

## Estudio de sistemas montmorillonita orgánica, magnética y orgánica-magnética y su aplicación en la sorción de $\text{Co}^{2+}$

F. Barraqué<sup>a,b</sup>, M.L. Montes<sup>b,c</sup>, M.A. Fernández<sup>a,b</sup>, R.C. Mercader<sup>b,c</sup>, M.A. Taylor<sup>c,d</sup> y **R.M. Torres Sánchez<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> CETMIC CIC-CONICET La Plata, Argentina. rosats@cetmic.unlp.edu.ar

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

<sup>c</sup> Instituto de Física La Plata, CCT-CONICET

<sup>d</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata.

### Resumen

El cobalto puede ser liberado al ambiente desde varias fuentes y la remediación de matrices ambientales contaminadas con este elemento es crucial.

Está demostrado que la montmorillonita adsorbe metales pesados debido a su gran capacidad de intercambio catiónico (CEC) y área superficial. Además, la funcionalización de esta arcilla abre la perspectiva de mejorar la capacidad de adsorción inicial y la posibilidad de ampliar los métodos de recuperación del material.

En este trabajo se presenta el estudio de la adsorción de  $\text{Co}^{2+}$  en sistemas basados en montmorillonita proveniente de Rio Negro (Mt): Mt intercambiada con una amina cuaternaria (OMt), Mt modificada por el crecimiento de partículas magnéticas (MagMt) y un sistema mixto con los dos anteriores (OMagMt).

Los ensayos de adsorción de  $\text{Co}^{2+}$  se realizaron en condiciones batch con concentraciones iniciales de entre 10 y 100 mg/L. Las isothermas de adsorción fueron ajustadas mediante los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich.

Las muestras fueron caracterizadas por Potencial Zeta, Difracción de Rayos X, Espectroscopia Mössbauer y Magnetometría de Muestra Vibrante.

El adsorbente más efectivo en la remoción de  $\text{Co}^{2+}$  fue la MagMt, seguido por la OMagMt y la OMt. Los adsorbentes mostraron diferencias respecto de su carga superficial: OMt y MagMt presentaron carga positiva y negativa en todo el rango de pH, respectivamente, mientras que OMagMt presentó un comportamiento mixto. Los adsorbentes OMt y OMagMt presentaron un espaciado interlamilar mayor que aquellos sin amina cuaternaria. Los adsorbentes MagMt y OMagMt revelaron la presencia de magnetita y goetita. El material con mayor magnetización de saturación resultó ser OMagMt.

**Palabras claves:** Montmorillonita, adsorción, magnetización.

### Introducción

La montmorillonita presenta una estructura laminar y carga negativa estructural, la cual es compensada por cationes hidratados en la intercapa, que permiten la expansión de la misma. Eventualmente, los cationes interlaminares pueden ser reemplazados mediante intercambio catiónico por otros compuestos positivos como aminas cuaternarias de cadena larga, cuyos grupos  $\text{NH}_4^+$  interactúan con la carga negativa estructural de la arcilla<sup>1</sup>. Por un lado, la modificación de las arcillas a nivel interlamilar otorga un cambio en la hidrofiliidad de las mismas, lo que favorece su uso en diversas aplicaciones tecnológicas, como la remoción de contaminantes presentes en efluentes líquidos<sup>2,3</sup>. Por otra parte, una modificación de las

propiedades magnéticas de estas arcillas permite la obtención de materiales que combinan la capacidad de adsorción de contaminantes y la facilidad de ser removidos del medio acuoso por métodos magnéticos.

En este trabajo se muestran resultados de adsorción de  $\text{Co}^{2+}$  en tres materiales basados en montmorillonita natural (Mt): derivado orgánico (OMt), derivado magnético (MagMt) y un sistema combinado orgánico-magnético (OMagMt). Conjuntamente, se analizan las propiedades de los materiales utilizados mediante Potencial Zeta, Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Mössbauer y Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM).

## Materiales y métodos

### *Materiales*

La montmorillonita natural utilizada para las síntesis de los adsorbentes fue provista por Castiglioni Pes y Cía. y proviene de la provincia de Rio Negro. La fórmula estructural de la arcilla es  $[(\text{Si}_{3.89} \text{Al}_{0.11})(\text{Al}_{1.43} \text{Fe}_{0.26} \text{Mg}_{0.30})]\text{M}^{+}_{0.41}$  y posee un punto isoeléctrico a  $\text{pH} = 2,7$ , área superficial (determinada por adsorción de  $\text{N}_2$ ) de  $34,0 \text{ m}^2/\text{g}$  y una capacidad de intercambio catiónico (CIC) de  $0,825 \text{ mmol/g}$ <sup>4,5</sup>.

