

ARCILLAS COLOMBIANAS TIPO MONTMORILLONITA MODIFICADAS CON DODECIL-SULFATO DE SODIO PARA LA ADSORCIÓN DE CATIONES Ni^{2+}

J. REYES, H. ESCALANTE*, G. NEIRA**

Universidad Industrial de Santander
Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales
Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente.

*escala@uis.edu.co

**gneira@uis.edu.co

Fecha Recepción: 21 de Agosto de 2006
Fecha Aceptación: 27 de Septiembre de 2006

RESUMEN

Se estudió la remoción del níquel disuelto en soluciones acuosas mediante arcillas montmorilloníticas, las cuales combinan una elevada área específica y una gran capacidad de intercambio catiónico, junto con mayor disponibilidad y economía en comparación con otros materiales como las resinas de intercambio. Con el fin de mejorar su afinidad por el Ni^{2+} la arcilla fue modificada con un surfactante aniónico, el dodecil-sulfato de sodio (SDS). Como parte del trabajo de caracterización, se evaluaron la composición química y mineralógica, y algunas propiedades fisicoquímicas de la arcilla tanto en su estado natural como modificada, que evidenciaron la efectividad del tratamiento de modificación empleado. Las pruebas de adsorción llevadas a cabo mostraron un aumento en la capacidad de adsorción de Ni^{2+} por parte de la arcilla de alrededor del 40% cuando esta se modificó en una solución de 80mM de SDS. El aumento en la cantidad de Ni^{2+} adsorbido es proporcional no solo a la cantidad de arcilla modificada presente sino también a la concentración de SDS en la solución modificadora. Con la metodología empleada fue posible lograr remociones de hasta el 100% de iones níquel para concentraciones en las soluciones de partida de 80ppm. Los resultados en general mostraron que las arcillas montmorilloníticas modificadas con surfactante aniónico (SDS) se constituyen en una excelente alternativa para el tratamiento de descontaminación de efluentes industriales que contengan cantidades limitadas de iones níquel.

Palabras Clave: Montmorillonita, Caracterización, Arcilla, Surfactante, Adsorción, Níquel, SDS.

INTRODUCCIÓN

En el acabado final de las hebillas, herrajes y otras piezas metálicas procesadas por la industria de electrorecubrimientos se generan efluentes acuosos contaminados con metales pesados, los cuales deben ser tratados antes de su descarga final, la cual es generalmente realizada a la red urbana de alcantarillado. Los tratamientos de purificación empleados buscan disminuir la carga contaminante presente en estos efluentes hasta niveles que estén dentro de los límites permitidos por la legislación ambiental, previniendo así los graves problemas ambientales y de salubridad pública originados por la presencia de iones metálicos pesados como el níquel, el cobre y el zinc.

La adsorción sobre un sustrato adecuado es uno de los métodos más eficientes para la limpieza de aguas contaminadas. Sin embargo, para que la aplicación industrial de una técnica sea viable el adsorbente debe poseer una alta selectividad con

respecto a los iones de metales pesados, ser relativamente económico y fácilmente disponible [2, 4].

Debido a sus favorables propiedades para la adsorción y su bajo costo, se ha estudiado la posibilidad de utilizar aluminosilicatos como materiales de intercambio en reemplazo de otros tradicionales pero de más alto precio, como las resinas de intercambio catiónico. Colombia posee en diversas zonas de su territorio amplias reservas de minerales tipo aluminosilicato cuyo uso final va dirigido en su mayoría a la fabricación de productos cerámicos a nivel industrial y artesanal, y al procesamiento de papel. No obstante, hasta el momento el uso de las arcillas nacionales como material potencial para la filtración de contaminantes en solución ha sido escasamente estudiado.

La montmorillonita es un aluminosilicato del tipo 2:1, el cual está compuesto por una capa octaédrica de Al_2O_3 situada entre dos capas tetraédricas de SiO_2 .

La sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} en las capas tetraédricas y de Al^{3+} por Mg^{2+} o Zn^{2+} en la capa octaédrica da como resultado una carga neta negativa sobre la superficie de la arcilla, la cual es balanceada por cationes intercambiables como H^+ , Na^+ o Ca^{2+} [4]. A pesar de esto, la atracción de cationes metálicos por la arcilla es generalmente débil y los porcentajes de adsorción no suelen ser lo suficientemente altos cuando se emplean bajas cantidades de arcilla como para justificar el uso industrial de la técnica. Por dicha razón, el problema de aumentar su capacidad de intercambio se concentra en la búsqueda de técnicas que mejoren la afinidad de la arcilla por el metal aumentando su carga negativa superficial.

Las arcillas pueden ser modificadas, esto es, sometidas a un tratamiento con compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos, ácidos, bases o tratamiento térmico, entre otros, con el fin de incrementar su capacidad adsorbente natural. Según el tratamiento utilizado se producirá un efecto sobre las propiedades físico-químicas y mineralógicas del aluminosilicato [1, 4, 12].

Se ha demostrado que la introducción de un compuesto orgánico del tipo surfactante en la estructura de los aluminosilicatos, capaz de acomplejar el metal en el proceso de remoción mejora sustancialmente su capacidad de intercambio catiónico. Durante el proceso de modificación, debido a que las arcillas bentoníticas se hinchan por naturaleza, especies de estructuras moleculares largas del tipo surfactante pueden entrar y fijarse en la región interlamina, por ejemplo de la montmorillonita [1]. El resultado es una arcilla modificada que posee características de intercambio mejoradas para su uso en la captación de cationes en solución. Este tipo de modificación depende tanto del tamaño molecular del surfactante como de las características físicas y mineralógicas de la arcilla, su tamaño de partícula, su área específica, y su espaciado interlamina. La modificación además puede depender del contenido de agua presente en la arcilla [10, 13].

En este artículo se presentan los resultados de un estudio de caracterización de una arcilla tipo montmorillonita colombiana, su modificación con dodecil-sulfato de sodio (SDS) y su aplicación a la adsorción de iones Ni^{2+} . Este trabajo hace parte de una investigación más amplia enfocada a la aplicación de arcillas modificadas para el tratamiento de efluentes industriales contaminados con metales pesados, como es el caso de la industria de electrorecubrimientos.

ASPECTOS METODOLÓGICOS

Materiales y reactivos

La arcilla tipo montmorillonita empleada, con una granulometría de 200 mallas ($75\mu m$), fue suministrada por la empresa Bentocol Ltda, cuya planta de procesamiento se encuentra en el departamento del Valle del Cauca (Colombia). Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico. Los reactivos inorgánicos como el $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, HCl y NaOH y orgánicos como el dodecil-sulfato de sodio, fueron suministrados por Merck y Mallinckrodt, respectivamente.

Composición Química y Mineralógica de la Arcilla

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica *Perkin Elmer 2380* para determinar la composición química de la arcilla mediante la norma ASTM C 323-56 (1990). La determinación de las especies mineralógicas presentes se llevó a cabo mediante análisis por Difracción de Rayos X.

Se determinaron los espectros de infrarrojo tanto de la arcilla natural como modificada mediante un espectrofotómetro *SHIMADZU FT-IR 8400s*. Las pastillas contenían aproximadamente 2% de arcilla y 98% de KBr.

Propiedades Físicoquímicas de la Arcilla

El potencial zeta de las suspensiones de arcilla preparadas fue medido con un Zeta-Meter® 3.0+ ajustando el pH de las soluciones con pequeñas cantidades de HCl y NaOH 0,2M.

La capacidad de intercambio catiónico determinó por el método de desplazamiento de cationes con acetato de amonio 1N y posterior titulación con NaOH. Finalmente se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) en un rango de temperatura de $30-950^{\circ}C$, con una velocidad de calentamiento de $7^{\circ}C/min$ bajo flujo de nitrógeno. El equipo utilizado fue un *TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer*.

