{-0.0503t}) \text{ a } \text{pH}=10.50$$

$$Y = 0.1358 - 0.1244 (1 - e^{-0.1214t}) \text{ a } \text{pH}=2.50$$

$$Y = 0.1078 - 0.09903 (1 - e^{-0.06274t}) \text{ a } \text{pH}=4.25$$

$$Y = 0.1243 - 0.1117 (1 - e^{-0.1152t}) \text{ a } \text{pH}=10.00$$

Sistema $\text{CH}_3\text{Hg}^+ - \text{H}^+ - \text{Cl}^-$:

$$Y = 0.1328 - 0.1216 (1 - e^{-0.1408t}) \text{ a } \text{pH}=2.10$$

$$Y = 0.1239 - 0.1135 (1 - e^{-0.0838t}) \text{ a } \text{pH}=10.00$$

Los valores extremos representan a $t=0$ la absorbancia inicial del contenido de mercurio en la solución y a $t=\infty$ la absorbancia de equilibrio con el valor de saturación en la resina. El ajuste

de los datos experimentales permite con un rango de error entre 0.135×10^{-2} y 0.474×10^{-3} predecir la cinética de intercambio iónico así como los valores de equilibrio para cada pH de la solución acuosa mercurial. El tratamiento cuantitativo de la cinética de los sistemas iónicos $\text{Hg}^{+2} - \text{H}^+$ y $\text{HgCH}_3^+ - \text{H}^+$ y la definición del mecanismo controlante de transferencia de masa requiere de la resolución de las Ecuaciones de Newman con la incorporación del efecto de migración iónica [11].

Efecto interferente con agua del Lago de Maracaibo

A continuación se presenta la comparación de los valores de saturación para la resina Sumichelate Q-10R y soluciones inorgánicas de HgCl_2 con diluciones de agua destilada y agua del Lago de Maracaibo. El análisis físico químico de las muestras de aguas del Lago de Maracaibo se presenta en la Tabla 1 para las seis (6) estaciones de recolección, con el siguiente rango en el contenido de aniones cloruro (Cl^-) entre 2030 y 2304 ppm, sulfatos SO_4^{-2} entre 242 y 267 ppm, así como la presencia de los cationes calcio Ca^{+2} , dureza cálcica entre 139 y 151 ppm y magnesio Mg^{+2} , dureza magnésica entre 575 y 637 ppm. Para los ensayos de HgCl_2 con dilución del agua del Lago, se encontró disminución en los valores de saturación de la resina en la forma del ion Hg^{+2} , esto demuestra que la resina intercambia parcialmente iones H^+ por los cationes Ca^{+2} y Mg^{+2} presentes en las de agua. Lo anterior se reafirma al observar la variación del contenido del ion Mg^{+2} en la solución:

i.- Al usar diluciones con agua de las estación No. 4 el contenido de magnesio varía desde 29.33 meq/l (valor inicial) a 26.79 meq/l (valor de equilibrio), o sea intercambia a la resina 2.54 meq Mg^{+2} /l.

ii.- Al usar diluciones con agua de la estación No. 6 el contenido varía desde 28.64 meq/l a 26.83 meq/l, o sea intercambia a la resina 1.81 meq Mg^{+2} /l. Así, la capacidad de la resina resultó $47.12 \mu\text{g Hg}^{+2}/100.0 \text{ mg resina}$ para el intercambio con agua del Lago a $\text{pH} = 2.15$ y $48.59 \mu\text{g Hg}^{+2}/100.0 \text{ mg resina}$ con agua destilada a $\text{pH}=2.50$; en el rango alcalino resultó $47.75 \mu\text{g Hg}^{+2}/100.0 \text{ mg resina}$ con agua del

Lago a $\text{pH}=9.61$ y $49.63 \mu\text{g Hg}^{+2}/100.0 \text{ mg resina}$ con agua destilada a $\text{pH}=10$. La reducción de la capacidad de saturación alcanzó solamente a $1.47 \mu\text{g Hg}^{+2}/100.0 \text{ mg resina}$ (rango ácido) y $1.88 \mu\text{g Hg}^{+2}/100.0 \text{ mg resina}$ (rango alcalino), por la presencia de iones Ca^{+2} y Mg^{+2} en las muestras de agua del Lago de Maracaibo. Esto resalta la preferencia hacia el mercurio por la resina Sumichelate Q-10R, ya que las concentraciones de los iones son mucho mayores que la de los iones mercúricos.

Efectividad del proceso de desorción por carga y columna

El proceso de remoción del ion mercurio fijado sobre la resina se logra con la solución ácida de tiourea (H_2NCSNH_2) a través de ensayos por carga, Tabla 3 y ensayos por columna, Tabla 4.