La OMt fue obtenida incorporando  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$  (HDTMA) al 100% de su CIC. Para ello se añadieron 30 g de Mt y 9,04 g de HDTMA a 2 L de agua. El sistema se mantuvo en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Luego las fases sólida y líquida fueron separadas mediante centrifugación a 15000 rpm durante 15 min y el sólido fue lavado 7 veces con agua destilada. El sólido resultante fue liofilizado y molido en mortero de ágata.

La MagMt fue sintetizada mediante el método de oxidación alcalina en presencia de nitratos<sup>6</sup>. Para ello 2,5 g de Mt fueron dispersados en 425 ml de agua destilada, donde se agregaron 25 ml de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,3 M). Después de 2 h de agitación se agregaron 25 ml de solución de  $\text{KNO}_3$  (0,49 M) y 25 ml de solución de  $\text{KOH}$  (1,25 M). Luego se calentó la mezcla a  $90^\circ\text{C}$  hasta que la suspensión se tornó negra, lo que indicó la formación de magnetita<sup>7</sup>. Finalmente, el sólido fue lavado 3 veces con agua destilada, liofilizado y molido en mortero de ágata.

La OMagMt fue preparada siguiendo el procedimiento anterior, pero utilizando como material de partida la arcilla intercambiada al 100% de su capacidad de intercambio con HDTMA (OMt).

### *Caracterización de materiales*

El potencial electrocinético de los materiales fue determinado usando un equipo Brookhaven 90Plus/Bi-MAS, utilizando una solución de  $\text{KCl}$   $10^{-3} \text{ M}$  como electrolito soporte y agitación constante. Para generar la curva de potencial Zeta vs pH se mantuvo una relación  $\text{S/L} = 1 \text{ g/L}$  y el pH de las suspensiones fue ajustado usando gotas de soluciones concentradas de  $\text{HCl}$  ó  $\text{KOH}$ .

Los difractogramas fueron obtenidos usando un difractómetro Philips PW 1710, sobre muestras orientadas mantenidas a humedad relativa constante de 47 % durante 48 h, en el rango de  $3^\circ < 2\theta < 10^\circ$  con radiación  $\text{CuK}\alpha$ , 40 kV y 30 mA; con un tiempo de conteo de 10 s/paso y un tamaño de paso de  $0,02^\circ 2\theta$ .

La magnetización de saturación de los materiales fue determinada del ciclo de histéresis, medido con un espectrómetro LakeShore 7404, usando un campo magnético externo de entre -1,9 T y 1,9 T, luego de sustraer la correspondiente

componente paramagnética. Las muestras fueron soportadas en un portamuestra diamagnético con respuesta magnética despreciable.

Los espectros Mössbauer fueron obtenidos a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro convencional de aceleración constante con geometría de transmisión, fuente de  $^{57}\text{Co/Rh}$  (actividad nominal 5 mCi) y detector multicanal de 512 canales. La calibración en velocidad fue realizada a partir de la medición del espectro de una muestra delgada de  $\alpha\text{-Fe}$  y todos los parámetros hiperfinos están referidos a este patrón. Los espectros fueron ajustados utilizando distribuciones de los parámetros hiperfinos.

### Ensayos de adsorción

Los ensayos de adsorción fueron realizados en condiciones batch (8 ml) utilizando una relación sólido/líquido = 1 g/L, pH = 6,5, temperatura = 25°C y un tiempo de contacto de 24 h, variando la concentración inicial de  $\text{Co}^{2+}$  en solución entre 10 y 100 mg/L. La sal utilizada para la preparación de las soluciones fue  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de grado analítico, provista por Laboratorios Biopack. Una vez finalizado el ensayo de adsorción las fases sólida y líquida fueron separadas. Para aislar el sólido de OMT se utilizó la centrifugación (8000 rpm por 15 min), mientras que para los materiales magnéticos se empleó un imán de neodimio.

La concentración de  $\text{Co}^{2+}$  en el sobrenadante se determinó mediante técnica colorimétrica ( $\lambda = 620 \text{ nm}$ )<sup>8</sup>. Los sólidos resultantes fueron secados a 80°C y almacenados para su posterior caracterización.