Preparación de la Arcilla Modificada

La modificación consistió en poner en contacto en un erlenmeyer la arcilla natural con una solución de dodecil-sulfato de sodio a una determinada relación masa/volumen durante 5 horas y en agitación constante sobre un *shaker*. Posteriormente la suspensión fue centrifugada a 9000 rpm durante 20 minutos con el fin de separar la arcilla de la solución. La arcilla modificada fue lavada en forma sucesiva

cuatro veces con agua desionizada y finalmente secada a temperatura ambiente.

Pruebas de adsorción

Para la adsorción del Ni^{2+} se utilizaron muestras de 0.2g de arcilla tanto natural como modificada y concentraciones iniciales de níquel en solución de aproximadamente 80ppm a diferentes relaciones masa de arcilla/volumen de solución. Las muestras secas de arcilla fueron puestas en contacto bajo agitación con la solución de níquel durante 3 horas controlando su pH. Posteriormente la fracción arcillosa fue separada de la solución mediante centrifugación a 9000 rpm durante 20 minutos. El líquido sobrenadante fue analizado mediante absorción atómica para determinar la concentración de níquel.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición Química y Mineralógica de la Arcilla

La composición química de la arcilla, determinada en un trabajo anterior [3], fue la siguiente: 48.51% SiO_2 , 21.47% Al_2O_3 , 8.23% Fe_2O_3 , 2.69% Na_2O , 2.39% MgO , 1.22% CaO , 0.84% Ti_2O , 2.19% K_2O , y las pérdidas por ignición fueron del 12.45%. Esta corresponde a una composición típica de una arcilla bentonítica sódica con 99% de fracción arcillosa.

Las mediciones de difracción de rayos X se llevaron a cabo con ángulos de 2θ entre 2° y 70° (Figura 1). El patrón obtenido (en la parte superior de la figura) comparado con los patrones de la base de datos del difractor revela la presencia predominante de montmorillonita (picos identificados con la letra a) y en menor proporción de cuarzo, como impureza (picos con la letra b).

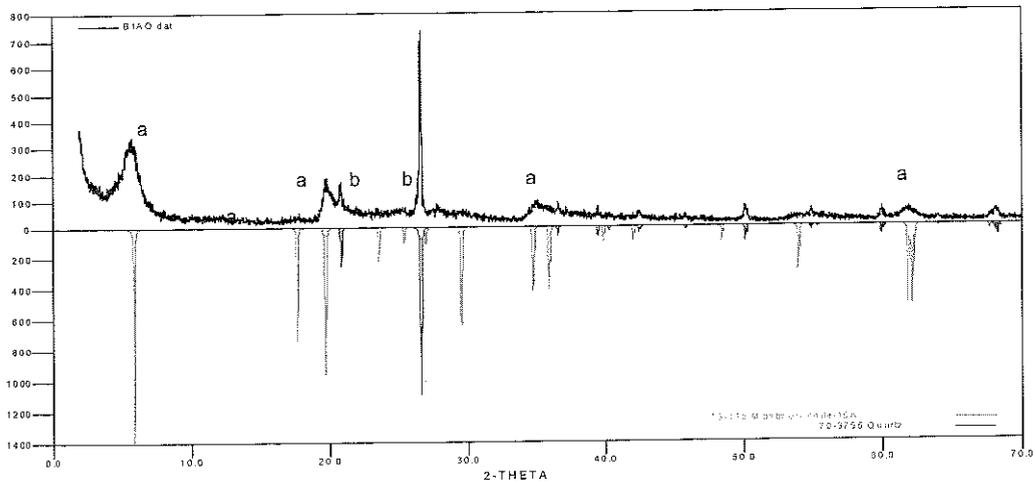


Figura 1. Patrón de Difracción de Rayos X para la arcilla natural

La Figura 2 muestra el espectro de infrarrojo de la arcilla natural utilizada y el espectro de la misma arcilla modificada con SDS a una concentración de 50mM. La aparición de dos picos en esta última a 2921 y 2868 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones del grupo metil y metileno de la cadena orgánica de la molécula de SDS indican la adsorción de este tipo de molécula en la estructura de la arcilla según Östürk y Akdemir [2, 10].

