

Adsorción de cromo en materiales arcillosos funcionalizados con compuestos orgánicos

V. Corne, M.S. Romano, A.J. Maskavizan, E. Centurión y M.C. García

Departamento de Materias Básicas. Facultad Regional Concepción del Uruguay. Universidad Tecnológica Nacional. Concepción del Uruguay, Entre Ríos. cornev@frcu.utn.edu.ar

Resumen

Los metales pesados constituyen uno de los principales contaminantes de los medios acuáticos. En particular, el cromo (VI) es uno de los elementos metálicos más tóxicos para los organismos vivos. Entre las tecnologías utilizadas para la remoción de este contaminante, la adsorción mediante el uso de arcillas naturales y funcionalizadas con compuestos orgánicos presenta como ventajas la efectividad y facilidad de operación del proceso y la disponibilidad y bajo costo de las materias primas.

La provincia de Entre Ríos dispone de grandes volúmenes de minerales arcillosos que son abandonados luego de la explotación de canteras. En estudios previos, estos residuos han sido empleados como adsorbentes de cationes metálicos en solución, lográndose resultados promisorios. Continuando con esta investigación, en este trabajo se propuso analizar el aprovechamiento de estas arcillas, ya sea en su forma natural o modificadas, para la remoción de especies oxoaniónicas de cromo en solución.

El material arcilloso usado como adsorbente fue extraído de una cantera ubicada en Entre Ríos. La caracterización mediante espectroscopía IR y DRX sugirió la presencia de caolinita y cuarzo como principales componentes. Para los ensayos de sorción el material fue utilizado en su forma natural y tratado al 100 % de su capacidad de intercambio catiónico (CEC) con HDTMA-Br para generar la organoarcilla.

Los resultados obtenidos al emplear como adsorbente la arcilla natural pusieron de manifiesto bajos niveles de captación del cromo. En tal sentido, para las distintas condiciones evaluadas los porcentajes de remoción fueron inferiores al $8,9 \pm 3,2$ %.

Por otra parte, los niveles de adsorción mejoraron significativamente cuando se utilizó como adsorbente la organoarcilla sintetizada. Se encontró que la capacidad de remoción aumentó considerablemente al reducir el pH, alcanzándose valores hasta $79,6 \pm 0,5$ % para pH próximos a 1. El análisis de la variable tiempo indicó un equilibrio rápido del proceso de sorción bajo estudio. Además, el incremento en la concentración inicial del metal provocó una disminución en los porcentajes de remoción como resultado de una probable saturación del adsorbente. Mediante el ajuste de los datos experimentales a los modelos de Langmuir y Freundlich se concluyó que el último de ellos describiría más adecuadamente el equilibrio de sorción cromo-organoarcilla.

Finalmente, los resultados de este estudio manifestaron la potencial aplicación de los materiales arcillosos modificados, obtenidos a partir de un residuo altamente disponible en Entre Ríos, para el empleo como adsorbentes de cromo en solución.

Palabras clave: cromo, adsorción, arcillas funcionalizadas.

Introducción

La contaminación de los recursos hídricos por metales pesados constituye un serio problema ambiental. Entre los elementos metálicos más perjudiciales para la salud y el ambiente se encuentra el cromo. Este metal puede hallarse en los medios acuáticos en diferentes estados de oxidación y además como diferentes especies iónicas. En particular, la forma hexavalente del cromo es considerada la más tóxica para los

sistemas biológicos debido a los efectos carcinogénicos y mutagénicos que produce¹. A raíz de ello, existe una estricta regulación de los niveles de este elemento en agua².

Diversos métodos han sido utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo, siendo el proceso de adsorción uno de los que ha adquirido mayor relevancia en las últimas décadas puesto que ha demostrado ser muy efectivo, económico, versátil y simple^{1,3}. Entre los distintos materiales utilizados como adsorbentes, las arcillas y sus formas modificadas han tenido una vasta aplicación en la remoción de cromo y otros elementos metálicos, dada su eficacia como adsorbente, gran disponibilidad y bajo costo de las materias primas^{1,3,4,5}.

