

REMOCION DE IONES DE COBRE DE EFLUENTES POR MEDIO DE ARCILLAS MODIFICADAS

Por: Alexis Tejedor De Leon; atejedor@orion.ufrgs.br
Estudiante de Doctorado

RESUMEN

La modificación de arcillas brasileiras del tipo bentonita, por medio de la intercalación de Orto-Fenantrolina (OF), fue estudiada en función del pH, con el objetivo de mejorar su capacidad de remover metales cuprosos disueltos en efluentes sintéticos. La cantidad de OF adsorbida, en la forma de unidades micelares, fue de 121.0 mg por grama de bentonita a pH de 5.5 ± 5 . Se estudió la sorción de iones de cobre en las bentonitas modificadas y los resultados obtenidos demostraron que la capacidad de remoción de estas bentonitas es hasta 10 veces mayor cuando comparada con su forma natural no modificada. Los mecanismos de remoción del cobre, incluyen la remoción por intercambio catiónico y por la formación de complejos orgánicos debido a la OF intercalada. Bajo las condiciones experimentales estudiadas, los resultados indican que la sorción del Cobre en las bentonitas modificadas es aparentemente irreversible (aproximadamente 110 mg de cobre por grama de bentonita).

Palabras claves: Bentonita, adsorción, delaminadas, metales pesados, fenantrolina, pilarizadas, efluentes.

INTRODUCCION

La aculación de metales pesados disueltos en efluentes industriales y removidos en bentonitas modificadas o bien en su forma natural, han creado considerable interés en el campo de la ciencia y en el tratamiento de aguas. Cantidades significantes de metales pesados pueden acumularse en el suelo, en los organismos vivos, en las plantas, en las aguas superficiales y subterráneas, y algunas veces, pueden causar severos problemas ambientales: En los últimos años, diversos materiales adsorventes alternativos han sido investigados y

propuestos con la intención de resolver los problemas ambientales vía remoción por sorción.

Las bentonitas son arcillo minerales, las cuales ocurren como cristales de esmectitas o montmorilonitas de tamaños coloidales. Son láminas de silicatos ordenados paralelamente, cuya distancia entre láminas es de aproximadamente 10 Å (Souza de Santos, 1975). Esas laminillas están cargadas negativamente debido a sustituciones iónicas de varios sitios atómicos dentro de su estructura, lo que resulta en la adsorción de cationes intercambiales en su superficie (Labaly, 1981).

Las arcillas esmectíticas juegan un papel estratégico en el tratamiento de aguas industriales; por ejemplo, las esmecticas compactadas son utilizadas en la base de los rellenos sanitarios (Anderson *et al.*, 1999). Sin embargo, a pesar de poseer una alta capacidad de intercambio catiónico (CIC), la falta de selectividad limita, en ciertas ocasiones una mayor aplicación industriales de estas arcillas. Por esta razón, las bentonitas son modificadas estructuralmente, para aumentar sus capacidades de remoción frente a cualquier tipo de contaminante. Por ejemplo, la superficie de ciertas bentonitas han sido modificadas por medio de la adición de cationes del grupo alquilo para modificar la polaridad de su superficie y consecuentemente aumentar la capacidad de retención de contaminantes orgánicos (Mortland *et al.*, 1986; Srinivasah y Fogler 1990) o por medio de la intercalación de algún tipo de "extractante" orgánico para remover metales pesados contenidos en soluciones acuosas (Appleton *et al.*, 1999).

Adicionalmente, ha sido demostrado por diversos investigadores (Clementz and Mortland, 1974; Mortland and Berkheiser, 1976) de que las aminas reaccionan químicamente con las bentonitas para formar complejos organo-

arcillosos, denominados esmectitas pilarizadas. Esos complejos son el resultado de procesos de intercambio iónico provenientes de la atracción entre los grupos catiónicos de las aminas y las cargas aniónicas de las superficies de las arcillas.

El presente trabajo tiene como objetivo fundamental estudiar la influencia de la intercalación de Orto-Fenantrolina (OF) en bentonitas brasileiras para aumentar su capacidad de remoción de metales pesados contenidos en efluentes industriales.

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales

Bentonita: Una muestra de bentonita Na^{1+} brasileira, denominada BRASGEL, de Campina Grande – Paraíba, com CIC de 0.80 mEqg^{-1} y con un área específica obtenida con azul de metileno de $696 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Thin Han and Brindley, 1970) fue utilizada en el presente estudio. Esta arcilla fue tamizada y las partículas menores a $74 \mu\text{m}$ se utilizaron.

