

Sorción de Co^{2+} en MMT, org-MMT y bio-MMT

Cobalt sorption on MMT, org-MMT y bio-MMT

M.L. Montes^a, M. Fernández^b, M. Olivelli^c, M.A. Taylor^d y R.M. Torres Sánchez^b

^a *Instituto de Física La Plata- Departamento de Física de La Plata, UNLP.*

^b *Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CIC-CCT- La Plata.*

^c *Inst. de Inv. e Ing. Ambiental, UNSAM, Bs. As.*

^d *Instituto de Física La Plata. Facultad de Ingeniería, UNLP, La Plata, Argentina.*

lmontes@fisica.unlp.edu.ar

Resumen

La reactivación del plan nuclear argentino pone de manifiesto la importancia de contar con métodos de remediación de efluentes contaminados con metales proveniente de la industria nuclear, como el Cs, Sr y Co. Si bien el cobalto es un metal esencial para humanos, animales y plantas, su toxicidad a altas concentraciones hace imprescindible que deba ser removido de efluentes contaminados. Dentro de las tecnologías más utilizadas para la remoción de metales en efluentes líquidos se encuentra la sorción, ya que es simple de implementar y presenta la posibilidad de utilizar materiales económicos, como los minerales arcillosos. Argentina posee yacimientos de montmorillonita (MMT) de muy alta pureza y de bajo costo en Rio Negro, Neuquén y La Pampa. Su capacidad de modificación como organo y/o bio (fungi)-montmorillonitas, amplía su utilización en diferentes aplicaciones tecnológicas generando además un valor agregado importante, lo cual contribuye al desarrollo industrial del país. En este trabajo se presentan estudios de sorción de Co^{2+} en MMT natural y modificada con una amina cuaternaria (MMT_{org}) y con dos tipos de hongos (MMT_{Ac} y MMT_{Ap}), utilizando una MMT proveniente de Rio Negro, Argentina. Los experimentos de sorción fueron realizados en condiciones batch en un intervalo de concentración de Co^{2+} de 10 a 100 ppm, a pH = 6 y relación sólido/líquido de 1%. Los sólidos resultantes de los ensayos de sorción se caracterizaron por determinación de cargas eléctricas superficiales (potencial Zeta) y espaciado interlamilar (difracción de rayos X). En general, el porcentaje de sorción de Co disminuyó con el aumento de la concentración inicial del metal. El mayor porcentaje lo presentó la MMT_{Ac}, para las concentraciones de Co más bajas, mientras que la MMT_{org} mostró mayor sorción para las concentraciones medias y altas. Los estudios de difracción de rayos X y potencial Zeta mostraron que parte del Co es incorporado en la intercapa de las arcillas y parte en la superficie de las mismas. Este resultado fue corroborado por el mejor ajuste de los datos experimentales con las isothermas de sorción, mediante el modelo para sitios heterogéneos de Freundlich. La comparación de los parámetros obtenidos por el ajuste de las isothermas, con los publicados para otras MMT indicó que la MMT Argentina, y sus productos, presentan buena capacidad de sorción de Co, entre 99 y 80 % (según la concentración inicial de Co).

Palabras clave: Cobalto, sorción, MMT, nano-MMTs

Introducción

En Argentina se desarrolla una gran variedad de actividades que involucran el uso de material radioactivo. Dentro del uso en energía nuclear, Argentina cuenta con tres centrales nucleares en funcionamiento (considerando la reciente puesta en marcha

de Atucha II) y actualmente se está construyendo el reactor CAREM (primera central nuclear de potencia íntegramente diseñada y construida en Argentina). Además el país cuenta con reactores de investigación y generadores de radionucleidos para usos en industria y medicina¹.

En los residuos radioactivos líquidos de media y alta actividad se pueden identificar radionucleidos como el ¹³⁷Cs y el ⁶⁰Co. Este último, radionucleido emisor de partículas β^- y rayos γ con vida media de 5,3 años, es un importante producto de activación generado en reactores y además puede estar presente en efluentes de aguas residuales². Los efectos sobre la salud a través de la incorporación de Co en humanos, indican desde diarrea hasta defectos en huesos a los que pueden sumarse, en caso de tratarse de ⁶⁰Co, daños por irradiación como pérdida de pelo, vómitos e incluso la muerte³. Esto evidencia la necesidad de contar con métodos de remediación de efluentes contaminados con este metal.