Dado que la mayoría de las arcillas presentan una carga negativa neta, para mejorar la capacidad adsorción de especies aniónicas en solución como HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, éstas son modificadas utilizando distintas técnicas⁵. Entre las metodologías empleadas se encuentra la funcionalización con compuestos orgánicos para obtener las denominadas organoarcillas⁶. En particular, la modificación con cationes alquilamonio cuaternarios genera dominios hidrofóbicos y modifica el área específica, porosidad y cargas eléctricas superficiales de la arcilla^{4,7}. Además, con el aumento de la concentración de sales de alquilamonio se puede producir una inversión de la carga superficial de la arcilla de negativa a positiva, lo cual resulta beneficioso para la remoción de especies aniónicas en solución^{4,7,8}.

La provincia de Entre Ríos dispone de grandes volúmenes de minerales arcillosos que permanecen abandonados como resultado de operaciones mineras inactivas en la región. En trabajos previos se ha estudiado el aprovechamiento de estos residuos como adsorbentes de metales divalentes en solución, lográndose porcentajes de remoción superiores al 90 % para los distintos cationes evaluados⁹. Los promisorios resultados obtenidos en estas investigaciones suscitaron el interés en evaluar la aplicación de las arcillas regionales como adsorbentes de otra familia de contaminantes, como es el caso de los oxoaniones de cromo (VI).

En base a ello, en este proyecto se propone evaluar la capacidad de remoción de cromo hexavalente en solución mediante el uso de residuos arcillosos, ya sea en forma natural o modificados. En tal sentido, se planifica realizar la caracterización de los materiales empleados como adsorbentes y llevar a cabo un análisis de los distintos parámetros que afectan el proceso de sorción de este metal.

Materiales y métodos

Como material adsorbente se utilizó arcilla de una cantera ubicada en Entre Ríos. La caracterización del mineral fue realizada mediante espectroscopía infrarroja (IR) y difracción de rayos X (DRX). Los espectros de IR fueron registrados en un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo IRPrestige-21 y las muestras se midieron como dispersiones en pastillas de bromuro de potasio. Los espectros de DRX se realizaron en un difractómetro marca Shimadzu modelo XD-D1 equipado con monocromador, con radiación $\text{Cu-K}\alpha$, operado a 40 mA y 30 kV, con un barrido entre 10 y 80 ° (2θ) y con una velocidad de barrido 2 °/min. La CEC fue determinada por el método que utiliza el complejo cobre (II)-etilendiamina¹⁰.

El material arcilloso, tanto en su forma natural como modificado, fue empleado para evaluar la capacidad de remoción de cromo en solución. Para la funcionalización de la arcilla, una suspensión de la misma (relación 1,5 g arcilla/100 mL agua) fue agitada durante 24 horas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) al 100 % de la CEC. La organoarcilla así obtenida fue centrifugada, sometida a enjuagues con agua destilada, secada y triturada para ser empleada como adsorbente.

Los ensayos de sorción fueron realizados en condiciones batch (25 mL) por triplicado, variando el pH (1 a 5), la concentración inicial del metal (5 a 200 ppm) y el tiempo de contacto (1 a 1320 minutos). En todos los casos se utilizó una relación sólido/líquido de 10 g/L. Las soluciones de Cr (VI) se prepararon a partir de $K_2Cr_2O_7$.

Finalizados los ensayos de sorción, las muestras fueron centrifugadas, filtradas y se procedió a la cuantificación de cromo residual. La determinación de cromo total se realizó por espectroscopía de absorción atómica, mientras que el cromo (VI) fue cuantificado por espectrofotometría UV/Vis usando el método de la difenilcarbazida¹¹. El cromo (III) se determinó por diferencias entre las medidas de Cr total y Cr (VI).