Fenantrolina: la muestra utilizada fue Orto-Fenantrolina de grado analítico 1.10 Fenanthrolina – OF - ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de la Synth; con un peso molecular de 198.22 g y solubilidad en el agua and de 3.3 gL^{-1}

Preparación de las arcillas homoniónicas.

La preparación de las arcillas homoniónicas fue desarrollada por medio de la suspensión de bentonitas Na^{1+} en agua deionizada en la proporción de 1 : 60 arcilla : agua, conteniendo 3 mEq del cation sustituyente (Ca^{2+} en la forma de cloruro) por grama de arcilla. La suspensión se agitó de manera continua durante 48 horas a temperatura ambiente, se centrifugó y se lavó con agua hasta la detección nula de cationes libres. El material sólido obtenido, denominado BENTOCAL fue seco a 60°C durante 48 horas, disgregado y guardado a temperatura ambiente.

Intercalación de las arcillas homoniónicas

La intercalación de la OF en las arcillas homoniónicas fue estudiada por la adición del compuesto orgánico en la concentración de 0.15 g por grama de arcilla, disuelto en un solvente binario en la proporción de 1:1 etanol-agua deionizada. Una proporción líquido: sólido de 40:1 fue utilizado para asegurar una completa dispersión, los recipientes conteniendo la mezcla fueron agitados durante 1 hora a temperatura ambiente; seguidamente las muestras fueron centrifugadas. La organo-arcilla resultante, denominada FENAN, forma pilarizada, fue seca durante 12 horas a 60°C , disgregada, seguido de otro secado durante 24 horas a 60°C y finalmente guardada a temperatura ambiente.

Experimentos de adsorción.

Los ensayos de adsorción fueron realizados para remover Cu^{2+} a partir de sus sulfatos, disueltos en soluciones acuosas utilizando las bentonitas pilarizadas y las delaminadas (forma de arcilla no intercalada). La concentración inicial de Cu^{2+} fue de 6.3 mgL^{-1} sin controlar la fuerza iónica de la solución. Aproximadamente 0.1 g del adsorbente fue puesto en contacto con 100 mL de la solución metálica en frascos de vidrio; los frascos fueron colocados en un agitador orbital y girados a 55 rpm a temperatura ambiente. El pH de extracción fue variado por la adición de soluciones de NaOH o HNO_3 . Después de finalizado el tiempo de contacto, las mezclas fueron centrifugadas y la solución sobrenadante fue analizada vía espectrometría de absorción atómica (SpectrAA 110 - Varian). La cantidad de cobre adsorbido, bien como su acumulación en el material sorvente, fueron determinados por medio de las siguientes ecuaciones:

$$R = (C_i - C_f) * 100 / C_i \quad (1)$$

$$Ac = (C_i - C_f) / M \quad (2)$$

Donde:

R= Cobre removido, %;

C_i =Concentración inicial decobre, mgL^{-1} ;

C_f = Concentración final de cobre, mgL^{-1} ;

A_c = Masa del soluto adsorbido por unidad en peso del adsorbente, mgg^{-1} ;

M = Concentración sorvent/solución, mgL^{-1} .

Las isotermas de adsorción fueron determinadas a partir de una concentración fija del adsorbente colocados en soluciones estandarizadas de diferentes concentraciones de cobre. La sorción del Cu^{2+} en las arcillas pilarizadas y en las delaminadas fueron analizadas utilizando la doble ecuación de adsorción de Langmuir:

$$1/A_c = 1/a + 1/a*b*C_e \quad (3)$$

Donde: A_c = Masa del soluto por unidad en peso del adsorbente,

mgg^{-1} ; C_e = Concentración en la solución en el equilibrio,

mgL^{-1} ; a = Capacidad de adsorción,

mgg^{-1} ; and b = Constante de adsorción en el equilibrio, Lmg^{-1}

Cuando se plota C_e/A_c versus C_e , se obtiene una isoterma lineal.

La constante b se obtiene al dividir la inclinación de la isoterma por su intercepción en el eje vertical, el valor de a corresponde al recíproco de la inclinación.

Todos los experimentos fueron realizados dos veces y los valores y resultados obtenidos representan el valor promedio alcanzado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Intercalación de OF.