En este trabajo se presentan estudios de sorción de Co^{2+} en montmorillonita natural (MMT), MMT modificada por la incorporación de amina cuaternaria (MMT_{org}) y dos MMT modificadas por la incorporación de biomasa fúngica (Bio-MMT): *Acremonium sp.* (MMT_{Ac}) y *Aphanocladium sp.* (MMT_{Ap}). Además las muestras con Co se caracterizaron por Difracción de rayos X y potencial Zeta, para determinar los sitios de interacción con los adsorbentes. Se realiza también la comparación de la capacidad de sorción de las muestras estudiadas con datos publicados para otras MMT, de manera de plantear un aumento de valor agregado para la utilización de la arcilla nacional.

Materiales y métodos

Se utilizó una montmorillonita (MMT) de Río Negro, Argentina caracterizada en trabajos previos, con superficie específica (S_{N_2}) de 34 m²/g y 0,82 meq/g de Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC)⁴. La MMT_{org} fue preparada incorporando amina cuaternaria (Bromuro de hexadeciltrimetilamonio) a la MMT, al 25% de su capacidad de intercambio catiónico. La incorporación de la amina se realizó en suspensión acuosa (2 L de agua destilada, 1,5 g de amina y 20 gr de MMT), la cual se mantuvo en agitación durante 9 h a 60°C. El líquido y el sobrenadante se separaron por centrifugación, el sólido fue lavado hasta eliminar el exceso de la amina cuaternaria⁵ y a continuación se secó a 60°C por 24 h. Para la obtención de las Bio-MMT (incorporación de hongos *Aphanocladium sp.* o *Acremonium sp.*), las biomasas fueron crecidas axenicamente durante 5 días en un medio de cultivo P5 (1,28 g/L K₂HPO₄; 3 g/L (NH₄)₂SO₄; 0,25 g/L MgSO₄.7H₂O; 10 g/L de glucosa; 0,1 g/L tiamina; solución de cationes-aniones 1% (V/V)) conteniendo 5% (peso/V) de MMT y la misma concentración inicial de inoculante, para el desarrollo del hongo (pH 5,5, 25 °C). Las Bio-MMT se recuperaron por centrifugación (20 min, 2200 g, 4°C), se lavaron con agua destilada y se secaron a temperatura ambiente⁶.

El CoCl₂.6H₂O (99 %), sal soluble en agua, fue provisto por MERCK (PM= 237,93 g/mol).

Sorción de Co

Los ensayos de sorción se realizaron en condiciones batch (V= 25 mL) variando el sorbente, tiempo de contacto y concentración inicial de Co (C_i). La relación sólido/líquido utilizada fue de 1% y el pH= 6, que es el obtenido en la suspensión y permite tener la especie Co^{2+} , como especie mayoritaria en solución³.

Se preparó una solución madre de 100 ppm de Co^{2+} diluyendo 0,404 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada, utilizando alícuotas de esta solución para alcanzar la concentración inicial (C_i) de Co deseada. Luego se agregó el material sorbente y se mantuvo agitación constante durante el tiempo de contacto especificado. Finalmente el sobrenadante y el sólido fueron separados (centrifugación, 15 min a 15000 rpm.) para su posterior análisis.

El material sólido resultante de la sorción fue secado a 80°C y almacenado en desecador hasta su utilización para los análisis correspondientes. El sobrenadante se utilizó para determinar el % de Co sorbido en cada material. La concentración de Co en solución luego de cada ensayo fue determinado mediante un espectrofotómetro UV-visible Hewlett-Packard 8453 ($\lambda = 620 \text{ nm}^6$). El porcentaje de sorción se determinó según:

$$\text{sor}\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

donde C_f es la concentración de Co^{2+} después de los experimentos de sorción.

El efecto del tiempo de contacto sobre el porcentaje de sorción fue analizado utilizando una $C_i = 30 \text{ ppm}$, siendo los tiempos utilizados de 15, 75, 205 y 1440 min. Por su parte, el efecto de la C_i fue evaluado utilizando distintas C_i de Co: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 85 y 100 ppm (por razones de operatividad se utilizó un tiempo de equilibrio de 24 h).

