

# EXFOLIACIÓN TERMOÁCIDA DE BENTONITAS PARA SU USO COMO ADSORBENTES FUNCIONALIZADOS CON FIERRO

García Arteaga Mitzi Fernanda<sup>1</sup> & Jacobo Azuara Araceli<sup>2</sup>

1 [Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero] | Dirección de correo electrónico: [mitzi.fga@hotmail.com]

2 [Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad De Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [aazuara@ugto.mx]

## Resumen

Las arcillas se componen estructuralmente por tetraedros de silicio y octaedros de aluminio, los cuales están unidos por oxígenos. Tanto en los tetraedros como en los octaedros se pueden presentar sustituciones isomórficas, tales como: silicio por aluminio o aluminio por magnesio o hierro, respectivamente. Las arcillas naturales han demostrado ser una alternativa para ser utilizadas en la remoción de metales pesados en solución acuosa. Las modificaciones ácida y térmica son métodos destructivos que generan importantes cambios en sus características fisicoquímicas, principalmente en su capacidad de intercambio catiónico y propiedades de textura. La bentonita se exfolia por medio de una modificación termoácida para su uso como adsorbentes funcionalizados con hierro. Se utilizan técnicas de caracterización como fisisorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de infrarrojo (FT-IR). La exfoliación por medio de la modificación termoácida se logró mostrando una mejor purificación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sobre todo en la bentonita natural.

## Abstract

The clays are structurally composed of silicon tetrahedrons and aluminum octahedrons, which are linked by oxygens. Isomorphous substitutions, such as: silicon for aluminum or aluminum for magnesium or iron, respectively. Natural clays have proven to be an alternative to be used in the removal of heavy metals in aqueous solution. Acid and thermal modifications are destructive methods that generate important changes in their physicochemical characteristics, mainly in their capacity of cation exchange and texture properties. The bentonite is exfoliated by means of a thermoacid modification for use as iron-functionalized adsorbents. Characterization techniques are used such as nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FT-IR). The exfoliation by means of the thermoacid modification was achieved by showing a better purification with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, especially in the natural bentonite.

## Palabras Clave

Arcilla; modificación termoácida; técnicas de caracterización; propiedades fisicoquímicas.

## INTRODUCCIÓN

Las arcillas se componen estructuralmente por tetraedros de silicio y octaedros de aluminio, los cuales están unidos por oxígenos. Tanto en los tetraedros como en los octaedros se pueden presentar sustituciones isomórficas, tales como: silicio por aluminio o aluminio por magnesio o hierro, respectivamente. Estas sustituciones isomórficas generan una deficiencia de carga, la cual es balanceada por cationes como sodio, calcio, magnesio y potasio; estos cationes se localizan en el espacio interlaminar de las arcillas, por lo que se denominan cationes interlaminares. La presencia de estos cationes permite que las arcillas presenten capacidad de intercambiar cationes. Las arcillas naturales han demostrado ser una alternativa para ser utilizadas en la remoción de metales pesados en solución acuosa. [1] Hoy por hoy, la modificación de arcillas representa una alternativa novedosa y de bajo costo para incrementar la capacidad de las arcillas para eliminar compuestos tóxicos orgánicos e inorgánicos. La modificación se utiliza para eliminar impurezas, mejorar el nivel de acidez y modificar la naturaleza de la superficie. [1] Las modificaciones ácida y térmica son métodos destructivos que alteran la estructura cristalina de las arcillas y pueden transformarlas en materiales amorfos. Estas modificaciones generan importantes cambios en sus características fisicoquímicas, principalmente en su capacidad de intercambio catiónico y propiedades de textura. [1] La modificación ácida, implica el contactar la arcilla natural con un ácido inorgánico, donde se logran importantes cambios en la acidez de ésta. En la modificación térmica, la arcilla se somete a temperaturas donde ésta pierde los diferentes tipos de humedad presentes en su estructura, alterando sus propiedades de textura y cristalinidad, principalmente. [1]

El objetivo de esta investigación es exfoliar la bentonita por medio de una modificación termoácida para su uso como adsorbentes funcionalizados con hierro. También identificar las mejoras en las propiedades fisicoquímicas de textura y estructura cristalina de los materiales resultantes

## MATERIALES Y MÉTODOS

**Materiales.** Bentonita natural (BN) del estado de Guanajuato, Mex. y bentonita pura (BP) proporcionada por SIGMA. Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrado proporcionados por J. T. Baker, los cuales se diluyeron con agua desionizada a diferentes concentraciones.

