

**Adsorción de Cobre en Solución Acuosa utilizando Nano-Montmorillonitas.**

**Adsorption of Copper from aqueous solution by Nano-Montmorillonites.**

A.M. Fernández Solarte<sup>a</sup>, R.M. Torres Sánchez<sup>a</sup> y J. Maggi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CIC-CONICET La Plata, Argentina. rosats@cetmic.unlp.edu.ar*

**Resumen**

La rápida industrialización ha generado serios problemas de contaminación, deterioro del ambiente y daños en las diferentes formas de vida, debido a que la mayoría de los efluentes industriales y mineros contienen metales pesados. En este trabajo se obtuvieron y caracterizaron organo-montmorillonitas (OMMT), con propósito de retención de  $\text{Cu}^{2+}$ . Las isotermas de adsorción ajustadas mediante los modelos de adsorción de Langmuir (sitios homogéneos) y Freundlich (sitios heterogéneos), mostraron alta adsorción en la arcilla Montmorillonita (MMT), y esta disminuyó en las OMMT modificadas con el 50 y 100% de hexadeciltrimetilamonio bromuro (HDTMABr) respecto a la capacidad de intercambio (CIC) de la MMT. La arcilla modificada con el 50% se ajustó al modelo de Freundlich (con  $R^2= 0,961$ ) y la modificada con el 100% ajustó al modelo de Langmuir (con  $R^2= 0,924$ ), mostrando la influencia de la incorporación de HDTMABr sobre superficie de la arcilla. Además, se confirmó la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  en la intercapa de la MMT y en la modificada con el 50% de la CIC de la MMT.

**Palabras clave:** organo-montmorillonitas, cobre, adsorción.

**Introducción**

Gran parte de la contaminación ambiental está asociada a diferentes procesos de los sectores industrial y minero, los cuales generan efluentes con contenidos de metales tóxicos como plomo, mercurio, cadmio, cobre y cromo, contaminando el ambiente. Estos metales permanecen en aguas y suelos, pudiendo alcanzar poblaciones aledañas a las zonas de derrame y que en particular para el cobre, debido a su acumulación puede provocar daños en la salud<sup>1 2 3</sup>. Una de las vías de remoción de los metales pesados de suspensiones, es a través de adsorciones lo cual ha generado un gran interés científico en el desarrollo de materiales adsorbentes. La montmorillonita (MMT) es usada en un amplio rango de aplicaciones como adsorbente por su bajo costo y propiedades superficiales<sup>1 4 5</sup>. Se caracteriza por exhibir carga eléctrica superficial negativa debido al ordenamiento estructural a nivel cristalográfico, además posee superficie específica y capacidad de intercambio catiónico (CIC) elevadas. Dichas propiedades pueden ser cambiadas mediante la incorporación de aminas cuaternarias en la intercapa a través de reacciones de intercambio iónico, o mediante la adsorción sobre la superficie de la arcilla.

El objetivo de este trabajo es evaluar organo-montmorillonitas (OMMT) obtenidas a partir de la modificación de MMT con dos porcentajes de intercambio de hexadeciltrimetilamonio (HDTMABr): 50 y 100% de la CIC, con el fin de ser usadas como materiales adsorbentes de iones cobre. Las OMMTs y sus productos de

adsorción de cobre, fueron caracterizadas por análisis térmicos (DTG-TG) y difracción de rayos X (DRX).

En este trabajo se han determinado las capacidades adsorbentes de las OMMT para el contaminante inorgánico  $\text{Cu}^{2+}$ . Se estudió la adsorción-desorción de  $\text{Cu}^{2+}$  por parte de los diferentes adsorbentes y se utilizaron las técnicas de DTG-TG difracción de rayos X para analizar los mecanismos de interacción. Se compararon las capacidades de adsorción.

### **Materiales y métodos**

El presente estudio utilizó una arcilla tipo Montmorillonita (MMT), proveniente de Rio Negro suministrada por Castiglioni Pes y Cia. Posee una capacidad de intercambio catiónico (CIC) de 82,5 meq/100 g, determinado por el método Cu-trietilentetramina y una superficie específica externa de 34,0  $\text{m}^2/\text{g}$  determinada por adsorción de  $\text{N}_2$ <sup>6</sup>.

El Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMABr) y  $\text{CuNO}_3$  (marca Sigma Aldrich Co), fueron empleados para la obtención de organo Montmorillonitas (OMMT) y posterior adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente.

La síntesis de las OMMT fue realizada mediante reacciones de intercambio catiónico con el surfactante HDTMABr. Para ello se preparó una solución de HDTMABr de concentración 0,26 M a una temperatura de 60°C, dispersando en 2 L de dicha solución 30 g de MMT. Las concentraciones de HDTMABr empleadas fueron 0,5 y 1 de la CIC de la MMT y la suspensión se mantuvo en agitación por 2 h a 60°C. Finalmente, las OMMT fueron lavadas y centrifugadas hasta quedar libres de aniones Br (test de  $\text{AgNO}_3$ ), y secadas a 80°C. Las OMMT fueron etiquetadas identificadas como MH0.5 y MH1 para concentraciones de 0,5 y 1 con respecto a la CIC de la MMT.

Las isotermas de adsorción, se realizaron en un rango de concentración inicial ( $C_0$ ) de  $\text{Cu}^{2+}$  entre 0 y 30 ppm, utilizando una concentración adsorbente /adsorbato de 2 gr/L, además a las suspensiones obtenidas se ajustó el pH a 5 (con NaOH o HCl). Cada una de las dispersiones fue mantenida en agitación continua por 24 hs. Posteriormente, las muestras fueron centrifugadas a 15000 rpm durante 15 min, secadas para su posterior análisis y etiquetadas como MMT-Cu, MH0,5-Cu y MH1-Cu. La determinación de las concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$  en el sobrenadante se llevó a cabo en un equipo de espectrometría de absorción atómica de emisión de llama aire-acetileno (Sens AA, de GBC Scientific Equipment). Los datos experimentales de adsorción fueron ajustados a los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

Las muestras OMMT y MMT, con y sin  $\text{Cu}^{2+}$  se analizaron por termogravimetría empleando el equipo NETZSCH STA 409 PC/PG, con las siguientes condiciones de trabajo: rango de temperatura de 30 a 800°C, velocidad de calentamiento 10°C/min en atmosfera de aire.

Los análisis por difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un difractómetro Philips PW 1710 operado a 30 mA y 40 kV y radiación  $\text{CuK}\alpha$ . Las condiciones de trabajo fueron: tamaño por paso de 0,02 y tiempo de conteo de 1 s por paso entre los valores de 2 theta de 3° y 15°.

### **Resultados y discusión**

La capacidad de adsorción de las muestras OMMT y MMT para  $\text{Cu}^{2+}$  se observan en la figura 1. Las curvas exhiben una máxima retención ( $Q_{\text{max}}$ ) de  $\text{Cu}^{2+}$  en la MMT

en comparación con las OMMT y su valor disminuye con el incremento de HDTMABr incorporado en la arcilla, siendo mínimo en el adsorbente MH1.

En la tabla 1 se resume las características más relevantes de los adsorbentes, junto con sus capacidades máximas de adsorción ( $Q_{max}$ ), obtenidas a partir del ajuste de las isothermas a la ecuación de Langmuir y Freundlich. Los estudios muestran un mejor coeficiente de correlación ( $R^2$ ) con el modelo de Langmuir para las muestras MMT-Cu y MH1-Cu, lo que evidencia una superficie homogénea en donde no hay sitios

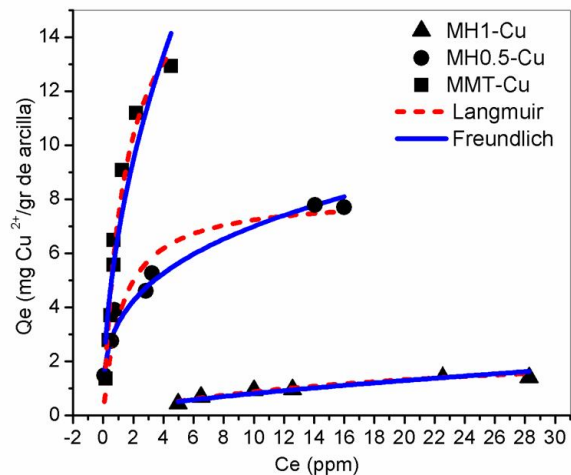


Figura 1. Capacidad de adsorción  $Q_e$  en función de la concentración de equilibrio  $C_e$ .