El efecto del pH en la intercalación de la OF fue estudiado y el rango estudiado estuvo entre 3.5 y 8.5; la cantidad de OF adsorbida en las muestras intercaladas son presentados en la Tabla 1. Como puede ser observado en los datos, la máxima intercalación de la OF (121 mg.g^{-1}) tiene lugar en un pH de 5.5 ± 5 lo que indica la preferencia de la forma molecular de la OF en intercalarse sobre su especie catiónica.

Los estudios de adsorción del cobre en las FENAN intercaladas a $\text{pH } 5.5 \pm 5$ y a 8.5 ± 5 , alcanzaron valores de remoción en torno al 98%, no mostrando diferencia entre ellos, razón por la cual en los estudios posteriores de adsorción fueron utilizadas las FENAN intercaladas a pH básico.

Tabla 1. Cantidad – A_c - (mgg^{-1}) de OF intercalada y distancia interlamelar de las bentonitas intercaladas con OF y las no tratadas

Muestra	pH de intercalación	A_c	$d(001) \text{ \AA}$
BRASGEL	-	0	12.90
BENTOCAL	-	0	15.03
FENAN	3.5	104.2	17.74
	5.5	121.0	18.36
	8.5	112.0	18.18

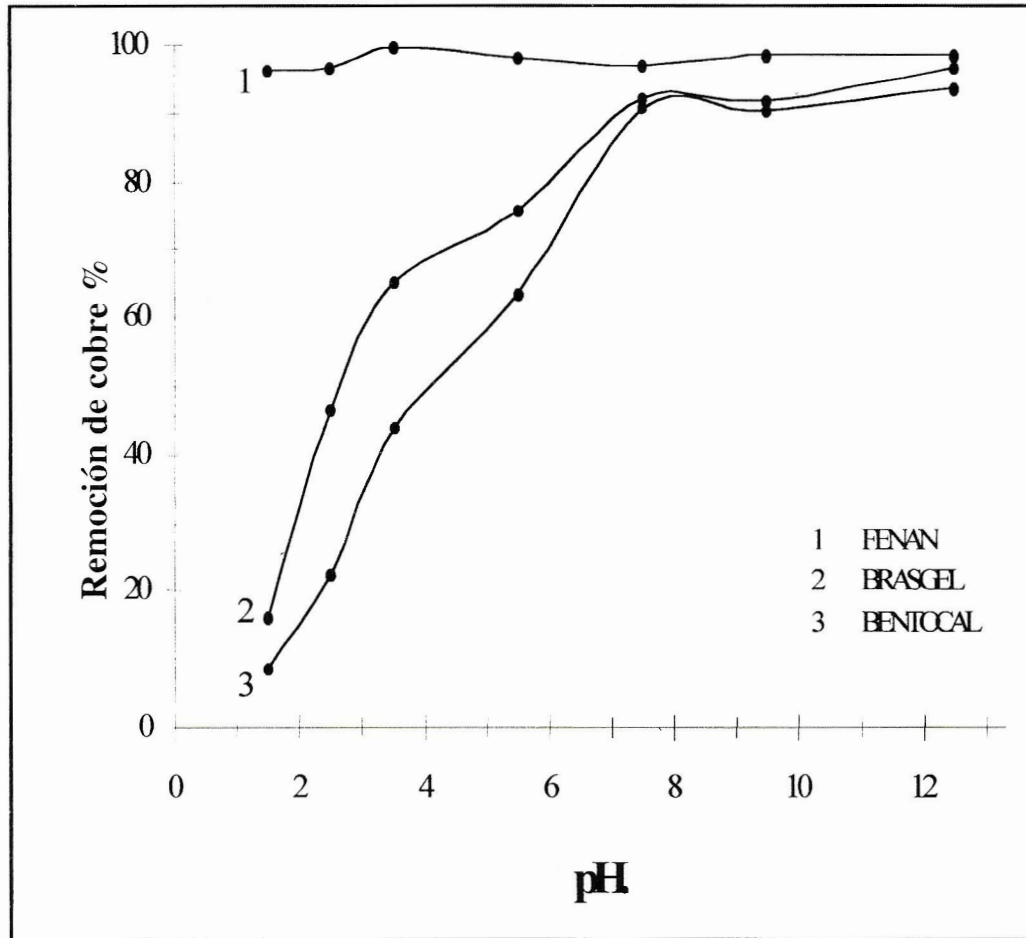


Figura 1. Efecto del pH en la adsorción del cobre en las bentonitas pilarizadas y delaminadas.