Del análisis de dichas tablas se destacan las siguientes generalidades:

i.- Para el ion inorgánico (Hg^{+2}), la recuperación en la solución significa una concentración final de $470.8 \mu\text{g/l}$ y para la resina una desorción de 93.8% en base al valor de saturación de la resina de $47.40 \mu\text{g}/100.0 \text{ mg resina}$. La resina retiene el 6.2% del mercurio inorgánico intercambiado.

ii.- Para el ion orgánico (CH_3Hg^+), la recuperación en la solución representa una concentración final de $478.20 \mu\text{g/l}$ y para la resina una desorción del 95.34% sobre el valor de saturación de $46.76 \mu\text{g}/100.0 \text{ mg resina}$, y la resina retiene el 4.66% del mercurio orgánico intercambiado. Obviamente al comparar la retención del mercurio inorgánico puede concluirse que la solución ácida de tiourea como solución despojadora resulta más efectiva y con mayor preferencia para el mercurio en la forma orgánica que sobre la inorgánica.

iii.- Los resultados en solución demuestran la eficiencia de preconcentración de la Resina Sumichelate Q-10R para analizar mezclas diluidas de mercurio. Así, una concentración de $500 \mu\text{g/l}$ de mercurio orgánico es recuperada a través del sistema saturación de la resina y desorción con tiourea para una concentración de $470.8 \mu\text{g/l}$ o sea un 94.20% de recuperación para el mercurio inorgánico y el 95.64% para el

Tabla 3
Valores de concentración y porcentajes de desorción de mercurio en una operación por carga de solución de tiourea

Tiempo(min) de Extracción (150 µl)	Especie		Conc. de Mercurio %		Desorción	
	Hg ⁺²	HgCH ₃ ⁺	µl/l	µg/100 mg res	A	B
0			0.0	47.4		
5			399.9	10.1	80.0	78.0
10	X		437.5	6.25	87.5	86.6
15			470.8	2.92	94.2	93.8
20			479.6	2.92	94.2	93.8
0			0.0	46.76		
5			405.2	9.48	81.0	79.7
10		X	450.9	4.91	90.0	89.5
15			477.8	2.22	95.6	95.3
20			478.2	2.18	95.6	95.3
0	X		0.0	48.52		
15			456.7	2.85	91.3	91.3
0	X		0.0	48.6		
15			373.3	11.27	74.7	76.8

Tabla 4
Valores porcentuales de recuperación de mercurio inorgánico y orgánico por ensayo de columna

Mercurio Adicionado ng	Especie		Mercurio Encontrado	% Recuperado
	Hg ⁺²	HgCH ₃ ⁺		
50	X		44.1	88.2
50		X	45.3	90.6
100	X		93.4	93.4
100		X	89.2	89.2
200	X		181.4	90.7
200		X	193.8	96.9
300	X		309.0	103.0

mercurio orgánico. En otras palabras, la preconcentración del ion mercurio a través de la Resina Sumichelate Q-10R y posterior despojamiento con solución ácida de tiourea resulta entre el 94.2% y 95.64% del valor presente en la muestra problema bajo las condiciones experimentales de estudio.

iv.- La efectividad de la solución despojadora (con el grado de dilución en agua destilada) se muestra en la Tabla 3. Para la solución concentrada de tiourea, el valor de desorción de

mercurio alcanza a 91.13% comparado con 76.81% para la solución diluida de tiourea, por lo tanto la dilución de la solución ácida de tiourea disminuye la capacidad de despojamiento del mercurio.

v.- La reproductividad de los valores de concentración en la fase líquida por el ensayo de columna, para un caudal de la solución de tiourea de 3 l/min, mostraron el siguiente rango de recuperación entre 88.20% y 93.40% para el ion Hg⁺² y entre 90.60% y 96.90% para el ion

CH_3Hg^+ . El ensayo por columna reportó comparativamente valores menores de recuperación a los valores de carga, a pesar de la ventaja operacional para preconcentrar grandes volúmenes de muestra. Probablemente por el rango de las concentraciones utilizadas en esta investigación, a nivel de trazas requiera de mayor tiempo de contacto entre la solución y la resina por el modo de columna.

Conclusiones

Del análisis de los resultados de preconcentración de mezclas diluidas de mercurio en resina tipo Sumichelate Q-10R, se derivan las siguientes conclusiones:

1.- La resina Sumichelate Q-10R no exhibe diferencias apreciables en la selectividad por las formas iónicas del mercurio disuelto. Los valores de capacidad como función del pH de la solución mercurial: entre 48.59 y 48.82 $\mu\text{g Hg}^{+2}/\text{g}$ para el rango de pH de 2.5 a 10.50 y entre 49.29 y 48.25 $\mu\text{g CH}_3\text{Hg}^+/\text{g}$ para el rango de pH de 2.1 a 10, así lo demuestran.

