

Adsorción de manganeso desde soluciones acuosas controlando el pH y tipo de adsorbente

Manganese adsorption from aqueous solutions controlling the pH and type of adsorbent

¹Bendezú Roca, Yéssica; Fuentes López, Walter Segundo; Rosalinda Yola Rosado Baldeón

²Loarte Vargas, Arnold David; Sanabria Contreras, Víctor Rolando;

³Cosme Marticorena, Óscar Luis; Vargas Mamani, Yuri Luzmeri
Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Centro del Perú

Email: ybendezu@uncp.edu.pe

Resumen

En esta investigación, se estudió la adsorción de Mn(II) en soluciones acuosas utilizando bentonita natural, aserrín y la mezcla de ambos adsorbentes, a diferentes pHs de 2 a 9. Los adsorbentes fueron caracterizados mediante DRX, FRX, MEB y adsorción de N₂ a 77 K.

Mediante las curvas de dosificación de los adsorbentes, se encontró que la masa adecuada para el proceso de adsorción, fue de 20 g/L. Se estudiaron las variables en sistema Batch, a pH desde 2 a 9, tiempo de contacto de 180 min y a una temperatura ambiente, en soluciones acuosas de 18 mg/L de Mn(II). Para determinar el mecanismo de adsorción del proceso, se estudiaron mediante los modelos de Langmuir y Freundlich, encontrándose que el que mejor se adaptó a este proceso fue el de Freundlich. Los mayores porcentajes de remoción de Mn(II) se dieron utilizando bentonita como adsorbente y a un pH de 8, logrando una remoción de 96 %.

Palabras Claves: Adsorción, manganeso, bentonita natural, metales pesados.

Abstract

In this research the adsorption of Mn (II) in aqueous solutions was studied using natural bentonite, sawdust and the mixture of both adsorbents, at pH from 2 to 9. Adsorbents were characterized by XRD, FRX, MEB and adsorption of N₂ at 77 K.

Using the adsorbent dosing curves, it was found that the adequate mass for the adsorption process was 20 g/L. The variables in Batch system, at pH of 2 to 9, contact time of 180 min and at room temperature, in aqueous solutions of 18 mg/L of Mn (II) were studied. The adsorption mechanism of the process was studied by the models of Langmuir and Freundlich, finding that the one which best adapted to this process was the that of Freundlich. The highest percentage Mn (II) removal were reached using bentonite as adsorbent and at a pH of 8, achieving a 96 % removal.

Keywords: Adsorption, manganese, natural bentonite, heavy metals.

Introducción

La contaminación del agua por metales pesados es un problema global. Estos metales provienen de diversas industrias, como el refinamiento de metales, metalurgia, galvanoplastia, fabricación de sustancias químicas, minería e industria de baterías. Las aguas residuales industriales contienen a menudo gran cantidad de iones de metales pesados y contaminantes orgánicos, lo que pondría en peligro la salud pública y el medio ambiente (1). La remoción y recuperación de metales pesados del ambiente acuático puede lograrse por varios métodos físicos y químicos como la adsorción, precipitación química, intercambio iónico, filtración por membrana y extracción por solvente. El Manganeseo (Mn), un metal gris rojizo, es el duodécimo elemento más abundante en la tierra, con 0,095 % de concentración estimada en la corteza terrestre. El manganeso es un metal pesado, generalmente presente en aguas subterráneas como Mn (II) y se considera un contaminante debido a su efecto adverso en la salud. Los estudios muestran que la inhalación prolongada de manganeso causa problemas neurológicos en humanos (2). El manganeso puede causar Párkinson, embolia de los pulmones y bronquitis (3). La legislación peruana establece los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) de 0,2 ppm de Mn(II) en agua de riego y bebida de animales, y 0,1 ppm en aguas que pueden ser potabilizadas (4). El tratamiento convencional para la eliminación de Mn (II) requiere el uso de agentes oxidantes fuertes como el permanganato de potasio, cloro, hipoclorito, dióxido de cloro y ozono. Los métodos basados en la adsorción son muy efectivos porque son más económicos y fáciles de usar. Entre los adsorbentes naturales y más económicos se tiene a la bentonita, un recurso natural abundante en el valle del Mantaro. La otra propuesta de adsorbente es el aserrín, que es un material de desecho en los aserraderos y madereras y a su vez es un contaminante del suelo y aire.

El objetivo principal, de esta investigación, es remover manganeso desde soluciones acuosas mediante el mecanismo de adsorción controlando el pH y el tipo de adsorbente (bentonita y aserrín). Asimismo, caracterizar mineralógica, química y fisicoquímicamente los adsorbentes, determinar los parámetros óptimos del proceso y el mecanismo de adsorción.