El porcentaje de remoción de Cr total se calculó según la siguiente ecuación, donde C_i y C_f son las concentraciones de cromo inicial y luego de los ensayos de sorción.

$$\% \text{ remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \%$$

Resultados y discusión

Caracterización del material:

La caracterización del material se realizó por DRX y FT-IR. De acuerdo al patrón de difracción de rayos X, las fases cristalinas detectadas corresponden a cuarzo y caolinita. En la Figura 1 se muestra el difractograma obtenido para la arcilla natural, en el cual se identificaron los picos correspondientes a las distintas fases.

Los espectros FT-IR de la arcilla natural, HDTMA-Br y arcilla funcionalizada se muestran en la Figura 2. El patrón de vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H ($3696, 3653, 3622 \text{ cm}^{-1}$) en la arcilla natural es característico de la presencia de caolinita¹². Esta última es fácilmente diferenciada de otros minerales de arcilla mediante espectroscopía IR debido a su patrón único en la región espectral de los estiramientos O-H¹². Además, las bandas a $1115, 1030$ y 999 cm^{-1} se corresponden a estiramientos Si-O y las bandas a 940 y 911 cm^{-1} representan vibraciones de flexión O-H. Por otra parte, en el espectro IR del HDTMA-Br se pueden distinguir las bandas de absorción asociadas a los estiramientos C-H anti-simétricos y simétricos en la región comprendida entre 3035 y 2800 cm^{-1} ¹³. Las vibraciones de flexión C-H (*scissoring*) aparecen en el rango de $1488-1384 \text{ cm}^{-1}$, mientras que en la región entre 1247 y 719 cm^{-1} se pueden distinguir las vibraciones de flexión (*rocking*) de los grupos $-CH_2$ y $-CH_3$ junto a modos de estiramiento de los enlaces C-N¹⁴. Finalmente, en el espectro IR de la organoarcilla se pueden visualizar tanto las bandas de absorción debidas a la arcilla como las correspondientes a la presencia del compuesto orgánico en la estructura de la misma.

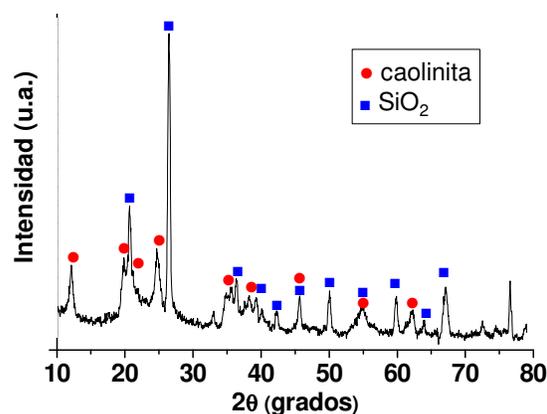


Figura 1. DRX de arcilla natural

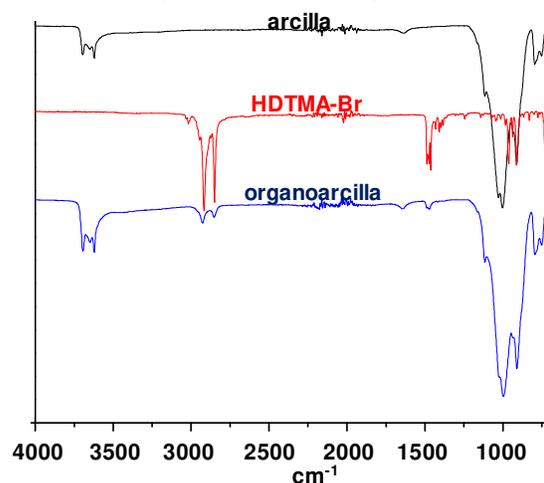


Figura 2. Espectros IR de arcilla natural, HDTMA-Br y organoarcilla.

Ensayos de sorción:

Los ensayos de sorción fueron inicialmente llevados a cabo empleando la arcilla natural. Para las distintas condiciones evaluadas (10 g arcilla/L solución, 8 horas, pH = 1 a 5, concentración Cr (VI) = 25 ppm) las remociones fueron inferiores al $8,9 \pm 3,2 \%$.

