

EMPLEO DE DOS ARCILLAS NATURALES COLOMBIANAS EN LA ELIMINACIÓN DE IONES METÁLICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA

RESUMEN

Se caracterizaron dos arcillas naturales mediante fisisorción de nitrógeno a 77K, análisis químico e intercambio catiónico y se emplearon en la eliminación de iones contaminantes (Cu^{2+} , Al^{3+} y Fe^{3+}) en solución. Las eficiencias en la eliminación de estos contaminantes indican la potencialidad de dichos materiales en procesos de descontaminación de aguas residuales.

PALABRAS CLAVES: adsorción, eliminación de iones metálicos, arcillas.

ABSTRACT

Two natural clays were characterized by nitrogen adsorption at 77K, chemical analysis and cationic exchange, then they were employed in the elimination of ionic pollutants (Cu^{2+} , Al^{3+} y Fe^{3+}) in aqueous medium. The pollutant elimination efficiencies indicate the potential application of these materials in wastewater treatment processes.

KEYWORDS: adsorption, ions elimination, clays.

JOSÉ GREGORIO CARRIAZO

M. Sc.-Química.
Prof. Departamento de Química,
Universidad Nacional de
Colombia. Bogotá-Colombia.
jcarriazog@unal.edu.co

M. Barrera-Vargas

M. Sc.-Química
Prof. Departamento de Química,
Universidad de Córdoba.
Montería-Colombia.
mbarrera@sinu.unicordoba.edu.co

MARTHA J. SAAVEDRA

M. Sc.-Química.
Prof. Departamento de Química,
Facultad de Ciencia y Tecnología,
Universidad Pedagógica Nacional.
Bogotá-Colombia
msaavedra@uni.pedagogica.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos de extracción y procesamiento de metales, los efluentes de aguas residuales procedentes de industrias basadas en procesos químicos y el uso de pesticidas y fertilizantes que contienen iones metálicos conducen a la contaminación del suelo, las aguas superficiales y fuentes subterráneas con metales o iones metálicos pesados [1, 2]. La legislación mundial sobre salud y aguas de consumo humano establece normas cada vez más estrictas sobre los valores de concentración permitidos para iones metálicos pesados presentes en agua potable y aguas de vertimiento. Dentro de los principales iones metálicos tóxicos o que causan problemas en el manejo de aguas de consumo humano se destacan los cationes de Pb, Cd, Zn, Hg, Ag, Cu, Fe [3-5].

La necesidad de protección de los suelos y las fuentes naturales de aguas genera la búsqueda y aplicación de alternativas de solución con el objeto de prevenir o remediar la contaminación ocasionada por iones metálicos tóxicos. Los procedimientos existentes para la eliminación de estos iones pueden clasificarse en biológicos (basados en la acumulación de metales en plantas) o procesos fisicoquímicos como precipitación, coprecipitación, electrodeposición y adsorción [5]. Dentro de los procesos fisicoquímicos también se han desarrollado procedimientos fotocatalíticos [4] o con aplicación de partículas magnéticas [6]. Los procesos

biológicos son poco adecuados debido a la posible propagación de los contaminantes en niveles tróficos sucesivos. De los procedimientos fisicoquímicos, los procesos de adsorción son, en realidad, económicamente favorables, permitiendo el aprovechamiento de las características texturales y de superficie de muchos sólidos naturales como arcillas y zeolitas.

En los procesos de adsorción de contaminantes juegan papel importante los sólidos con textura y porosidad adecuada, que no introduzcan otro tipo de contaminación en suelos o aguas y que sean económicamente viables. Estas características son frecuentemente encontradas en arcillas naturales, preferiblemente esmectitas debido a su capacidad de inflado en medios húmedos y su capacidad de intercambio catiónico. Las arcillas tipo esmectitas son frecuentemente estudiadas en procesos de adsorción de contaminantes, tanto inorgánicos como orgánicos [2, 5, 7-10]

En el presente trabajo se reporta el uso de dos arcillas tipo esmectita en la eliminación de cationes Fe^{3+} , Cu^{2+} y Al^{3+} de soluciones preparadas en laboratorio, con el objeto de evaluar la potencialidad de aplicación de dichos minerales en procesos de descontaminación de aguas residuales que contienen iones metálicos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Como adsorbentes se emplearon dos arcillas naturales (designadas con anterioridad como R y G) provenientes del Departamento de Córdoba y caracterizadas previamente, mediante difracción de rayos X, como materiales de naturaleza esmectítica [11].

Las arcillas se caracterizaron texturalmente mediante fisiadsorción de nitrógeno ($N_{2(g)}$) a 77K en un equipo Quantachrome 1B, con desgasificación (1×10^{-5} mmHg) de las muestras a 300°C durante 12 horas.