El efecto del pH en la remoción de los iones de cobre en las arcillas pilarizadas y delaminadas fue estudiado en el rango entre 1.5 a 12.5 y los datos obtenidos son representados en la Figura 1.

Como puede observarse, la máxima adsorción de los iones de cobre por las FENAN fue independiente del pH estudiado.

Por otro lado, una adsorción significativa de los iones de cobre, con el aumento del pH a partir de 8 fue obtenido por las arcillas delaminadas. En las arcillas delaminadas, la capacidad de intercambio catiónico, juega un papel fundamental en la remoción de iones metálicos. Siendo así, el aumento en la remoción de cobre por la BRASGEL puede atribuirse a su alta área superficial y al mayor número de sitios disponibles en la estructura.

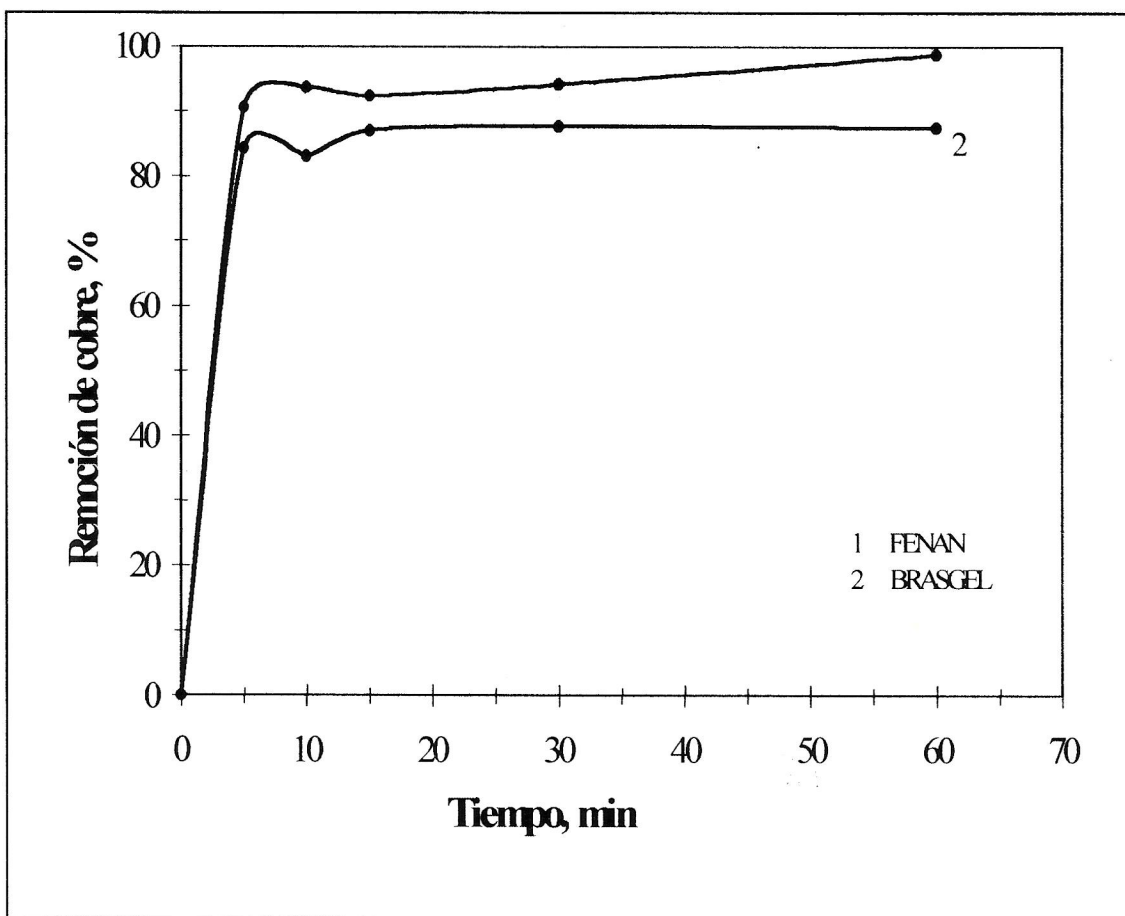


Figura 2. Tiempo de equilibrio para la adsorción de cobre en bentonitas pilarizadas y delaminadas

La Figura 2 presenta los datos cinéticos de remoción, para un tiempo total de reacción de una hora. En términos generales, puede observarse que para los dos tipos de sorventes estudiados, se identifica claramente dos etapas cinéticas de remoción: una primera etapa extremadamente rápida que ocurre en los primeros minutos de contacto del sorvente con el efluente (primeros 5 minutos); seguida de una etapa más lenta de remoción, comportamiento

Dzombak y Morel, (citados por Yiacoumi y Tien, p. 333, 1995) atribuyen los procesos lentos de sorción a dos tipos de reacciones que ocurren: reacciones de complejación y reacciones en donde varios mecanismos de transporte están involucrados, de ser así, ambos tipos de reacción están presentes y son las responsables por las diferencias de remoción observadas por los dos tipos de sorventes estudiados.