Caracterización de los sorbentes

Los difractogramas parciales de las muestras semiorientadas, para determinar el pico de reflexión $d001$, fueron obtenidos con un equipo Philips 3020, operado a 35 mA y 40 kV con radiación $\text{Cu K}\alpha$, en el rango de 2° a 10° (2 theta) con 10 s/paso. La movilidad electrocinética de las muestras (transformada a potencial Zeta automáticamente por el equipo, mediante la ecuación de Smoluchowski) se determinó mediante un equipo Brookhaven 90Plus/Bi-MA. Para las determinaciones se utilizaron 40 mg de muestra dispersados en solución de $\text{KCl } 10^{-3} \text{ M}$, como electrolito soporte.

Resultados y discusión

Ensayos de sorción

El equilibrio de sorción se alcanzó luego de 3 h de contacto entre el sorbente y el Co, para los 4 sorbentes utilizados (Fig. no mostrada). Este tiempo es intermedio al indicado para adsorción de Co a pH 6, en MMT de referencia (Wyoming, USA, CEC: 0,76 meq/g, $S_{N2} = 32 \text{ m}^2/\text{g}$) de 90 min⁸ y en Ca-MMT de Turquía (CEC=0,52 meq/g, $S_{N2} = 33 \text{ m}^2/\text{g}$; de 30 min⁹; similar al indicado para MMT naturales de Marruecos¹⁰ ($S_{N2} = 60 \text{ m}^2/\text{g}$) e inferior a las 24 h utilizadas para MMT de Turquía³ (CEC=0,45 meq/g, $S_{N2} = 117,4 \text{ m}^2/\text{g}$). Pudiendo asignarse el tiempo de equilibrio tan alto, para esta última muestra a la importante diferencia del valor de superficie específica, con las anteriores.

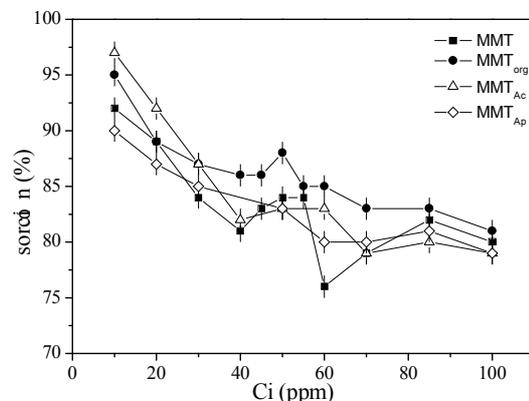


Figura 1: % de sorción en los 4 sistemas arcillosos en función de la concentración inicial de Co.

El proceso de sorción en las muestras en estudio resultó ser dependiente de la C_i (Figura 1). En general se observó una disminución del % de sorción con el aumento de C_i (10 a 50 ppm). Este mismo comportamiento coincide con lo observado para las montmorillonitas de Turquía³ y activadas¹¹, al igual que la constancia del % de sorción para C_i mayores a 60 ppm. La disminución del % de sorción con el aumento de la C_i de C_0 fue asignado por Manohar³ al hecho de que algunos de los sitios superficiales permanecen insaturados durante el proceso de sorción.

El % de sorción obtenido para los distintos sorbentes estudiados varió entre ellos, siendo la MMT_{Ac} la que presentó el mayor % de sorción de Co a C_i más bajas (hasta 20 ppm), mientras que la MMT_{org} mostró el mayor % de sorción para las concentraciones medias y altas (desde 30 a 100 ppm). Comparando con otros sorbentes se puede mencionar que el % de sorción por parte de la arcilla argentina y sus productos presentan mayores porcentajes de sorción de Co que el indicado para una MMT China (50%; 20 ppm pH de 2 a 6 y S/L=1,6g/L)¹² y una mezcla de arcillas de Pakistán (75%; 30 ppm, pH=7, S/L=1%)¹³.