El análisis químico elemental de las arcillas, antes y después de los procesos de adsorción de cationes, se desarrolló por fluorescencia de rayos X, empleando un equipo Siemens SRS 330, SDX.

Para observar la eliminación de cationes metálicos con las arcillas naturales se emplearon soluciones 0,1M de Fe^{3+} , Cu^{2+} o Al^{3+} (ajustando en todos los casos el pH a 3,5), preparadas a partir de sus respectivos nitratos (reactivos tipo analítico, Merck). Las soluciones de Cu^{2+} y Fe^{3+} se mezclan, por separado, con volúmenes apropiados de solución de Al^{3+} , para preparar soluciones mixtas, las cuales son expresadas como porcentajes molares de cada metal con respecto a los dos metales presentes en la mezcla. Así, se obtienen soluciones 5 y 10% de Cu, expresadas como $Cu/(Cu+Al) \times 100$ y soluciones 50 y 100% de Fe, expresadas como $Fe/(Fe+Al) \times 100$, además de la solución de Al^{3+} . De tal manera que ésta última solución contiene sólo aluminio y la 100%Fe contiene sólo Fe^{3+} . Las arcillas se someten a intercambio iónico (agregando 20 miliequivalentes de metal por cada gramo de arcilla) con cada una de las soluciones durante 48 horas. Finalmente se separan los sólidos, se lavan hasta fin de nitratos y se secan a 400°C por dos horas. Los sólidos separados se designan como R-Al, G-Al, R-Cu(5), G-Cu(5), R-Cu(10), G-Cu(10), R-Fe(50), G-Fe(50), R-Fe(100) y G-Fe(100).

Las capacidades de intercambio catiónico (CIC) se evaluaron empleando una solución de acetato de amonio 2M, sometiendo a intercambio iónico cada material durante 12 horas, a temperatura ambiente. Luego, las muestras se lavaron con agua destilada, hasta que las soluciones quedaron libres de acetato. Finalmente el contenido de amonio en las muestras se determinó por análisis micro Kjeldahl.

Los sólidos empleados en la eliminación de Fe^{3+} se analizaron por microscopía electrónica de transmisión en un equipo Philips CM 120, con analizador EDX.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de fisiadsorción de nitrógeno para las arcillas naturales muestran isotermas tipo II (según la clasificación de la IUPAC [12, 13]) para las dos arcillas naturales (figura 1), lo cual es propio para sólidos mesoporosos. En efecto, la distribución de tamaño de poros (figura 2) mediante el modelo BJH indica la mayor abundancia de poros en el rango entre 3 y 5nm (región de mesoporos, según clasificación IUPAC). El área superficial de cada arcilla se determinó por el método BET, empleando la siguiente ecuación de trabajo [12, 13]:

$$P/V(P_0-P) = 1/V_m C + [(C-1)/V_m C] P/P_0$$

donde P y P_0 son las presiones de adsorción y saturación, V y V_m son los volúmenes de adsorción y de formación de monocapa, respectivamente, y C es una constante. Con la aplicación de este método (figura 3) se obtienen áreas de 54 y 44 m^2/g para los sólidos G y R respectivamente. Estas características texturales muestran que las arcillas naturales en cuestión pueden ser empleadas de manera favorable como adsorbentes.

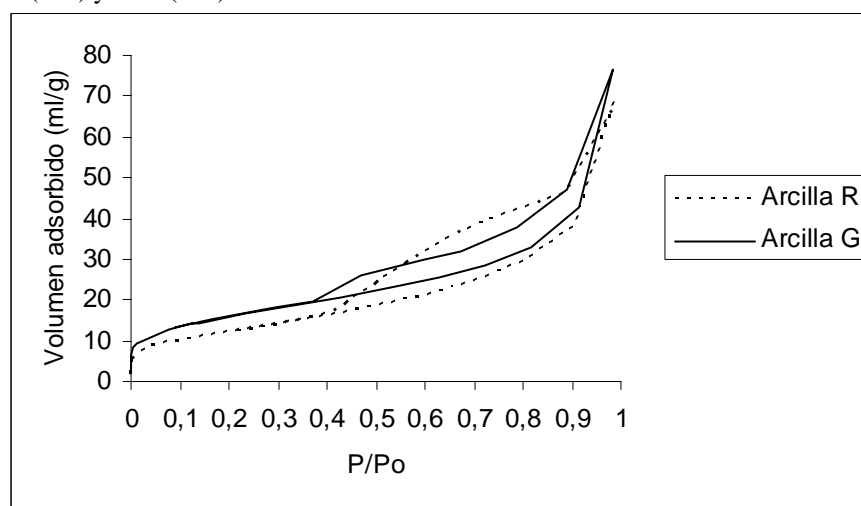


Figura 1. Isotermas de adsorción de N_2 para las arcillas naturales.