Propiedades Fisicoquímicas de la Arcilla

El potencial zeta fue cuantificado al medir la velocidad de las partículas coloidales de arcilla en una dispersión sometida a una diferencia de potencial eléctrico a través del microscopio del zetámetro. La Figura 3 muestra la curva de potencial zeta vs. pH para la montmorillonita natural objeto de estudio. En ella se observa que el punto de carga cero se alcanza en un pH de 2 aproximadamente; para valores de pH mayores, la carga superficial de los coloides (representada en

mV) es negativa, lo cual es un indicio de que la arcilla posee buenas propiedades para la adsorción de cationes metálicos [1, 6].

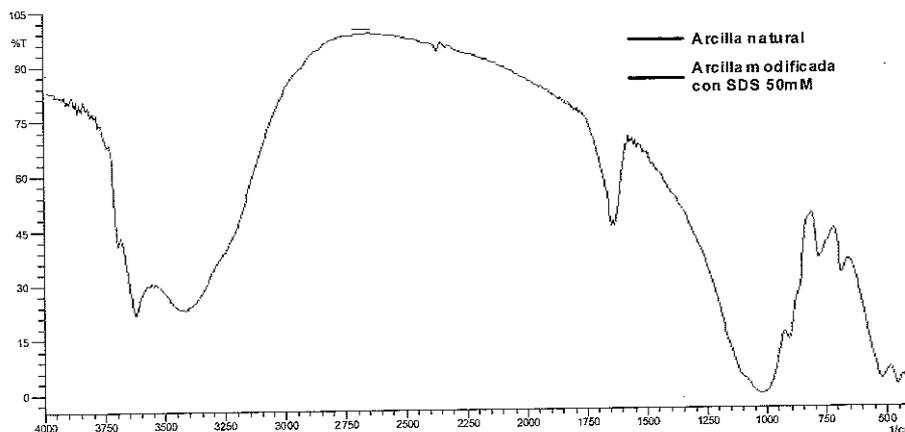


Figura 2. Espectro de IR para la arcilla natural sin modificar y la arcilla modificada con una solución 50mM de SDS

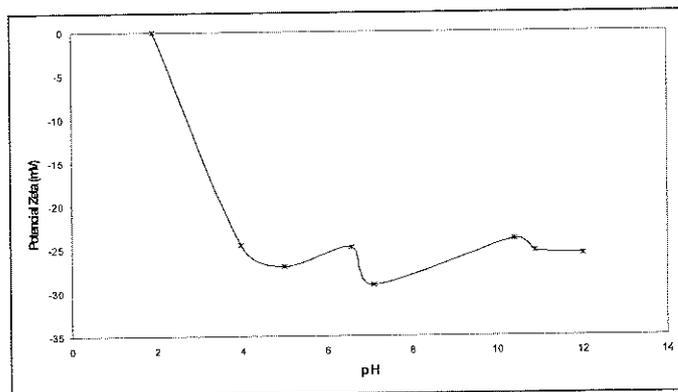


Figura 3. Curva de potencial Z vs pH para la muestra de arcilla natural.

La capacidad de intercambio catiónico medida para la arcilla natural fue de 66 meq/100g, valor cercano al esperado para una montmorillonita perteneciente al grupo de las esmectitas según Marques et al. [4]. Las esmectitas en general tienen la capacidad de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes como cationes metálicos o complejos cargados.

Los ensayos de termogravimetría mostraron dos pérdidas principales de peso (Figura 4): una entre 25 y 180°C y otra entre 400 y 800°C correspondientes a la pérdida del agua adsorbida

físicamente y la humedad, y a la pérdida de agua de constitución e hidroxilos unidos a la red cristalina, respectivamente [3, 13].

