



ENSAYO DE ARCILLAS MODIFICADAS CON MATERIA ORGÁNICA SOLUBLE PARA LA ELIMINACIÓN DE Cu y Zn

E. Durán, B. Gámiz, L. Cox y M.C. Hermosín,

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), CSIC, Avda Reina Mercedes 10, 41012 Sevilla

La contaminación por metales pesados es un tema de gran preocupación. Entre las diversas actividades que contribuyen a aumentar la presencia de metales pesados en el medio ambiente, se encuentra la agricultura. Por ejemplo, el uso de fertilizantes de tipo fosforados y algunos fungicidas incrementan la aparición Cu y Zn en aguas de zonas agrícolas e incluso residuales de la industria agroalimentaria. La eliminación de metales pesados mediante el uso de minerales de la arcilla tipo montmorillonita ha sido objeto de numerosos trabajos (Barbier et al., 2000) dada su alta capacidad de adsorción principalmente asociada a su capacidad de intercambio catiónico (CIC), fácil accesibilidad de su interlámina y a la presencia de grupos hidroxilos de los bordes de ruptura de la capa octaédrica.

La materia orgánica soluble (MOS) procedente de suelos, sedimentos o residuos puede formar ciertos enlaces de coordinación con los metales pesados (MP) debido a la abundancia de grupos funcionales y unidades aromáticas que la componen, de forma que asociados en disolución, incrementan su movilidad o asociados en superficie pueden aumentar la adsorción, por el contrario, si compiten por separado por el mismo sitio del adsorbente puede disminuir su adsorción (Babel et al 2003). Con esta hipótesis se plantea este trabajo, con el fin de estudiar el efecto de competencia o coadsorción, que dos tipos de MOS, primeramente asociadas a una esmectita, ejercen sobre la capacidad de adsorción para Cu^{2+} y Zn^{2+} . Previamente se había determinado la adsorción de las MOSs, provenientes de residuos agroalimentarios, sobre diversas esmectitas, eligiéndose las que presentaban mayor capacidad para asociar MOS en su superficie, en la búsqueda de adsorbentes de bajo coste (Hermosín et al., 2014).

La montmorillonita de Wyoming (SW_{y-2}) (CIC = 76 meq/g) fue seleccionada para ser modificada con materia orgánica soluble. Para su modificación, previamente la SW_{y-2} fue saturada en Na^+ con NaCl 1 M (SwNa) y posteriormente con una disolución de FeCl_3 de concentración 1 M (SwFe). El alperujo utilizado provino de una almazara de la localidad de Morón de la Frontera. La SW_{y-2} saturada con Fe^{3+} (SwFe) se modificó con fertiormont líquido diluido y la materia orgánica soluble (MOS) de alperujo. La MOS de alperujo fue extraída por agitación durante 24 h de 2.5 gramos de alperujo con 100 ml de agua desionizada. Los adsorbentes arcilla-MOS se prepararon agitando 9.75 g de SwFe con 75 ml de disoluciones con concentración de carbono orgánico soluble de 125 g/ml y 26.8 g/ml para fertiormont líquido (SwFeFer) y alperujo (SeFeAlp), respectivamente. La adsorción de Cu^{2+} y Zn^{2+} se realizó mediante agitación de 20 mg de adsorbente con 8 mL de disoluciones de los metales a dos concentraciones diferentes (0.05 mM y 0.3 mM) a pH 3. Las concentraciones de Cu^{2+} y Zn^{2+} en disolución se determinaron por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

La Tabla 1 resume algunas características de los adsorbentes preparados. La variación del espaciado interlamina (d_{001}) a temperatura ambiente y de la superficie específica (S_{BET}) indican que una gran parte de la MOS se encuentra asociada a la superficie externa de las esmectitas y esta cantidad es mucho mayor en el caso del Fertiormont líquido que en el alperujo. Al calentar a 200 °C, el valor de d_{001} disminuye para el caso de las arcillas sin tratar con MOS por pérdida de agua de hidratación, lo cual no ocurre para SwFeFer corroborando la presencia de MOS asociada a la arcilla. Para el caso de SwFeAlp existe una ligera disminución indicando que la asociación de MOS a SwFe fue más débil, probablemente influenciado por el menor contenido en C de esta muestra.

Tabla 1: Algunas características de los adsorbentes utilizados.