### Resultados y discusión

En la figura 1a se observan las curvas de Potencial Zeta vs pH para los tres materiales adsorbentes. Las líneas sólidas son incluidas para indicar la tendencia en el comportamiento. Las muestras MagMt y OMT mostraron un comportamiento independiente del pH en el rango analizado. La MagMt mantuvo su carga superficial en un valor de alrededor de -30 mV, similar al de la Mt<sup>5</sup>, mientras que para la OMT el rango fue de 30 – 50 mV. La carga superficial positiva de OMT fue asignada al componente orgánico intercambiado<sup>5</sup>. Por otro lado, la OMagMt presentó variación de carga eléctrica con el pH con un punto isoeléctrico a pH = 6,5, siendo positiva a pH ácidos (probablemente generado por la presencia del compuesto orgánico) y negativa a pH básicos, cercana a la de la MagMt.

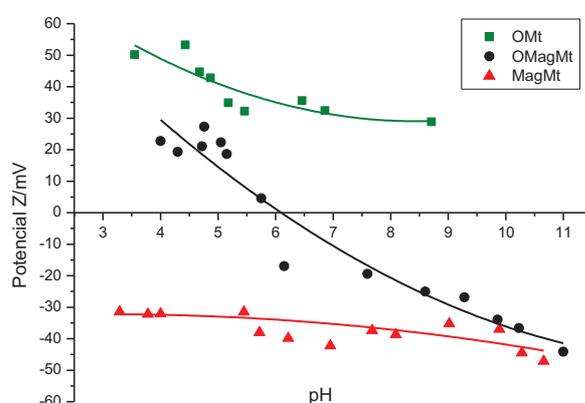


Figura 1a. Curvas de Potencial Zeta vs pH de los adsorbentes.

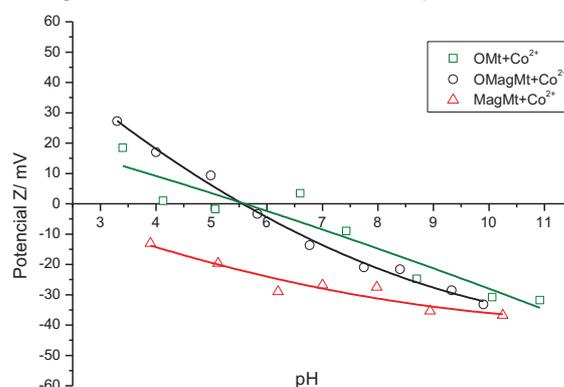


Figura 1b. Curvas de Potencial Zeta vs pH de los materiales luego de la adsorción de  $\text{Co}^{2+}$

La muestra OMagMt no evidenció diferencias significativas en sus cargas eléctricas antes y después de la adsorción de  $\text{Co}^{2+}$ . La carga superficial de la OMt luego de la adsorción del metal se volvió menos positiva, disminuyendo aproximadamente 32 mV, mientras que la carga superficial de la MagMt resultó ser menos negativa, disminuyendo en 11 mV (figura 1b).

Los difractogramas parciales normalizados (zona pico de reflexión del plano d001) de los adsorbentes intercambiados con el compuesto orgánico (OMt y OMagMt) muestran un corrimiento respecto al de Mt de 0,69 y 0,67 nm, respectivamente, evidenciando un ensanchamiento del espaciado interlamilar, mientras que para la MagMt no se observó variación en el valor de la posición del pico aunque sí se observó una pérdida de cristalinidad, (figura 2).

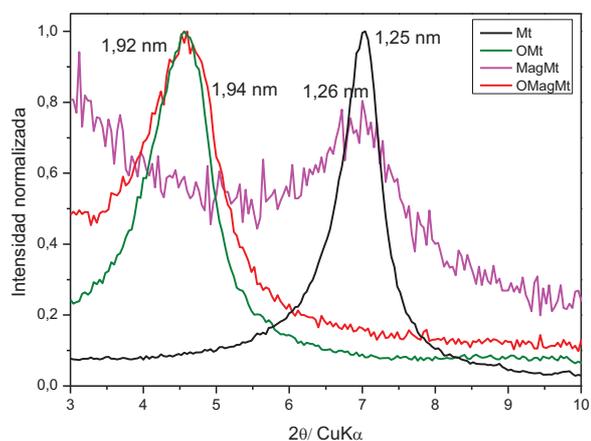
Luego de la adsorción de  $\text{Co}^{2+}$  la MagMt mostró una expansión de la intercapa de 0,19 nm, mientras que no se observaron cambios apreciables en el espaciado interlamilar de las muestras OMt y OMagMt (figura no mostrada).