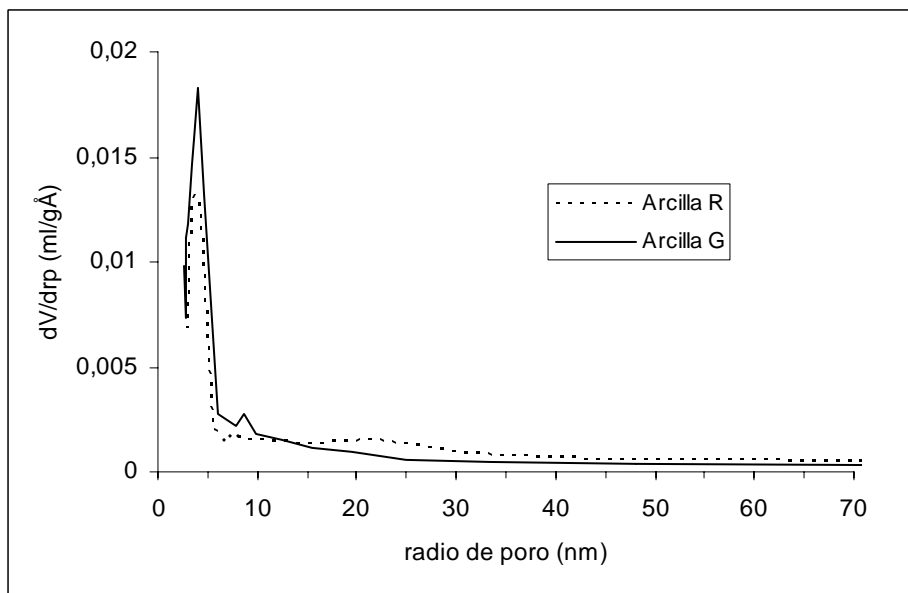


Figura 2. Distribución de tamaño de poros (modelo BJH) para las arcillas naturales.

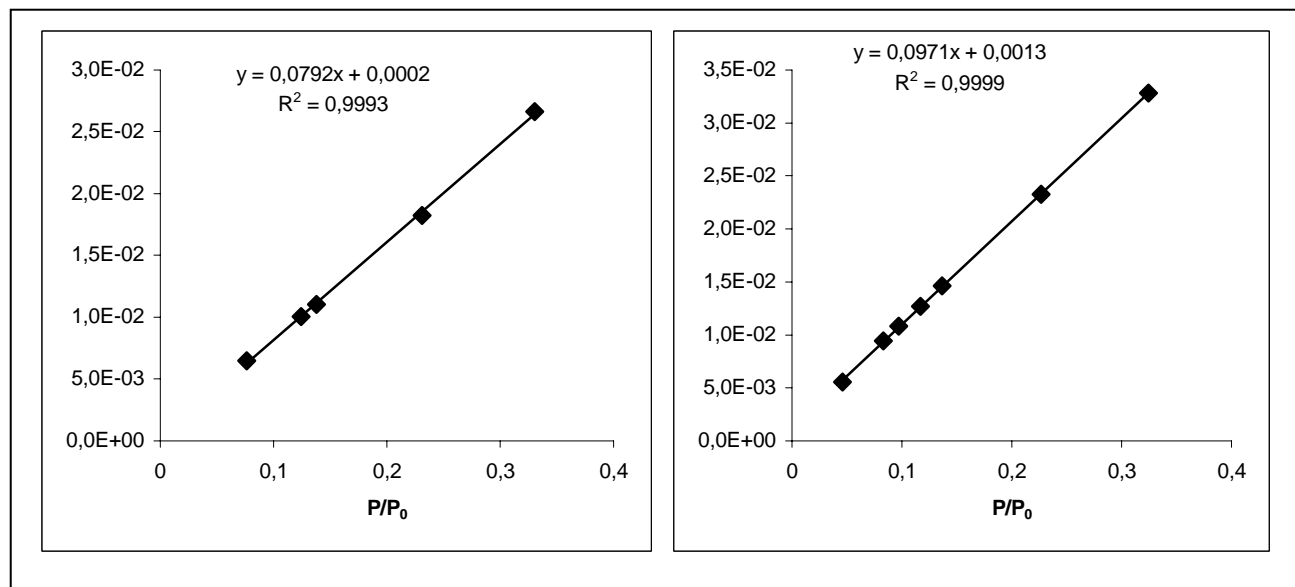


Figura 3. Isothermas BET para las arcillas naturales. Areas: G=54 m²/g, R=44 m²/g. Eje Y = P/V(P₀-P).