Adsorbente	% Carbono total	Superficie BET (m^2/g)	d_{001} (nm)	d_{001} (nm) 200°C
SwNa	0.4	37.42	1.40	1.00
SwFe	0.5	26.32	1.46	1.02
SwFeFer	11.9	1.16	1.48	1.38
SwFeAlp	1.6	8.96	1.38	1.09

Por otra parte los resultados de la adsorción de Cu^{2+} y Zn^{2+} tanto en las arcillas originales como en los adsorbentes preparados con las MOSs ensayadas se muestran en la Figura 1.

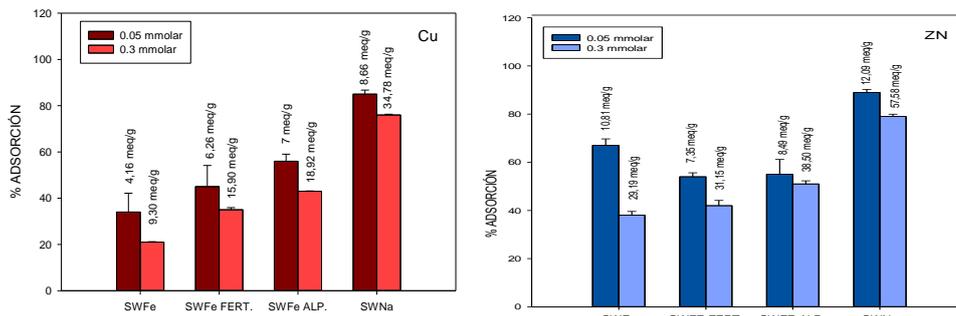


Figura 1: Porcentaje de adsorción (%) y concentración (meq/g) de Cu^{2+} y Zn^{2+} adsorbidos en las arcillas modificadas.

SWy-2 saturada en Na^+ fue más efectiva para la adsorción de Cu^{2+} y Zn^{2+} , que la arcilla modificada con Fe^{3+} , aproximadamente se compensó un 35% y 60% de la CIC para el Cu^{2+} y Zn^{2+} , respectivamente, debido a la facilidad de los cationes Na^+ para ser intercambiados en comparación al Fe^{3+} (Boyd. et al.). La incorporación de materia orgánica en la SWFeAlp originó un ligero aumento en la adsorción de los metales con respecto a la SWFe, especialmente para el caso del Cu^{2+} y para ambas concentraciones, siendo menor para la SwFeFer. Asimismo, se observó la influencia de la concentración inicial de metal, de tal forma que a mayor concentración (0.3 mM) la MOS procedente de alperujo incrementó la adsorción respecto a SWFe.

La asociación de las MOSs a la SWFe produjo una disminución de la capacidad de adsorción hacia ambos metales con respecto a SwNa, como consecuencia de su asociación parcial a los espacios interlaminares y al bloqueo de la superficie externa, existiendo una mayor pérdida de centros de adsorción que los nuevos aportados por la MOS. SWFeAlp mejoró la adsorción especialmente para el Cu^{2+} , que formará más fácilmente complejos con este tipo de MOS. SWFeFer no mejoró de forma significativa la adsorción de los metales Cu^{2+} y Zn^{2+} . Estos resultados pueden ser significativos en el comportamiento de estos adsorbentes como posibles materiales en rellenos de bajo coste para filtros.

Este trabajo ha sido financiado con los proyectos de la Junta de Andalucía (P11-AGR-7400) y RECUPERA 2020 (MCINN_CSIC). E. Durán agradece la concesión de la Beca Predoctoral FPI asociada (P11-AGR-7400). A Fertiomont y a Spuny Morón por el material suministrado.

Babel S., Kurniawam T.A. 2003. Low cost adsorbents for heavy metals uptaken from contaminated water: review. J. Hazard. Mat. B97,219-2243.

Barbier, F.; Duc, G.; Petit-Ramel, M.J.Coll. 2000. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. Colloid surface a. 166,153-159.

Boyd S. A., Jhonston C.T., Laird D. A., Teppen B. J., Li H. 2011 Comprehensive study of organic contaminant adsorption by clays: methodologies, mechanisms and environmental implications. Biophysico-Chemical Processes of Anthropogenic Organic Compounds in Environmental Systems. eds. B. Xing, N. Senesi, y P. Ming.

Hermosín M.C., Real M., Cornejo J., Cox L., Celis R., 2014. Ensayos preliminares para el empleo de arcillas como material filtrante de aguas contaminadas con pesticidas del olivar Macla nº18 ,70-72.