2.- La resina Sumichelate Q-10R muestra un carácter preferencial de intercambio por los iones mercurio sobre los iones Ca^{++} y Mg^{++} presentes en muestras de agua del Lago de Maracaibo. Los valores de capacidad de la resina resultaron entre 48.59 $\mu\text{g Hg}^{+2}/100 \text{ mg}$ y 49.63 $\mu\text{g Hg}^{+2}/100 \text{ mg}$, mientras la reducción de capacidad por la presencia de los iones Ca^{++} y Mg^{++} se ubicó entre 1.47 $\mu\text{g Hg}^{+2}/100 \text{ mg}$ y 1.88 $\mu\text{g Hg}^{+2}/100 \text{ mg}$.

3.- La preconcentración del ion mercurio a través de la resina Sumichelate Q-10R en ensayos por carga y posterior despojamiento con solución ácida de tiourea alcanzó valores entre el 94.2% (mercurio inorgánico) y 95.64% (mercurio orgánico) del valor presente en la muestra problema bajo las condiciones experimentales de estudio. Los valores obtenidos por columna fueron comparativamente menores, 90.80% para el ion Hg^{+2} y 93.73% para el ion CH_3Hg^+ .

4.- Para la solución concentrada de tiourea, el valor de desorción de mercurio alcanza a 94.13% comparado con 76.81% para la solución diluida de tiourea, por lo tanto la dilución de la solución ácida de tiourea disminuye la capacidad de despojamiento del mercurio en un

17.32%. El efecto diluyente de la solución ácida tiourea sobre la desorción de mercurio debe ensayarse a varias concentraciones para conocer la real influencia en la eficiencia de desorción.

Referencias Bibliográficas

1. Ferrer A. y Sulbarán B.: "Estudio de contaminación por Metales Pesados en Efluentes en las Cercanías del Lago de Maracaibo", Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, LUZ, Maracaibo (1975).
2. Ortega J.: "Contribución a la Determinación de la Línea Básica de Concentración de Metales Pesados en las Aguas y Sedimentos en la Bahía de El Tablazo del Lago de Maracaibo", Trabajo de Ascenso, Facultad de Ingeniería, LUZ, Maracaibo (1977).
3. Prieto I. y García C.: "Variables del Sistema de Medición Espectrofotométrica por Absorción Atómica sin Llama en la Determinación del Mercurio", Rev. Téc. Ing., Univ. Zulia, Vol 11, No. 1, (1988), pp 23.
4. Hatch W. and Ott W.: "Determination of Sub-microgram Quantities of Mercury by Atomic Spectrophotometry", Analytical Chemistry, No. 40, (1968), pp 14.
5. Bravo J.: "Utilización de la Resina Tipo Ionac SR-3 para la Determinación de Mercurio en Aguas con Medición Espectrofotométrica por Absorción Atómica sin Llama", Trabajo de Ascenso, Facultad de Ingeniería, LUZ, Maracaibo (1988).
6. Gardiner W.C. and Muñoz F.: "Mercury Removed from Waste Effluent Via Ion Exchange", Chem Eng., No. 78, (1971), pp 57.
7. García C. y Prieto L.: "Aplicación de Intercambio Iónico para el Tratamiento de Aguas Mercuriales. I: Cinética y Equilibrio de Soluciones Mercuriales sobre Resina Dowex 50W-X10", Rev. Téc. Ing., Univ. Zulia, Vol 14, No. 1, (1991), pp 21.
8. Sarmiento C., Prieto L., Gómez M. y García C.: "Análisis del Intercambio Iónico de Mercurio Inorgánico por Resinas Sintéticas Tipo Amberlite", Rev. Téc. Ing., Univ. Zulia, Vol 18, No. 1 (1995) pp. 123-130.

9. Arrieta I.: "Implementación y Uso en un Microcomputador del Método de Optimización de Rosebrock con la Modificación DSC". Trabajo de Ascenso, Facultad de Ingeniería, LUZ, Maracaibo (1986) .
10. Larreal A., Arrieta I. y García C.: "Efecto del Campo Eléctrico Autoinducido sobre la Cinética de Intercambio Iónico", Rev. Téc. Ing., Univ. Zulia, Vol 5, No. 2, (1982), pp. 3-12.
11. Larreal A., Arrieta I. y García C.: "Evaluación del Efecto de Migración Iónico en Sistemas de Intercambio Iónico bajo Control Mixto", Rev. Téc. Ing., Univ. Zulia, Vol 8, No. 2, (1985), pp 27.

Recibido el 6 de Junio de 1995

En forma revisada el 6 de Febrero de 1996