Los resultados de CIC (tabla 1) indican que efectivamente las arcillas G y R pueden ser empleadas exitosamente en la retención de iones en medio acuoso. La tabla 1 indica además las fracciones de carga compensada (una medida de la disminución de la CIC debido a que las especies intercambiadas se fijan fuertemente sobre los sitios por efecto del proceso de secado de los sólidos) en cada arcilla luego de someterlas a intercambio iónico con las soluciones de cationes metálicos. Estos valores revelan la efectiva retención y extracción de los cationes metálicos de la solución.

Tabla 1. CIC para las arcillas antes y después de la eliminación de metales.

Sólido	CIC (meq/100g)	Fracción de carga compensada (%)
R	53,0	-
G	87,2	-
R-Cu(10)	18,0	66
G-Cu(10)	32,4	63
R-Fe(100)	14,1	73
G-Fe(100)	18,0	79

Sólido	Metal analizado (%)		
	Al ₂ O ₃	CuO	Fe ₂ O ₃
R	20,2	0,06	6,9
G	20,8	63 ppm	9,3
R-Al	28,1 (29,6)	-	-
R-Cu(5)	28,3 (31,8)	0,6 (20,9)	-
R-Cu(10)	29,3 (37,2)	1,6 (27,4)	-
R-Fe(50)	21,5 (29,5)	-	27,5 (55,6)

Tabla 2. Análisis químico y eficiencia en la eliminación de metales en solución.

La tabla 2 muestra los resultados del análisis químico para los elementos Al, Cu y Fe para las arcillas naturales y después de someterlas a intercambio con las soluciones de cationes metálicos. Es evidente, en cada caso, el aumento en los contenidos de cada uno de estos metales, lo cual evidencia la habilidad de los sólidos naturales para retener y extraer dichos metales de la solución. La eficiencia en la eliminación de cada metal (valores en paréntesis) de la solución se calculó teniendo en cuenta la cantidad de cada uno de éstos introducida por intercambio en el sólido, y determinada por análisis químico, con respecto a la cantidad del metal presente en la solución acuosa inicial. Estos valores de eficiencia, aunque son importantes en todos los casos, indican una mayor capacidad de los sólidos para retener los cationes

R-Fe(100)	14,5 (-)	-	40,3 (57,0)
G-Al	25,8 (18,9)	-	-
G-Cu(5)	25,3 (17,9)	0,6 (20,9)	-
G-Cu(10)	23,4 (11,0)	0,8 (13,1)	-
G-Fe(50)	21,0 (20,9)	-	27,9 (51,0)
G-Fe(100)	14,9 (-)	-	40,2 (53,5)

() = % de eficiencia en eliminación de cationes metálicos.

Fe³⁺ que para retener los cationes de Cu²⁺ o Al³⁺. Además, cuando se eliminan los cationes de soluciones mixtas se observa una mayor eficiencia total del proceso (en el caso de la eliminación de Fe³⁺ y Al³⁺ de soluciones mixtas se alcanzan porcentajes de eficiencia total del 72 y 85%), lo cual podría estar relacionado con un posible efecto de adsorción cooperativo o independiente, pero no competitivo, sobre la superficie del sólido.

El análisis de microscopía electrónica de transmisión (figura 4) para los sólidos R-Fe(100) y R-Fe(50) revela la abundancia de óxidos de hierro en las arcillas, como consecuencia de la retención de especies catiónicas de dicho elemento en la superficie de estos materiales, que luego de los procesos de secado se transforman en óxidos u oxihidróxidos de Fe.