preferenciales en los que se produzca la adsorción. Mientras que para la muestra MH0,5-Cu el modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue el de Freundlich ( $R^2=0,961$ ). En este último, el parámetro  $1/n$ , mide la heterogeneidad de la superficie, un valor lejano a la unidad es característico de sistemas donde hay un predominio de multicapas.

En la Figura 2 se muestran los ATD/TG-DTG de las muestras OMMT y MMT con y sin  $Cu^{2+}$ . Las curvas TG-DTG para la muestra MMT (figura 2 A), indica una primer pérdida de masa y un pico ancho, respectivamente, situado por debajo de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  asignado a un proceso de deshidratación del agua fisisorbida presente en la superficie externa y en la intercapa, así mismo un segundo proceso sucede a  $669\text{ }^\circ\text{C}$ , atribuido a la deshidratación de grupos hidroxilo. Estos dos procesos fueron observados también en muestras OMMT con y sin  $Cu^{2+}$ .

La combustión del surfactante HDTMABr ocurre en un rango de temperatura entre  $240$  y  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , su curva DTG reveló un solo pico con un máximo a  $270\text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente<sup>8</sup>. Este pico exhibió cambios cuando el mismo fue incorporado en las OMMT (figura 2 B), donde la temperatura de combustión se modificó y además se

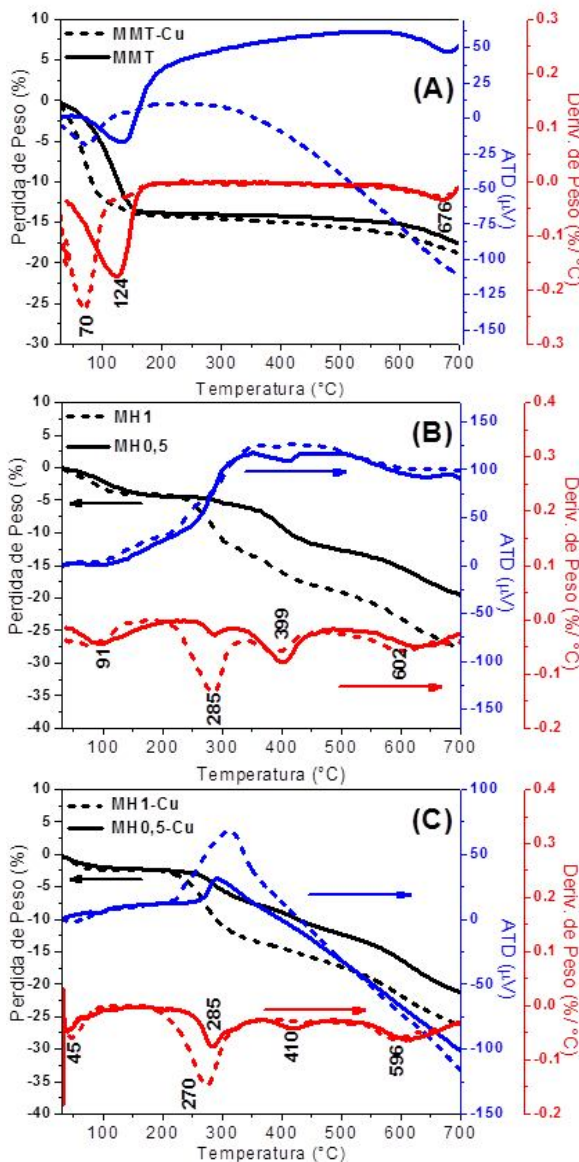


Figura 2. Curvas ATD/TG-DTG de las muestras: (A) MMT con y sin  $Cu^{2+}$ . (B) OMMT con y sin  $Cu^{2+}$ . (C) OMMT con  $Cu^{2+}$ .