**Bentonita modificada por activación termo-ácida.** Para exfoliar las láminas de las bentonitas se efectuó una activación termo-ácida. En un matraz balón de 500 mL. se agregaron 4 g. de bentonita y 100 mL de ácido (HNO<sub>3</sub> o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 4M con una suave agitación magnética constante y la temperatura se controló manualmente con un termómetro de mercurio entre 80°C y 90°C con un tiempo de contacto de 6 horas. Se repite el procedimiento con cada bentonita y diferente ácido. Materiales resultantes: bentonita natural modificada con HNO<sub>3</sub> (BNN), bentonita modificada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (BNS), bentonita pura modificada con HNO<sub>3</sub> (BPN) y bentonita modificada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (BPS).

**Técnicas de caracterización:** fisisorción de N<sub>2</sub> para las propiedades fisicoquímicas y propiedades texturales, difracción de rayos X (DRX) para la identificación de la estructura cristalina y espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) para los grupos funcionales.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dependiendo del porcentaje en peso que predomine en la composición química de los elementos sodio y calcio podemos decir que la bentonita es sódica o cálcica. La Tabla 1 se observa que la BN tiene 8.71% de CaO y 2.39% de Na<sub>2</sub>O siendo una bentonita cálcica y BP tiene 2.02% de CaO y 3.67% de Na<sub>2</sub>O siendo una bentonita sódica. Las bentonitas muestran alto porcentaje de SiO<sub>2</sub>, otros compuestos como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O y MgO que son característicos de las bentonitas. Al momento de la modificación ácida, con la BNN y BNS se redujo el porcentaje de la mayoría de los compuestos y así aumento el porcentaje de SiO<sub>2</sub>. En cambio, con la BPN y BPS muestran aumento en el porcentaje de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La presencia de Mg y Al se debe principalmente a las sustituciones isomórficas de Mg<sup>2+</sup> por Al<sup>3+</sup> en las capas octaédricas y de Al<sup>3+</sup> por Si<sup>4+</sup> en las tetraédricas. El porcentaje en peso de Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O y CaO puede variar dependiendo del yacimiento de origen y de la presencia de impurezas tales como cuarzo y feldespatos (silicatos de Al, Ca, Na o K). [1]

La CIC de una arcilla es su capacidad para intercambiar cationes con una solución acuosa. [1] En varios estudios se ha reportado que la CIC de la bentonita varía entre 80 y 200 meq/100 g. [2] Los resultados de la BN y BP son 542.23 y 1536.32 meq/100 g, respectivamente. La CIC de las bentonitas pasan de los valores reportados, por lo tanto, tienen una mejor capacidad de intercambio, aceptando un mayor número de cationes.

Con la modificación ácida que se le aplicó a la bentonita natural, su área específica aumentó de 4 a 5 veces más, presentando mesoporos. La BNN presentó mayor área específica como se muestra en la Tabla 2. Sin embargo, la BNS presentó un mejor volumen y tamaño de poro, esto ayudó a mejorar su capacidad de adsorción. Los valores de área específica para estas arcillas se encuentran dentro del intervalo característico de 100 a 240 m<sup>2</sup>/g para la bentonita. [2] El tratamiento ácido produce la destrucción del mineral por disolución de la capa octaédrica, generando sílice amorfo procedente de la capa tetraédrica lo cual conlleva un considerable incremento de la superficie específica. Así mismo, aumentan la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica. [2]