Con el objeto de mejorar los niveles de captación del contaminante se utilizó como adsorbente la organoarcilla sintetizada. En tal sentido, se estudiaron los parámetros que afectan el proceso tales como pH, tiempo y concentración inicial de Cr (VI).

Se procedió a analizar el efecto del pH en la eficiencia de la adsorción, para lo cual se evaluó un rango comprendido entre 1 y 5. Para estos ensayos se trabajó con una relación sólido/líquido de 10 g/L, una concentración inicial del metal de 25 ppm y un tiempo de contacto de 8 horas. En la Figura 3 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos para la organoarcilla y para la arcilla natural al variar el pH del medio. Como puede notarse, la funcionalización del material permitió mejorar significativamente la adsorción de cromo en solución. Además, con la organoarcilla, se registró un aumento considerable en la remoción al reducir el pH del medio, alcanzándose valores hasta $79,6 \pm 0,5 \%$ para pH próximos a 1.

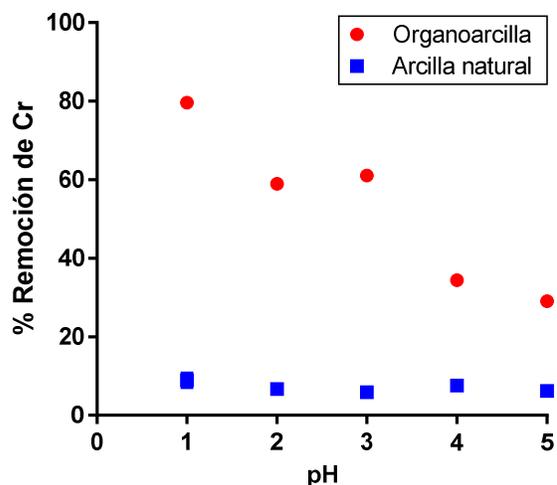


Figura 3. Efecto del pH en la remoción de cromo empleando organoarcilla (●) y arcilla natural (■).

Una posible justificación de la mayor capacidad de adsorción de la organoarcilla se basaría en el hecho de que, la modificación con cationes alquilamonio puede provocar una inversión de la carga superficial de la arcilla de negativa a positiva, lo cual resulta beneficioso para la remoción de especies aniónicas en solución. A los pH estudiados, el Cr (VI) se presenta predominantemente como HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Consecuentemente, estas especies podrían ser retenidas electrostáticamente sobre la organoarcilla cargada positivamente, mientras que, la adsorción de estos oxoaniones sobre la arcilla natural cargada negativamente no resultaría eficiente.

También se evaluó el efecto del pH sobre los estados de oxidación del cromo en el proceso de adsorción sobre la organoarcilla (Figura 4). Como puede notarse, a pH bajos se detectó una mayor reducción de Cr (VI) a Cr (III). En la literatura, diferentes autores han propuesto que la conversión de Cr (VI) a Cr (III) se daría sobre la superficie del adsorbente con la posterior liberación del Cr (III) a la solución⁴.

Posteriormente, con el objeto de evaluar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de sorción cromo-organoarcilla, se ensayaron tiempos comprendidos entre 1 y 1320 minutos. Para estas experiencias se trabajó con una concentración de Cr (VI) de

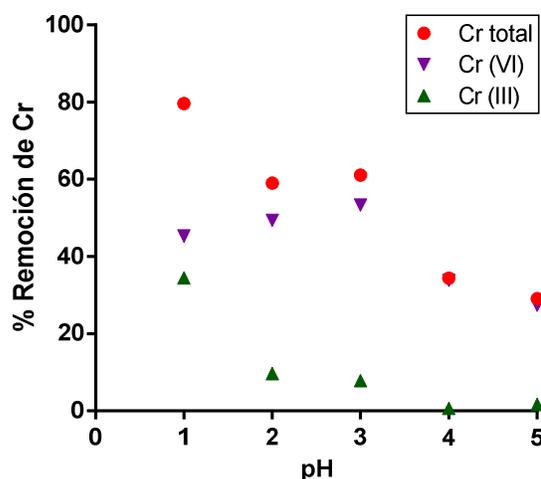


Figura 4. Estados de oxidación del cromo a distintos pH en el proceso de adsorción.