observaron dos temperaturas diferentes: 285 y 399 °C, indicando la existencia de dos interacciones diferentes del HDTMABr con la MMT, que corresponden a la adsorción en la superficie de la misma y

en la intercapa, respectivamente<sup>9 10 11</sup>. En ambas muestras OMMT es evidente que los dos mecanismos de interacción coexisten. Sin embargo, se observó que la pérdida de masa orgánica para la muestra

MH1 fue mayor en la superficie externa que en la intercapa de la arcilla, mientras que en la muestra MH0,5 la mayor pérdida orgánica se presentó en la intercapa. La baja adsorción superficial de esta última muestra produce una alta heterogeneidad sobre la superficie de la misma (comparada con la muestra MH1), donde diferentes grupos de sitios de adsorción podrían estar interactuando con los iones  $\text{Cu}^{2+}$ . Esto explica el ajuste de los datos experimentales de las isothermas de cada una de las muestras.

Para las muestras OMMT que contienen  $\text{Cu}^{2+}$  (figura 2 C), los análisis térmicos muestran un comportamiento similar a las OMMT.

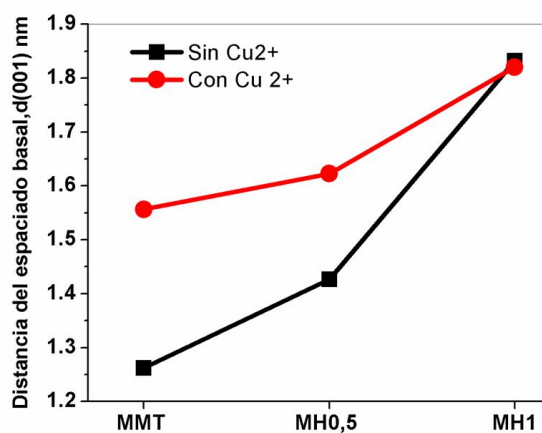
En la figura 3 se observa una comparación entre los valores del espaciado basal de la muestra MMT y las OMMT y el de estas mismas con  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbido. En las OMMT, el aumento del espaciado basal con la incorporación de HDTMABr a la MMT, indica el ingreso del surfactante en el espacio interlamilar de la arcilla mediante reacciones de intercambio catiónico (iones  $\text{Na}^+$  por  $\text{Cu}^{2+}$ ). La adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  llevada a cabo en las muestras anteriores, muestra también un mayor aumento en el d(001) de las muestras MMT-Cu y MH0,5-Cu, evidenciando la incorporación también de  $\text{Cu}^{2+}$  en su espacio interlamilar, mientras que para la muestra MH1-Cu, la constancia del valor d(001) con respecto al de su organo-arcilla MH1, muestra la mayor inserción de surfactante en la intercapa, produce un apantallamiento que no permite identificar el ingreso de iones  $\text{Cu}^{2+}$ .

## Conclusiones

Las isothermas de adsorción fueron ajustadas mediante los modelos de adsorción de Langmuir (sitios homogéneos) y Freundlich (sitios heterogéneos). La mayor capacidad de adsorción ( $Q_{\text{max}}$ ) de iones  $\text{Cu}^{2+}$  se observó en la arcilla Montmorillonita sin modificar (MMT) y su valor disminuyó con el aumento del surfactante HDTMABr

**Tabla 1.** Parámetros obtenidos a partir de los diferentes modelos de adsorción

Muestra	Modelo de Adsorción	Parámetros de los diferentes modelos			
		Q max (mg/gr)	K	1/n	R <sup>2</sup>
MMT-Cu	Langmuir	17,69	0,70	-----	<b>0,969</b>
	Freundlich	-----	6,69	0,49	0,892
MH0,5-Cu	Langmuir	8,159	0,78	-----	0,859
	Freundlich	-----	3,46	0,31	<b>0,961</b>
MH1-Cu	Langmuir	2,614	0,05	-----	<b>0,924</b>
	Freundlich	-----	0,18	0,67	0,883



**Figura 3.** Distancia del espaciado basal de las muestras MMT y OMMT con y sin  $\text{Cu}^{2+}$ , determinada por DRX.

incorporado en la arcilla, siendo menos adsorbente la muestra MH1. La muestra MH0,5-Cu presentó un coeficiente de correlación  $R^2 = 0,961$  para el modelo de Freundlich, mientras que las muestras MMT-Cu y MH1-Cu presentaron un  $R^2$  de 0,969 y 0,924, respectivamente, para el modelo de Langmuir. Los análisis ATD/TG-DTG de las muestras OMMT evidenciaron que la cantidad de HDTMABr adsorbido en la muestra MH1 fue mayor con respecto a la muestra MH0,5, generando una superficie más homogénea que esta última (MH0,5), la cual exhibió heterogeneidad en su superficie.