Las arcillas están compuestas principalmente de montmorillonita, con una distancia interlaminar de  $d_{001}=14.29 \text{ \AA}$  y  $d_{020}=4.49 \text{ \AA}$  [3]. Analizando los picos característicos de los difractogramas se confirmó la presencia de montmorillonita como componente principal en las dos diferentes bentonitas BN, BP y sus respectivas modificaciones. Además, se encontró feldespato y cuarzo como impureza, pero estas disminuyen su intensidad con la modificación ácida como se muestra en la Fig. 1 y Fig. 2. También muestra la BN y sus modificaciones presentan cristalinidad y con la modificación ácida disminuyen las partes amorfas del material. En cambio, la BP y sus modificaciones presentan una mejora en su estructura cristalina. La comparación de los difractogramas se hizo con lo reportado por Zhirong y cols., 2011. El espacio basal es la distancia que hay entre las capas tetraédricas de dos láminas adyacentes de la arcilla [2], las cuales obtuvimos en la BN y sus modificaciones de  $d=13.24 \text{ \AA}$  a  $d=14.24 \text{ \AA}$  y de la BP y sus modificaciones  $d=12.18 \text{ nm}$  a  $d=12.79 \text{ nm}$ , respectivamente. Si hubo una notoria expansión en las láminas adyacentes de la bentonita. Este valor es mayor de 1 nm que es el espacio basal de una montmorillonita seca (principal componente de la bentonita) [4]. Esto se debe a que la bentonita contiene agua, la cual expande el espacio basal. Es bien sabido que las esmectitas, grupo al cual pertenece la bentonita, son arcillas que se hinchan absorbiendo agua en su espacio interlaminar. [1]

**Tabla 1: Composición química de las bentonitas expresadas como óxidos.**

| Compuesto                      | % BN  | % BNN | % BNS | % BP  | % BPN | % BPS |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 59.57 | 66.53 | 62.11 | 48.60 | 58.61 | 58.57 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.39  | 2.58  | 1.36  | 4.23  | 3.10  | 2.59  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14.61 | 13.93 | 8.76  | 16.59 | 24.59 | 19.69 |
| K <sub>2</sub> O               | 2.65  | 2.41  | 2.10  | 0.69  | 0.49  | 0.43  |
| Na <sub>2</sub> O              | 2.39  | 1.57  | 1.41  | 3.67  | 0.74  | 0.62  |
| CaO                            | 8.71  | 0.08  | 3.91  | 2.02  | 0.42  | 0.45  |
| MgO                            | 2.80  | 2.00  | 0.56  | 2.89  | 2.24  | 2.05  |
| Total                          | 97.12 | 89.10 | 80.21 | 78.69 | 90.19 | 84.40 |

**Tabla 2: Propiedades de textura de la bentonita natural y modificadas.**

|                                      | BN    | BNN    | BNS    |
|--------------------------------------|-------|--------|--------|
| Área superficial (m <sup>2</sup> /g) | 41.47 | 202.29 | 158.25 |
| Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g) | 0.045 | 0.218  | 0.239  |
| Tamaño de poro (nm)                  | 5.34  | 4.80   | 6.50   |

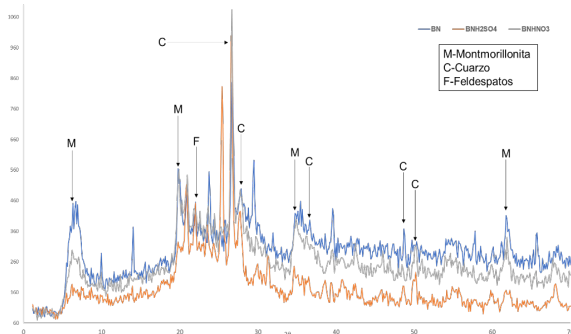


Fig. 1: Comparación de DRX de la BN, BNN y BNS.

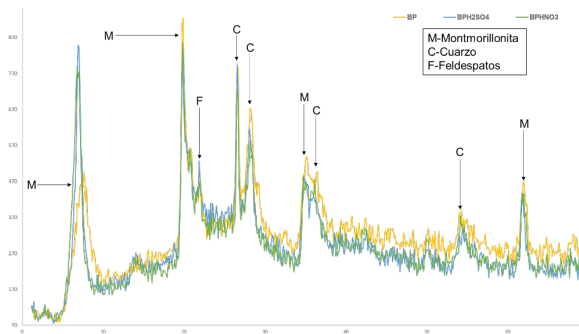


Fig. 2: Comparación de DRX de la BP, BPN y BPS.