25 ppm, una relación sólido/líquido de 10 g/L y el pH \approx 3. La elección de este pH se basó en hallar una situación de compromiso que permitiera lograr buenos niveles de adsorción sin llegar a valores de pH extremadamente bajos. En la Figura 5 se representan los porcentajes de remoción obtenidos en función del tiempo. Como puede notarse, luego de 45 minutos no se apreciaron cambios significativos en los niveles de captación, lo cual indicaría un equilibrio rápido del proceso de sorción bajo análisis.

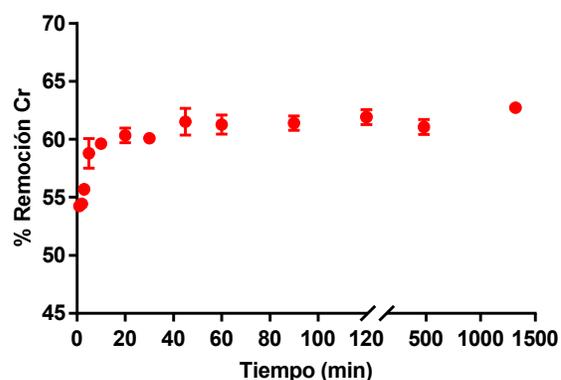


Figura 5. Efecto del tiempo en el porcentaje de remoción de cromo.

Por otro lado, también se estudió cómo afecta la concentración inicial de cromo en la capacidad de remoción, para lo cual se ensayaron valores de concentraciones de Cr (VI) comprendidos entre 5 y 200 ppm. En todas estas experiencias se utilizó una relación organoarcilla/líquido de 10 g/L, el pH \approx 3 y un tiempo de contacto de 8 horas. En la Figura 6 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos para distintas concentraciones iniciales de cromo. Como puede notarse, en la medida que se aumentó la concentración del metal se registró una disminución en la capacidad de remoción como resultado de una probable saturación del adsorbente.

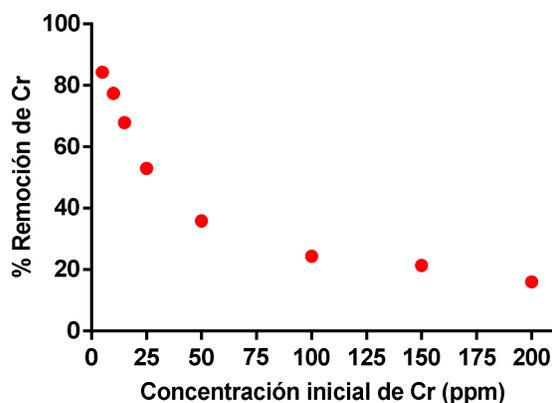


Figura 6. Efecto de la concentración inicial de Cr (VI) en el porcentaje de remoción.

Finalmente, teniendo en cuenta que los equilibrios de adsorción pueden ser descritos mediante modelos teóricos cuyos parámetros brindan información acerca de las características de la superficie y la afinidad del adsorbente, se procedió a evaluar el modelo que describe mejor la interacción cromo-organoarcilla. En este contexto, las isotermas de Freundlich y de Langmuir han sido ampliamente utilizadas para racionalizar estos fenómenos⁸. De esta manera, los datos experimentales fueron ajustados con ambos modelos y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1. En un caso, los parámetros K_F y n representan la constante de afinidad de Freundlich y el coeficiente de heterogeneidad respectivamente, mientras que en el otro ajuste, q_{max} simboliza la capacidad máxima de retención del adsorbente y b es la constante de Langmuir, la cual refleja la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.