Pruebas de adsorción

La capacidad de adsorción de níquel de la arcilla sin modificar, a pH de 7 y 4 gramos de arcilla por litro de solución, fue de 49.9% para una concentración inicial de 80 ppm de Ni. Con el fin de determinar el efecto del pH de la solución modificadora de SDS sobre el porcentaje de adsorción de Ni^{2+} , se realizaron pruebas de adsorción ajustando dicha variable en valores ácidos y básicos tal como se observa en la Figura 5, para diferentes concentraciones de surfactante.

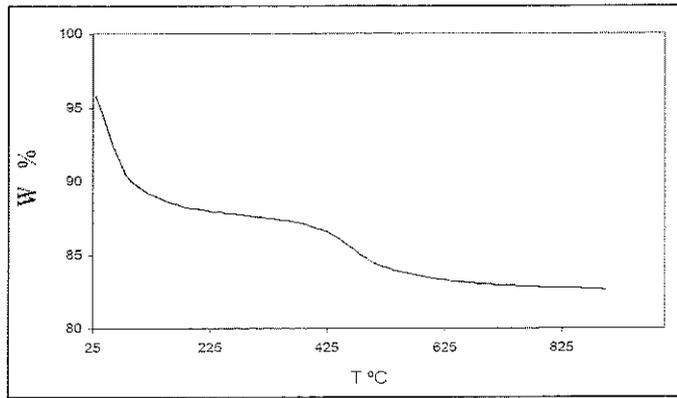


Figura 4. Análisis termogravimétrico de la arcilla natural.

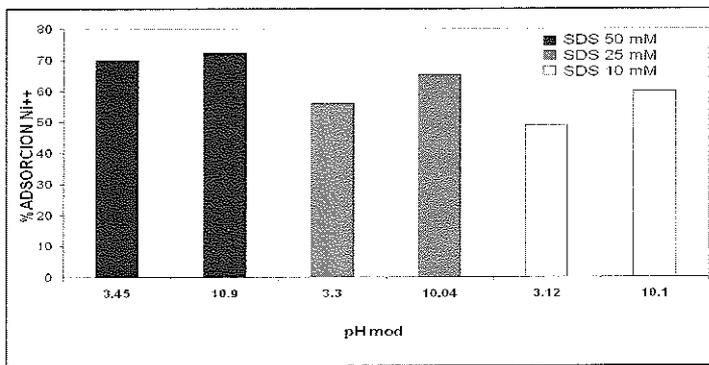


Figura 5. Efecto del pH de modificación y de la concentración de SDS sobre el porcentaje de adsorción de Ni^{2+} (pH de adsorción 7 ± 0.5 , relación masa/volumen = 4, concentración inicial $Ni^{2+} = 80\text{ppm}$).

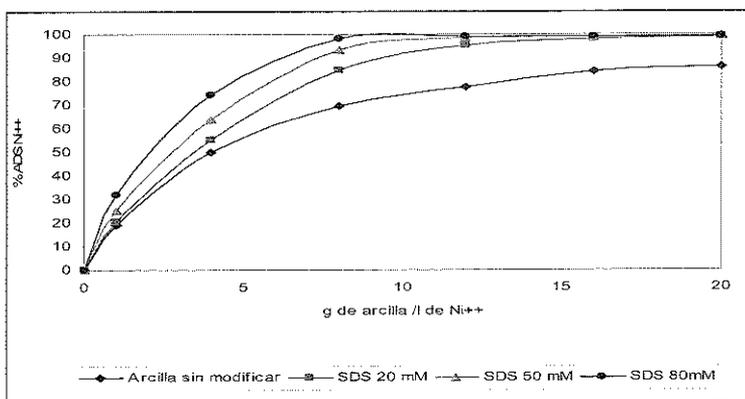


Figura 6. Efecto de la cantidad de arcilla sobre el porcentaje de adsorción de Ni^{2+} (pH de modificación = 10, concentración inicial de níquel 80ppm)