La Fig. 3 y Fig. 4 se muestran las comparaciones de los espectros de FT-IR de las bentonitas y sus modificaciones. Los resultados mostrados en la Tabla 3 se compararon con los reportados por Zhirong y cols., 2011 [3], Wang y cols., 2009 [5], Madejova, 2003 [6] y Lindiane y cols., 2013 [7]

Tabla 3: Lectura de los enlaces presentes en FT-IR de los materiales.

| Espectro  | Enlace  |
|---|---|
| 3633-3619 $\text{cm}^{-1}$  | Vibraciones de estiramiento de los grupos OH    |
| 3487-3433 $\text{cm}^{-1}$  | Hidroxilos unidos a través de enlaces hidrogeno |
| 1641-1631 $\text{cm}^{-1}$  | Vibraciones de H-O-H                            |
| 1079-1019 y 695 $\text{cm}^{-1}$  | Flexión del enlace Si-O                         |
| 1116 $\text{cm}^{-1}$   | Vibración del enlace Al-OH                      |
| 922-918 $\text{cm}^{-1}$  | Enlaces $\text{Al}_2\text{-OH}$                 |
| 798-712 $\text{cm}^{-1}$  | Presencia de cuarzo                             |
| 525-518 y 472-463 $\text{cm}^{-1}$  | Vibraciones de flexión de Al-O-Si y Si-O-Si     |
| 672-598 $\text{cm}^{-1}$  | Fuera del plano de vibración de Si-O y Al-O     |
| 1994 y 2517 $\text{cm}^{-1}$  | Enlace S-H                                      |
| 2516 $\text{cm}^{-1}$   | Enlace N-H                                      |
| Las bandas presentes en los espectros y no mencionadas se deben al porcentaje no reportado en composición química |   |

Tabla 4: Porcentajes máximos de remoción.

| Material | pH Optimo | % Remoción |
|----------|-----------|------------|
| BN       | 10        | 99.94      |
| BNN      | 4         | 99.94      |
| BNS      | 10        | 100        |
| BPS      | 6         | 99.56      |

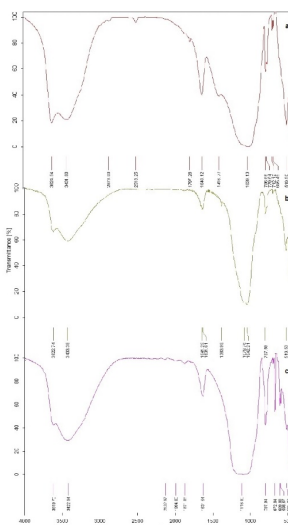


Fig. 3: FT-IR de a) BN, b) BNN y c) BNS.

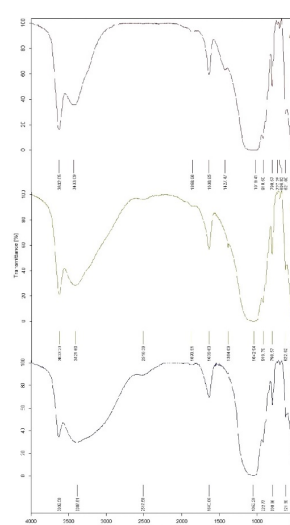


Fig. 4: FT-IR de a) BP, b) BPN y c) BPS.

El efecto del pH en el porcentaje de remoción de Fe es un factor importante para la funcionalización de las bentonitas. La Fig. 5. muestra, al aumentar los valores de pH de 2 hasta 10 se presentaron mejoras en la cantidad de remoción. Con la Tabla 4 identificamos en que medio ácido o básico remueve mejor el Fe de la solución.