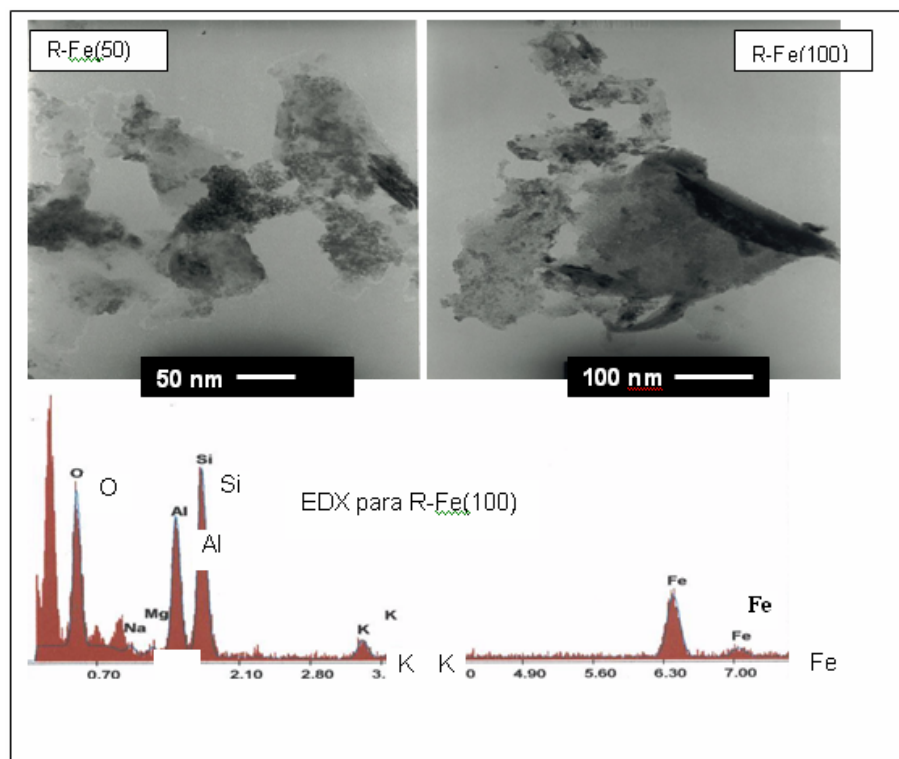


Figura 4. Micrografías electrónicas (TEM) de los sólidos R-Fe(50) y R-Fe(100). Las regiones oscuras corresponden a especies de hierro (clusters) depositadas sobre las arcillas.

4. CONCLUSIÓN

Las propiedades fisicoquímicas (microporosidad, área superficial, capacidad de intercambio catiónico) de las dos arcillas colombianas estudiadas y su eficiencia en la eliminación real de cationes Cu^{2+} , Al^{3+} y Fe^{3+} en solución permiten considerarlas como materiales naturales potencialmente útiles en procesos de descontaminación de aguas residuales con este tipo de iones. Los resultados de análisis químico y microscopía electrónica de transmisión evidencian la retención y extracción de los cationes metálicos en solución.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. PAULSON, A, J. The transport and fate of Fe, Mn, Zn, Cd, Pb, and SO_4^{2-} in groundwater plume and in downstream surface water in the Coeur d'Alene Mining district, Idaho, USA. *Applied Geochemistry*, 1997, 12, 447-464.
- [2]. LOTHENBACH, B., Furrer, G., Scharli, H. Schulin, R. Immobilization of zinc and cadmium by montmorillonite compounds: effect of aging and subsequent acidification. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, 2945-2952.
- [3]. ADEBOWALE, K. O., Unuabonah, J. E., Olu-Owolabi, B. J. Adsorption of some heavy metal ion on sulfate and phosphate modified kaolin. *Applied Clay Science*, 2005, 29, 145-148.
- [4]. HERRMANN, J-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, 1999, 115-129.
- [5]. CELIS, R., Hermosin, M. C., Cornejo, J. Heavy metal adsorption by functionalized clays. *Environmental Science Technology*. 2000, 34, 4593-4599.
- [6]. OLIVERA, L., Rios, R., Fabris, J., Spag, K., Garg, V., Lago, R. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science*, 2002, 22, 169-177.
- [7]. BOULT, K. A.; Cowper, M. M.; Heath, T. G.; Sato, H.; Shibutani, T., Yui, M. Towards an understanding of the sorption of U(VI) and Se(IV) on sodium bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 35, 141-150.
- [8]. BEREQUETA, G., Arog, A. Z., Ozela, M. Z. Removal Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. *Journal of Colloid and interface Science*, 1997, 187, 338-343.
- [9]. BANAT, F., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S., Hayajneh, O. Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution*, 2000, 107, 391-398.
- [10]. GUITIPOUR, S., Bowers, M. T., Haff, W., Bodocsi, A. The efficiency of modified bentonite clays for removal of aromatic organic from oily liquid wastes. *Spill Science and Technology Bulletin*, 1997, 4, 155-164.
- [11]. CARRIAZO, J., Molina, R., Moreno, S. Caracterización de dos arcillas colombianas por difracción de rayos X y su relación con aspectos de origen y transformación. *Boletín de Geología*, 2004, 26, 143-148.
- [12]. THOMAS, J. M., Thomas, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, 657 p., VCH Verlag, Weinheim-Germany, 1997.
- [13]. MASEL, R. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, 804 p., John Wiley and Sons, New York, 1996.