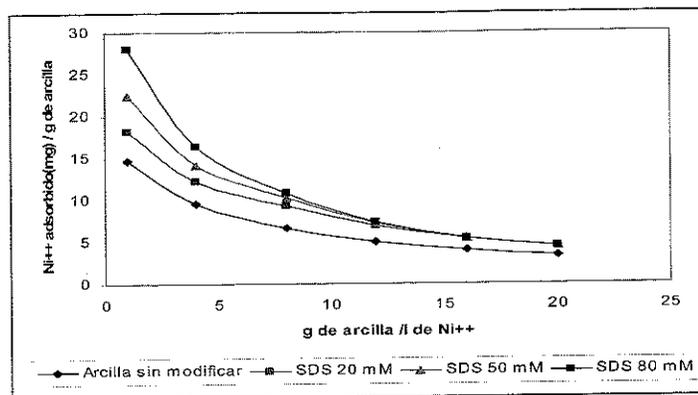


Figura 7. Efecto de la cantidad de arcilla sobre la cantidad de Ni^{2+} adsorbido por gramo de arcilla (pH de modificación = 10, concentración inicial de níquel 80ppm)

En dicha figura se observan simultáneamente el efecto del pH de modificación y el efecto de la concentración de SDS. En general, el nivel de adsorción de níquel es mayor cuando el pH de la solución modificadora es de alrededor de 10, comparado con el valor de la adsorción a un pH de aproximadamente 3. Así mismo, se pueden observar mayores niveles de adsorción a medida que aumenta la concentración de SDS en la solución, aunque este aumento es más pronunciado cuando se emplea una concentración de SDS de 10mM, y menor para concentraciones de 50mM. La menor adsorción de Ni^{2+} a pH de 3 puede ser causada por la adición del HCl (utilizado para disminuir el pH en la solución modificadora) y la posterior formación de ácido dodecil-sulfónico (DSA) en el seno de la solución [14], el cual es menos soluble que el SDS, provocando así una disminución de la cantidad de moléculas de SDS adheridas a la arcilla o una posible precipitación del DSA.

Con el fin de observar la variación en la adsorción con respecto al área de adsorbente disponible, la Figura 6 muestra el porcentaje de adsorción de Ni^{2+} sobre cantidades variables de arcilla natural y también modificada con diferentes concentraciones de SDS (20, 50 y 80mM y pH de modificación 10 ± 0.5). Como se puede observar, el nivel de adsorción aumenta al aumentar el área disponible, y también la concentración de SDS, siendo siempre superior cuando la arcilla se encuentra modificada. El efecto positivo del SDS sobre la adsorción es más notable para una relación de 8 gramos de arcilla por litro de solución, y se hace menor para relaciones mayores de 10 debido seguramente al agotamiento de iones Ni^{2+} en solución y no a la inexistencia de sitios activos para la adsorción. El máximo porcentaje de adsorción logrado, alrededor de 99.2% de níquel, corresponde a una arcilla modificada con solución

80 mM de SDS empleando 8 gramos de arcilla por litro de solución de Ni^{2+} .

La Figura 7 muestra los resultados de las pruebas de adsorción representados en miligramos de Ni^{2+} adsorbidos por gramo de arcilla. De acuerdo con esta figura se puede concluir que el efecto de la modificación es más significativo a valores bajos de la relación masa/volumen y que en general a estas condiciones la arcilla tiene mayor espacio para su hinchamiento y mayor movilidad dentro de la solución, favoreciendo así la adsorción del catión metálico.