Las isothermas de adsorción obtenidas a partir de los datos experimentales fueron ajustadas con los modelos de Freundlich y Langmuir. El resultado de los ajustes es presentado en la Tabla 1. Considerando los valores de R^2 y Δg (desviación estándar normalizada entre los valores experimentales y predichos por el modelo) puede decirse que el modelo matemático que mejor ajusta los datos experimentales es el de Freundlich (menor Δg y mayor R^2), indicando que los sitios de sorción son heterogéneos, coincidiendo con lo obtenido para las MMT de Turquía⁹. El mayor valor de K_F y menor de $1/n$ se obtuvieron para la MMT_{org} , indicando su mayor capacidad de sorción y sitios más heterogéneos.

Tabla 1: Parámetros obtenidos luego del ajuste de las isothermas de adsorción (pH=6, $T_c=24$ h, S/L=1 %) con los modelos de Freundlich y Langmuir. Δg representa la desviación estándar normalizada entre los valores experimentales y predichos por los modelos utilizados.

M	Freundlich				Langmuir			
	K_F (mg/g)	$1/n$	R^2	Δg %	Q_0 (mg/g)	b mg^{-1}	R^2	Δg %
MMT	6±2	0,80±0,20	0,959	42,3	Sin ajuste posible			-
MMT_{org}	12±1	0,63±0,04	0,988	23,6	145±21	0,06±0,01	0,977	42,6
MMT_{Ac}	10±1	0,67±0,05	0,979	20,6	167±39	0,04±0,01	0,962	30,5
MMT_{Ap}	8,1±0,7	0,75±0,20	0,993	4,6	205±45	0,029±0,009	0,985	14,6

Caracterización de los sólidos

La Tabla 2 presenta los datos de potencial Zeta (pH=6) obtenidos para las muestras sin y con Co, con C_i de 10, 50 y 100 ppm. Los valores de potencial Zeta de las muestras con Co son menos negativos que los valores de referencia ($C_i=0$). Esto indica que parte del Co está siendo sorbido sobre la superficie de los sistemas arcillosos, neutralizando su carga negativa superficial.

Los difractogramas obtenidos para los sistemas antes y después de los ensayos de sorción de Co evidencian un corrimiento del pico de reflexión d001 hacia ángulos menores, indicando que parte del Co es incorporado en la intercapa de las MMTs utilizadas. La variación en la posición del pico d001 en la MMT antes y después de sorber Co (de 127 a 155 nm) es mayor que el radio iónico del Co^{+2} (7,4 nm)¹⁴, por lo cual podría inferirse que el Co que estaría ingresando a la intercapa es hidratado.

Por su parte, la variación en la posición del pico d001 en la MMT_{org} (de 143 a 152 nm) está en acuerdo con el radio iónico del Co²⁺.

Tabla 2: Potencial Zeta (mV) antes y después de sorber Co.

Muestra	C _i (ppm)			
	0	10	50	100
MMT	-31,0±0,06	-24,0±0,3	-23,2±0,3	-22,52±0,3
MMT _{org}	-30,9±0,5	-26,06±0,4	-24,3±0,3	-24,0±0,4
MMT _{Ac}	-24,6±0,8	-22,6±0,5	-21,2±0,4	-18,5±0,5
MMT _{Ap}	-26,5±0,9	-21,0±0,5	-20,6±0,8	-19,5±0,7

El hecho de que el Co sea sorbido tanto en la superficie como en la intercapa de las arcillas confirma la heterogeneidad de los sitios de sorción y el mejor ajuste con el modelo de Freundlich.

Conclusiones

Se estudió la capacidad de una montmorillonita argentina y sus productos de intercambio con surfactante (MMT_{org}) y modificada con hongos ambientales (MMT_{Ap} y MMT_{Ac}) para remover Co²⁺ en solución.

Los resultados mostraron que el proceso de sorción es relativamente rápido (3 h) y que es dependiente de la C_i de Co en solución. En general, cuanto mayor es la concentración del metal, menor es el porcentaje de remoción por parte de los sistemas en estudio, evidenciando la limitación de los sitios de sorción.

Las isotermas de adsorción fueron ajustadas con los modelos de Freundlich y Langmuir. El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue el de Freundlich, indicando que los sitios de sorción de Co en los sistemas utilizados son heterogéneos. Esto es compatible con los resultados obtenidos de potencial zeta y difracción de rayos X antes y después de los ensayos de sorción, donde la carga superficial negativa disminuyó (incorporación de Co en la superficie de las MMTs) y el aumento del espaciado d001 (incorporación de Co en la intercapa de las MMTs).