Los ciclos de histéresis de los adsorbentes son presentados en la figura 3. Las magnetizaciones de saturación de los materiales resultaron  $8,48 \pm 0,02 \text{ Am}^2/\text{Kg}$ ,  $12,71 \pm 0,02 \text{ Am}^2/\text{Kg}$  y  $2,63 \text{E}^{-3} \pm 0,03 \text{E}^{-3} \text{ Am}^2/\text{Kg}$  para MagMt, OMagMt y OMt respectivamente.

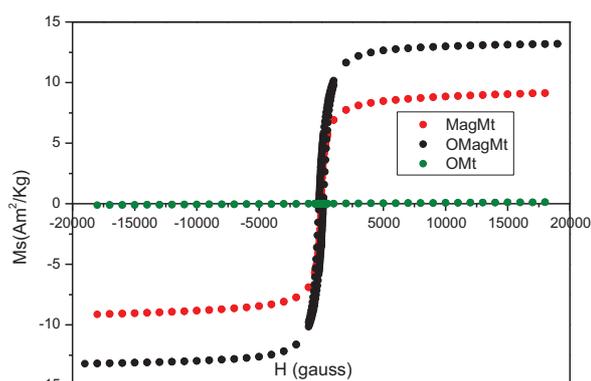
Los resultados de espectroscopia Mössbauer indicaron la presencia de sitios paramagnéticos, atribuibles a las fases esperadas para la Mt. Para las muestras MagMt y OMagMt se observó también la presencia de 3 sitios magnéticos (Tabla 1), dos asignados a Magnetita (sitios 1 y 2) y uno a la Goethita (sitio 3).

**Tabla 1.** Parámetros hiperfinos para las fases magnéticas identificadas mediante espectroscopia Mössbauer.  $\delta$  (mm/s) y H (T) se refieren al corrimiento isomérico y campo magnético hiperfino. Fr representa la fracción relativa de cada sitio.

| Muestra | Magnetita |      |      |          |      |      | Goethita |            |      |     |
|---------|-----------|------|------|----------|------|------|----------|------------|------|-----|
|         | Sitio 1   |      |      | Sitio 2  |      |      | Sitio 3  |            |      |     |
|         | $\delta$  | H    | Fr   | $\delta$ | H    | Fr   | $\delta$ | $\epsilon$ | H    | Fr  |
| OMagMt  | 0,28      | 48,3 | 27±2 | 0,60     | 45,5 | 38±3 | 0,65     | 0,07       | 39,9 | 9±3 |
| MagMt   | 0,43      | 44,6 | 31±6 | 0,32     | 47,9 | 31±5 | 0,43     | 0,03       | 38,7 | 5±2 |



**Figura 2.** Difractogramas de materiales adsorbentes y Mt.



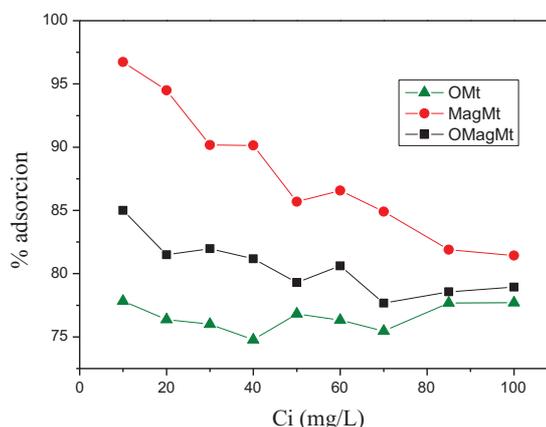
**Figura 3.** Ciclos de Histéresis de los tres materiales.