CONCLUSIONES

En este trabajo se logró la modificación de una arcilla bentonítica colombiana mediante dodecil-sulfato de sodio, confirmada a través de espectroscopía de infrarrojo (FT-IR). Los resultados obtenidos han confirmado las excelentes capacidades de adsorción exhibidas por las arcillas montmorilloníticas, y en particular las procedentes del Valle del Cauca. La modificación con dodecil-sulfato de sodio en concentraciones entre 20 y 80mM a pH básico, permitió aumentar la capacidad de adsorción de Ni^{2+} de la arcilla natural hasta en un 40%. El aumento en la cantidad de Ni^{2+} adsorbido es proporcional no solo a la cantidad de arcilla modificada presente sino también a la concentración de SDS en la solución modificadora.

Con la metodología empleada fue posible lograr remociones de hasta el 100% de iones níquel para concentraciones iniciales de 80ppm. Los resultados en general mostraron que las arcillas montmorilloníticas modificadas con surfactante aniónico (SDS) son una excelente alternativa para la descontaminación de efluentes industriales que contengan cantidades limitadas de iones níquel.

ABSTRACT

The removal of dissolved nickel in aqueous solutions was studied by the use of montmorillonite clays, which combines a high specific area and elevated cationic exchange capacity, with a wider availability and economy compared to other materials such as exchange resins. In order to increase their affinity for Ni²⁺, the clay was modified with an anionic surfactant, sodium dodecil sulphate (SDS). As part of the characterization work, the mineralogical and chemical composition, and some physicochemical properties of the clay, were evaluated both in its natural and modified condition, showing the effectivity of the applied modification treatment. The adsorption tests showed an increase of about 40% in the Ni²⁺ adsorption capacity of the clay, when it was modified in 80 mM solution of SDS. The increase in the adsorbed amount of Ni²⁺ was proportional not only to the amount of modified clay but also to the concentration of SDS in the modifying solution. Using this methodology, it was possible to achieve up to a 100% removal of nickel ions, using concentrations in the starting solutions of 80 ppm. In general, the results showed that montmorillonite clays, modified with anionic surfactant (SDS), represent an excellent alternative for the clean-up treatment of industrial effluents containing limited amounts of nickel ions.

Keywords: *Montmorillonite, Characterization, Clay, Surfactant, Adsorption, Nickel.*

BIBLIOGRAFÍA

- [1] SU-HSIA, L.; RUEY-SHIN, J. (2002) Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*.
- [2] ÖSTURK, F. and AKDEMIR, N. (2000). FT-IR spectroscopic detection of pesticides after sorption onto modified pumice. *Talanta* 53, 131–135
- [3] Barrera, C.M. y MEJIA R.A. (2006) Trabajo de grado. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander.
- [4] MARQUES, M. et. al. (2002). Removal of heavy metals from wastewaters by aluminosilicate. Universidad de Rio de Janeiro.
- [5] RICCA, F. (1971). Adsorption-Desorption Phenomena. Academia Press, London and New Cork.
- [6] VAN, O. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. Wiley-Interscience Publication
- [7] FAIZA, B.G.L. (2001). Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science* 19, 1–3
- [8] PAVAN, P.C. et al. (1998). Adsorption of sodium dodecyl sulfate on layered double hydroxides. *Microporous and Mesoporous Materials* 21, 659-665
- [9] SOMASUNDARAN, P.; KRISHNAKUMAR, S. (1997). Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface. *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects* 123-124, 491-513
- [10] MADEJOVÁ, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* 31, 1–10.
- [11] ELZINGA, E.J. and SPARKS D.L. (1999). Nickel Sorption Mechanisms in a Pyrophyllite–Montmorillonite Mixture. *Journal of Colloid and Interface Science* 213, 506–512
- [12] VENGRIS, T.; BINKIENE, R. and SVEIKAUSKAITÉ, A. (2005). Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science* 18, 183-190
- [13] BALA, P.; SAMANTARAY, B. and SRIVASTANA, S.K. (February 2000). Dehydration transformation in Ca-montmorillonite. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 23, No. 1, pp. 61–67.
- [14] BAYRAK, Y. (2003). Micelle Formation in Sodium Dodecyl Sulfate and Dodecyltrimethylammonium Bromide at Different Temperatures. *Turk J Chem*. 27, 487 - 492.