Si bien la comparación de los porcentajes de sorción es difícil de realizar debido a la gran diversidad de parámetros involucrados en los experimentos (tipo de MMTs, relación sólido/líquido, pH, entre otras) se puede concluir que las MMTs argentinas presentan una muy buena capacidad de remoción de Co (variando entre 99 y 80% dependiendo de la C_i). En particular la MMT_{org} fue la que presentó mayor remoción de dicho metal. Si bien los datos de actividad de Co en los efluentes provenientes de las Centrales Nucleares Argentinas no se encuentran disponibles, es conocido que los niveles de Co en este tipo de efluentes son relativamente bajos y por lo tanto se espera que los adsorbentes estudiados puedan ser utilizados para el tratamiento de dichos efluentes. Para Córdoba, este hecho podría analizarse considerando los niveles de Co acumulados en Río Tercero, cuerpo de agua donde se vierten los efluentes de la Central Nuclear Embalse, y entonces confirmar el potencial de remediación del río mediante el uso de los sistemas adsorbentes estudiados.

Agradecimientos

Se agradece la financiación de FONARSEC FS Nano-008/2010 y a la facultad de Ciencias Exactas, UNLP, por la financiación otorgada via proyectos de incentivo (X 625 e 1191) y de jóvenes investigadores. M.O. y M.L.M agradecen al CONICET por la beca posdoctoral.

Referencias

- 1- CNEA. <http://www.cnea.gov.ar> (2015).
- 2- El-Sofany E.A., Zaki A.A., Mekhamer H. S. *Kinetics and thermodynamics studies for the removal of Co²⁺ and Cs⁺ from aqueous solution by sand and clay soils*. *Radiochim. Acta* (2009), 97, 23-32.
- 3- Manohar D., Noeline B., Anirudhan T. Ads. Performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of Co(II) from aq. phase. *Appl. Clay Sci.* (2006), 31, 194-206.
- 4- Gamba M., Flores F. M., Madejová J., Torres Sánchez R.M. *Comparison of Imazalil Removal onto Montmorillonite and Nanomontmorillonite and Adsorption Surface Sites Involved: Na Approach for Agricultural Wastewater Treatment*. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2015), 54, 1529–1538.
- 5- Bianchi A.E., Fernández M., Pantanetti M., Viña R., Torriani I., Torres Sánchez R.M., Punte G. *ODTMA and HDTMA Organomontmorillonites characterization: new insight by WAXS, SAXS and surface charge*. *Appl. Clay Sci.* (2013), 83–84, 280–285.
- 6- Olivelli M.S., Curutchet G.A., Torres Sánchez R.M. *Uranium Uptake by Montmorillonite-Biomass Complexes*. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2013), 52, 2273-2279.
- 7- Sandell E.B. *Chemical analysis*, Volumen III, *Colorimetric determination of Trace of Metals*. Univ. California (1944).
- 8- Egozy, Y. *Adsorption of cadmium and cobalt on montmorillonite as a function of solution composition*. *Clays and Clay Minerals*, (1980), 28, 4, 311-318.
- 9- Kubilay S., Gürkan R., Savran A., Sahan T. *Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite*. *Adsorption* (2007) 13, 41–51.
- 10- Ghomri, F., Lahsini, A., Laajeb, A., Addaou, A. *The removal of heavy metal ions (copper, zinc, nickel and cobalt) by natural bentonite*. *Larhyss Journal*, (2013), 12, 37-54.
- 11- Al-Shahrani S.S. *Treatment of wastewater contaminated with cobalt using Saudi activated bentonite*. *Alexandria Engineering Journal* (2014), 53, 205-211.
- 12- Chen, L., Lu, S. *Sorption and desorption of radiocobalt on montmorillonite—Effects of pH, ionic strength and fulvic acid*. *Applied Radiation and Isotopes* (2008), 66, 288–294.
- 13- Khan S.A. *Sorption of the long-lived radionuclides cesium-134, strontium-85 and cobalt-60 on bentonite*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2003), 258, 1, 3-6.
- 14- Persson I. *Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures?*. *Pure Appl. Chem.* (2010), 82, 10, 1901–1917.