Los DRX permitieron deducir el ensanchamiento de la intercapa de las muestras. En las OMMT se evidenció la incorporación de la amina HDTMABr en la intercapa de la MMT, los  $d(001)$  fueron 1,26; 1,43; y 1,83 nm para las muestras MMT, MH0,5 y MH1, respectivamente. La adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  en estas últimas muestras, generó un mayor ensanchamiento de la intercapa de MMT y MH0,5 (de 1,56 y 1,62 nm, respectivamente). Mientras que en MH1 el  $d(001)$  se mantuvo, indicio de la no incorporación de  $\text{Cu}^{2+}$  en esta última muestra, debido al alto contenido de HDTMABr en la intercapa de la arcilla o al acomodamiento de este metal dentro de poros que pueden estar formados por la misma amina que esta dentro de la intercapa.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por el proyecto FONARSEC, FS Nano-008/2010, PICT2014/585. A.F.S. agradece la beca posdoctoral CONICET, RMTS es investigador del CONICET.

### Referencias

- 1 Anyakora C., Ehianeta T., Umukoro O. Heavy metal levels in soil samples from highly industrialized Lagos environment. *Afr. J. Environ. Sci. Technol.* 7 (2013) 917-924.
- 2 Gil, C., Boluda, R., Ramos, J. Determination and evaluation of cadmium, lead and nickel in greenhouse soils of Almeria (Spain). *Chemosphere* 55 (2004), 1027–1034.
- 3 Romic, M., Romic, D., 2003. Heavy metals distribution in agricultural top soils in urban area. *Environ. Geol.* 43(2003), 795–805.
- 4 Akpomie K. G., Dawodu F. A., Adebowale K. O. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential. *Alexandria Engineering Journal*, 54 (2015) 757–767
- 5 Kovo G. Akpomie, Folasegun A Montmorillonite-rice husk composite for heavy metal sequestration from binary aqua media: a novel adsorbent. *Transactions of the Royal Society of South Africa*. 70(2015)83.
- 6 Gamba M, Flores F. M., Madejová J; Torres Sánchez R. M., Comparison of Imazalil Removal onto Montmorillonite and Nanomontmorillonite and Adsorption Surface Sites Involved: An Approach for Agricultural Wastewater Treatment *Industrial & Engineering chemical research*. 54 (2015) 1529 – 1538.
- 7 Fernández M., Alba M.D., Torres Sánchez R.M., Effects of thermal and mechanical treatments on montmorillonite homoionized with mono- and polyvalent cations: Insight into the surface and structural changes. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng Asp.* 423 (2013) 1–10.
- 8 Dong S., Zhong J., Lu C. Introducing Confinement Effects into Ultraweak Chemiluminescence for an Improved Sensitivity. *Anal. Chem.*, 86 (2014) 7947–7953.
- 9 Naranjo P.M., Sham E.L., Rodríguez Castellón E., Torres Sánchez R.M. and Farfán Torres E.M., Identification and quantification of the interaction mechanisms between the cationic surfactant HDTMA-Br and montmorillonite, *Clays Clay Miner.* 61 (2013) 98–106.

- 10 Zhou Q., Frost, R.L. He H., Xi Y., Changes in the surfaces of adsorbed para-nitrophenol on HDTMA organoclay-The XRD and TG study, *J. Colloid Interface Sci.* 307 (2007) 50–55.
- 11 Vazquez A., López, M. Kortaberria G., Martín L., Mondragon I., Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination. *Appl. Clay Sci.*, 41 (2008) 24–36.