Las isotermas de adsorción fueron ajustadas con los modelos matemáticos de Freundlich y Langmuir. Con este último no se obtuvo un buen ajuste para ninguno de los tres materiales, mientras que el modelo de Freundlich si pudo ajustar satisfactoriamente los datos experimentales ( $R^2 > 0.97$ ). Los valores de los parámetros de la constante de afinidad ( $K_f$ ) y el coeficiente de heterogeneidad ( $n$ ), junto con el valor de  $R^2$  obtenido en cada ajuste se muestran en la Tabla 2. Como puede verse, el adsorbente con mayor valor de  $K_f$  (mayor afinidad por el  $Co^{2+}$ ) fue la MagMt, seguido de la OMagMt. Por su parte, el adsorbente con mayor grado de heterogeneidad (mayor  $n$ ) resultó ser la MagMt.

**Tabla 2.** Parámetros obtenidos del ajuste de las isotermas de adsorción mediante el modelo de Freundlich.

| Muestra | $K_f$         | $n$             | $R^2$ |
|---------|---------------|-----------------|-------|
| OMt     | $1,9 \pm 0,5$ | $0,83 \pm 0,07$ | 0,98  |
| OMagMt  | $2,6 \pm 0,5$ | $0,93 \pm 0,06$ | 0,98  |
| MagMt   | $6 \pm 1$     | $1,2 \pm 0,1$   | 0,97  |

La figura 4 muestra los porcentajes de adsorción en función de la concentración inicial de  $Co^{2+}$ . El mayor porcentaje de adsorción fue obtenido para la MagMt, en todo el intervalo de concentración analizado, seguido por la OMagMt y finalmente la OMt.



**Figura 4.** Porcentaje de  $Co^{2+}$  adsorbido vs Concentración inicial de  $Co^{2+}$ .

## Conclusiones

Se realizó la síntesis de materiales basados en montmorillonita natural proveniente de Rio Negro, Argentina: un derivado orgánico (OMt), uno magnético (MagMt) y uno mixto orgánico-magnético (OMagMt). Los adsorbentes presentaron comportamientos electroforéticos distintos, asignados a sus funcionalizaciones. Las muestras intercambiadas con el compuesto orgánico mostraron el ensanchamiento del espacio interlamilar, no pudiéndose identificar si la magnetita/goetita se encuentran en el espacio interlamilar o en la superficie del material.

El aumento de la magnetización de OMagMt respecto de MagMt indicó que la presencia del compuesto orgánico en el espacio interlamilar de la arcilla produjo un efecto beneficioso respecto de la magnetización de saturación, lo que permitiría una mayor facilidad para la posterior separación del material adsorbente.

La adsorción de  $Co^{2+}$  se evidenció en sitios de la intercapa para la muestra MagMt, mientras que los sitios superficiales fueron utilizados en las tres muestras evaluadas (DRX y Potencial Zeta).

Si bien la muestra MagMt mostró ser el material con mejor capacidad de adsorción y afinidad, la muestra OMtMag, presentó mayor magnetización de

saturación, además de una capacidad de adsorción considerable. Por este motivo, este adsorbente podría utilizarse con mayor éxito en una potencial aplicación tecnológica donde se busque realizar una separación de fases mediante métodos magnéticos.

## **Agradecimientos**

Facundo Barraqué y el resto de los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por la financiación recibida.

## **Referencias**

1. Lagaly, G; Ogawa, M; Dékány, I. Clay Mineral-Organic Interaction. Handbook of Clay Science. 2<sup>nd</sup> edition. 2013. 454-458.
2. Flores F.M, Undabeytia T, Morillo E, Torres Sánchez R.M. Technological applications of organo-montmorillonites in the removal of pyrimethanil from water: adsorption/desorption and flocculation studies. Environ Sci Pollut Res. En prensa. DOI 10.1007/s11356-017-9016-3.
3. Jordan J.W. Alteration of the properties of bentonite by reaction with amines. International Geological Congress, London (1948).
4. Magnoli, A. P.; Tallone, L.; Rosa, C. A. R.; Dalcerro, A. M.; Chiacchiera, S. M.; Torres Sanchez, R. M. Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin. Appl. Clay Sci. 40 (2008) 63–71.
5. 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. Ind. Eng. Chem Res. 54 (2015) 1529-1538.
6. Bartonkova H., Mashlan M., Medrik I., Jancik D., Zboril R. XVIIIth Slovak Spectroscopic Conference Spišská Nová Ves. (2006).
7. Schwertmann U, Cornell R.M. Iron Oxides in the Laboratory Preparation and Characterization. 1<sup>st</sup> edition. (2000). 135-136.
8. Sandell E.B. Chemical analysis, Volumen III, Colorimetric determination of Trace of Metals. Univ. California. (1944).