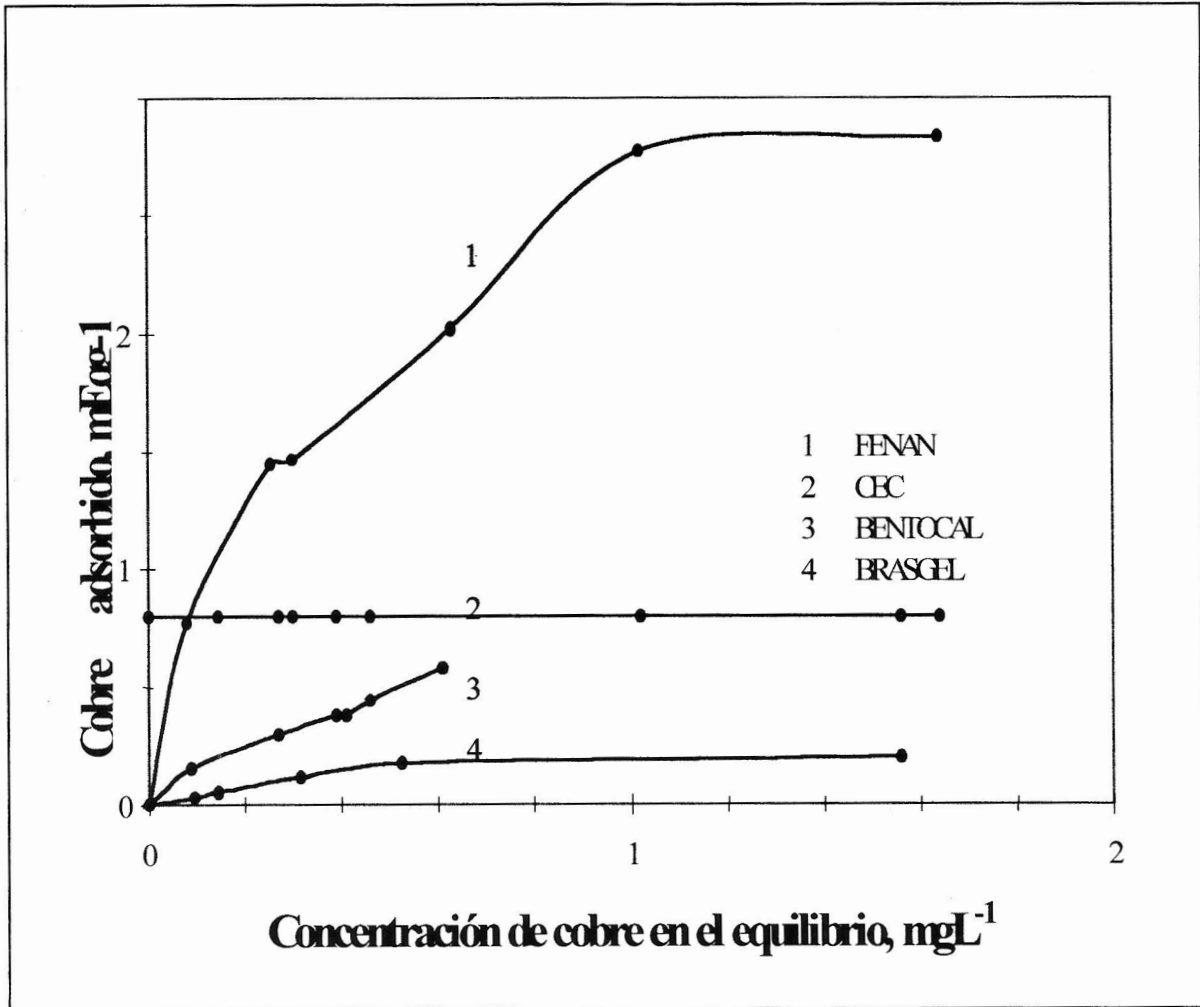


Figura 3. Isoterma de adsorción del cobre en bentonitas pilarizadas y delaminadas

Como presentado en la Figura 3, los datos experimentales de la adsorción se ajustan mejor al modelo de isoterma de Langmuir. Se observa que la capacidad de acumulación de las FENAN exceden a la CIC natural de la arcilla, y de acuerdo con Vansant y Uytterhowven (1973) la isoterma obtenida no podrá ser interpretada termodinámicamente como siendo exclusiva a la adsorción por intercambio catiónico.