La Fig. 6 muestra que la curva de decaimiento de concentración con pH 10 y la recta de segundo orden en la adsorción de Fe sobre la BNS la cual sigue una tendencia lineal. El coeficiente de correlación obtenida con el modelo cinético de segundo orden es 0.999. La correspondencia del mecanismo de

adsorción Fe sobre la BNS con el modelo cinético de segundo orden indica afinidad molecular entre el adsorbente y del adsorbato. Alcanzando un equilibrio en un tiempo de 5 minutos.

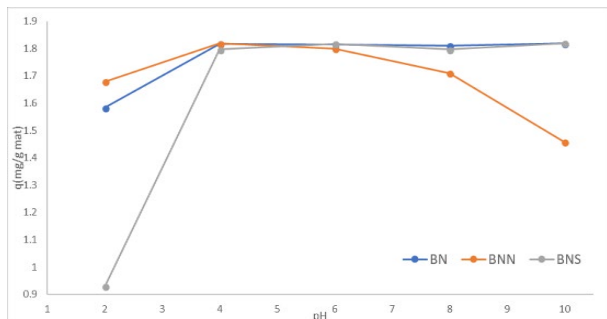


Fig. 5: Comparación del efecto de pH de la BN, BNN y BNS.

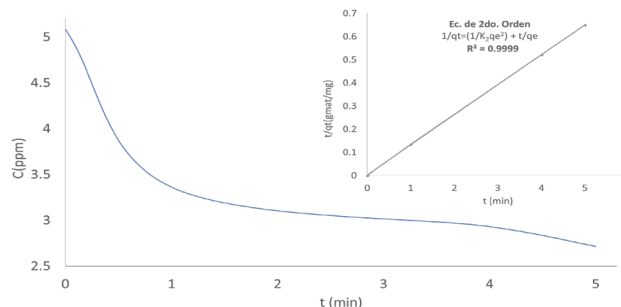


Fig. 6: Curva de decaimiento de concentración con pH 10 de la BNS.

## CONCLUSIONES

La exfoliación por medio de la modificación termoácida se logró mostrando una mejor purificación con  $H_2SO_4$  sobre todo en la bentonita natural. Las propiedades de textura mostraron un gran aumento con la modificación, presentando un material con buen intercambio catiónico que pueda adsorber un metal como el Fe y poderlo funcionalizar como catalizador, material fotocatalítico o adsorbente de aniones de arsénico. También se identificó con la capacidad de remoción en el efecto pH los sitios ácidos y básicos de cada material.

## AGRADECIMIENTOS

- Dra. Araceli Jacobo Azuara
- M. C. Iris Violeta Hernández Cervantes
- Dra. Rebeca Yasmin Pérez Rodríguez
- M. C. Svetlana Karneshia
- Dr. Antonio Guerra
- Universidad de Guanajuato
- Consejo Tamaulipeco de Ciencia y Tecnología
- Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

## REFERENCIAS

- [1] Padilla Ortega, E. & Leyva Ramos, R. (2013). Tesis: Adsorción de metales pesados en solución acuosa sobre arcillas naturales, modificadas y bionanocomposites. San Luis Potosí, S. L. P.
- [2] García Romero, E., Suárez Barrios, M. (2001). Las Arcillas: Propiedades y Usos. España. Textos Universitarios.
- [3] Zhirong, L., Azhar Uddinb, Md. & Zhanxue, S. (2011). FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. Spectrochimica Acta Part A (79) 1013–1016. doi:10.1016/j.saa.2011.04.013
- [4] Velde, B. (1992). Introduction to Clay Minerals. London. Editorial Chapman & Hall.
- [5] Wang, S., Dong, Y., He, M., Chen, L. & Yu, X. (2009). Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions. Applied Clay Science (43) 164–171. doi:10.1016/j.clay.2008.07.028
- [6] Madejova, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. Vibrational Spectroscopy (31) 1–10. doi:10.1016/S0924-2031(02)00065-6
- [7] Bieseki, L., Treichel, H., Araujo, A. S. & Pergher, S. B. (2013). Porous materials obtained by acid treatment processing followed by pillaring of montmorillonite clays. Applied Clay Science (85) 46–52. doi:10.1016/j.clay.2013.08.044