Tabla 1. Parámetros correspondientes a los modelos de Freundlich y Langmuir

Modelo de Freundlich			Modelo de Langmuir		
K_F (mg/g)	n	R^2	q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2
0,533	2,736	0,987	2,182	0,294	0,956

Tal como puede observarse, se encontró que los datos experimentales presentaron una mejor correlación (mayor valor del coeficiente R^2) con el modelo de Freundlich. Estos resultados estarían indicando que los sitios de unión del cromo en la organoarcilla son heterogéneos y presentan diferentes afinidades hacia el adsorbato.

Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la capacidad de remoción de cromo en solución utilizando como adsorbente una arcilla de la provincia de Entre Ríos. Si bien los niveles de captación del contaminante fueron bajos al emplear la arcilla natural, los porcentajes de remoción de cromo aumentaron significativamente al utilizar como adsorbente el material funcionalizado con HDTMA-Br. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que el equilibrio de sorción se alcanza rápidamente y que el pH del medio es un factor importante que regula la eficiencia del proceso. El ajuste de los datos experimentales con distintos modelos teóricos reveló que la isoterma de Freundlich es la que mejor describe el equilibrio de sorción del cromo sobre la organoarcilla.

Finalmente, los resultados obtenidos en este estudio han puesto de manifiesto la potencial aplicación de las arcillas funcionalizadas, obtenidas a partir de un residuo altamente disponible en Entre Ríos, para el empleo como adsorbentes de cromo en solución.

Referencias

- 1-Zhao Y., Yang S., Ding D., Chen J., Yang Y., Lei Z., Feng C., Zhang Z. Effective adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using natural Akadama clay. *J. Colloid Interface Sci.* 395 (2013) 198-204.
- 2-Código Alimentario Argentino. Capítulo XII. Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificadas. Actualizado al 10/2012.
- 3-Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 140 (2008) 114-131.
- 4-Qurie M., Khamis M., Manassra A., Ayyad I., Nir S., Scranio L., Bufo S. A., Karaman R. Removal of Cr (VI) from aqueous environments using micelle-clay adsorption. *Sci. World J.* (2013) Artículo ID 942703, 7 páginas.
- 5-Uddin M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 438-462.
- 6-He H., Ma L., Zhu J., Frost R. L., Theng B. K. G., Bergaya F. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Appl. Clay Sci.* 100 (2014) 22-28.
- 7-Bianchi A. E., Fernández M., Pantanetti M., Viña R., Torriani I., Torres Sánchez R. M., Punte G. DTMA+ and HDTMA+ organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge. *Appl. Clay Sci.* 83 (2013) 280-285.
- 8-Kumar A. S. K., Ramachandran R., Kalidhasan S., Rajesh V., Rajesh N. Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium. *Chem. Eng. J.* 211-212 (2012) 396-405.
- 9-Corne V., Centurión E., Romano M. S., Eggs N. E., Azario R. R., García M. C. Adsorción de plomo, cinc y níquel en arcillas de la provincia de Entre Ríos: efecto del pH en la capacidad de remoción. En *Ambiente y desarrollo sostenible desde una perspectiva multidisciplinaria*. Eds. Aspromonte S., Boix A., Bosko L., Gómez L. Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental: Buenos Aires (2017) 374-379.
- 10-Bergaya F., Vayer M. CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Appl. Clay Sci.* 12 (1997) 275-280.
- 11-Clesceri L. S., Greenberg A. E., Eaton A. D. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association. Washington (1999).
- 12-Müller C. M., Pejčić B., Esteban L., Delle Piane C., Raven M., Mizaiakoff B. Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: An Innovative Strategy for Analyzing Mineral Components in Energy Relevant Systems. *Sci. Rep.* 4 (2014) 6764.
- 13-Tomic Z. P., Asanin D., Antic-Mladenovi S., Poharc-Logar V., Makreski P. NIR and MIR spectroscopic characteristics of hydrophilic and hydrophobic bentonite treated with sulphuric acid. *Vib. Spectrosc.* 58 (2012) 95-103.