(1) sorción en los sitios de intercambio remanecientes entre la superficie y en las aristas de los cristales de silicatos, ya que por ejemplo, tan solo el 80% de la CIC de arcilla es ocupada por la intercalación de la OF y (2) por las reacciones de complejación por las moléculas de OF intercaladas.

Las constantes de la ecuación de Langmuir para la remoción del cobre tanto en las arcillas delaminadas como en las arcillas pilarizadas se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Constantes de Langmuir para la adsorción de cobre en las bentonitas pilarizadas y delaminadas.

Adsorbente	Langmuir constants	
	a	B
	mgg⁻¹	Lmg⁻¹
BRASGEL	9.2	1.55
BENTOCAL	24.4	2.56
FENAN	110.0	2.84

La constante de Langmuir, **a**, indica una capacidad de acumulación de 110 mgg⁻¹ para la FENAN, valor que es considerado alto, si comparado con los valores obtenidos por otros investigadores para otros tipos de adsorbentes alternativos propuestos (Costa *et al.*, 1999; Schneider and Rubio, 1999; Rubio and Tessele, 1977).

CONCLUSIONES

Un nuevo material adsorbente para la remoción de metales pesados ha sido preparado por

medio de la intercalación de fenantrolina en el espacio interlaminar de arcillas brasileiras.

La cantidad de cobre adsorbido, unido fuertemente en la superficie de la arcilla, fue de aproximadamente de 110 mg de cobre por grama de sorvente y este valor de remoción representa más de 10 veces la capacidad de remoción de la arcilla en su estado natural. Siendo así, su aplicación para el tratamiento de efluentes industriales es altamente prometedora.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Anderson, M.A. *et al.* (1999) Properties of water in calcium and hexadecyltrimethylammonium exchanged bentonite. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 28-35.
- Appleton, Q. *et al.* (1999) The removal of metals from aqueous solution using organic extractants adsorbed into clay minerals. In *REWAS'99- Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*. (L. Gaballah, J. Hager and R. Solozabal, Eds.), 2439-2448.
- Clementz, D.M. and Mortland, M.M. (1974) Properties of reduced charge montmorillonite: tetra-alkylammonium ion exchange forms. *Clays and Clay Minerals*, **22**, 223-229.
- Comans, R.N.J. (1987) Adsorption, desorption and isotopic exchange of cadmium on illite: evidence for complete reversibility. *Water Research*, **21**, 1573-1576.
- Costa, C.A. *et al.* (1999) Remoção de metais por subproduto de carvão. *Saneamento ambiental*, **59**, 50-56.
- Lagaly, G. (1981) Characterization of clays by organic compounds. *Clay Minerals*, **16**, 1-21.
- Mortland, M.M. *et al.* (1986) Clay - organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays and Clay Minerals*, **34**, 581-585.
- Rubio, J. and Tessele, F. (1997) Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation. *Minerals Engineering*, **10**, 671-679.
- Rybicka, E.H. *et al.* (1995) Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study. *Applied Clay Science*, **9**, 369-381.
- Schneider, I.A.H. and Rubio, J. (1999) Sorption of heavy metal ion by the nonliving biomass of freshwater macrophytes. *Environment Science Technology*, **33**, 2213-2217.
- Souza de Santos, P. (1975) *Tecnologia de argilas*. Edgar Blücher, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1089 pp.
- Thing Hang, P. and Brindley, W. (1970) Methylene blue absorption by clay minerals: Determination of surface areas and cation exchange capacities (Clay - organic studies XVIII). *Clays and Clay Minerals*, **18**, 203-212.
- Vansant, E.F. and Uytterhowven, J.B. (1973) The adsorption of aromatic, heterocyclic and cyclic ammonium cations by montmorillonite. *Clay Minerals*, **10**, 61-69.
- Yiacoumi, S. and Tien, C. (1995) Modeling adsorption of metal ions from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **175**, 333-346.