Método

Preparación del adsorbente y el adsorbato

La bentonita empleada, fue obtenida de la localidad de Chongos Bajo, Chupaca, Junín. Esta, fue previamente secada a 70 °C y tamizada en malla N° 200. El aserrín fue

lavado varias veces con agua destilada con el fin de eliminar impurezas que puedan afectar el proceso, secado a 70 °C y posteriormente tamizado en malla N° 200. La mezcla compuesta por bentonita y aserrín fue preparada en relación 1:1.

Caracterización de los adsorbentes

La composición mineralógica de la bentonita natural fue determinada por difracción de rayos X (DRX), en un difractómetro de rayos X, marca Phillips, modelo X'Pert. La composición química de los dos adsorbentes fue determinada por fluorescencia de rayos X (FRX), en un equipo marca Panalytical, modelo Axios 1KW. La caracterización morfológica de la bentonita fue realizada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) marca LEO modelo LEO 440i. El área superficial y el volumen de poros fueron determinados mediante adsorción de N₂ a 77 K en un analizador de fisisorción marca Micromeritics, Gemini II 2390t.

Ensayos de adsorción en Batch

Se determinó la dosificación óptima del adsorbente mediante una curva de masas, utilizando cantidades diferentes de los tres adsorbentes propuestos, bentonita natural, aserrín y mezcla de ambas sustancias (6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48 y 54 g/L).

Se estudió la dependencia de la concentración inicial del adsorbato sobre el proceso de adsorción, para ello, se realizó pruebas a diferentes concentraciones de Mn(II) en un rango de 3 – 18 mg/L.

El estudio de la influencia del pH, se realizó ajustando el pH del proceso de adsorción en un rango de 2 a 9. En cada uno de los casos se mantuvo constantes los parámetros de operación de velocidad de agitación de 200 rpm, volumen de la solución de 50 mL, temperatura de 20 °C, tiempo de operación de 180 min. Las soluciones obtenidas fueron analizadas en un espectrofotómetro UV-VIS a 470nm, marca Agilent Technology modelo Cary 60.

El porcentaje de metal removido y la cantidad de iones manganeso adsorbidos por la bentonita, fueron calculados por las siguientes ecuaciones:

$$\%Remoción = \frac{C_0 - C_E}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_E = \frac{(C_0 - C_E)}{m} \times V \quad (2)$$

Donde, C_0 y C_E son la concentración inicial y de equilibrio del manganeso en la solución respectivamente; q_E es la cantidad de ion manganeso adsorbido en el equilibrio, V es el volumen de la solución, y m es la masa del adsorbente.

Para determinar las isotermas de adsorción se utilizaron los modelos de Langmuir y Freundlich. Las isotermas de adsorción son usadas para describir la interacción entre el ion metálico y el adsorbente.

El modelo de la isoterma de Langmuir sugiere que la adsorción del ion metálico ocurre uniformemente por una adsorción en monocapa en una superficie homogénea, no habiendo interacción entre los iones adsorbidos (5). La forma lineal del modelo de Langmuir se puede escribir como sigue:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Donde C_e es la concentración en equilibrio (mg/L) y q_e la cantidad de iones manganeso adsorbidos en el equilibrio (mg/g), respectivamente, k_L es la constante de Langmuir (L/g), y q_m (mg/g) representa la capacidad de adsorción de la monocapa en el equilibrio.

La ecuación de Freundlich (6), es una ecuación empírica basada en un sistema heterogéneo y una adsorción en multicapa, que asume la relación entre la concentración del adsorbato en el equilibrio y el nivel de la adsorción es logarítmica. También asume que los sitios de adsorción son distribuidos exponencialmente con respecto a la energía de adsorción (7). Este modelo es expresado mediante la siguiente ecuación:

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

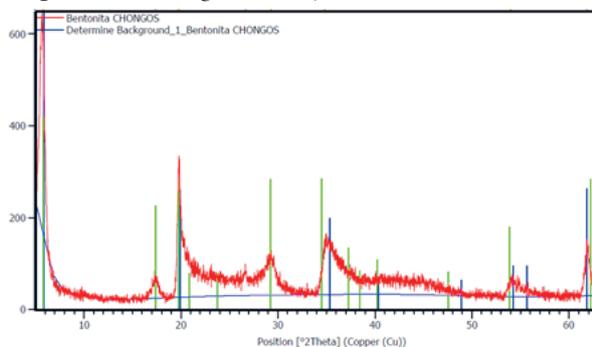
Donde k_F (mg/g) y n son las constantes del modelo Freundlich que indican la capacidad e intensidad de adsorción, respectivamente.

Resultados y discusión

Caracterización de los adsorbentes

Caracterización mineralógica de la bentonita por DRX

Figura 1. Difractograma de rayos X de la bentonita natural



El DRX de la bentonita natural proveniente de Chongos Bajo (Junín) (Figura 1), muestra como principal constituyente a la montmorillonita, $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$.

Caracterización química de los adsorbentes por FRX

Tabla 1
Análisis Químico por FRX de la bentonita

Elemento	% en Masa
Al	26,600
Si	56,100
S	0,005
Cl	0,140
K	0,170
Ca	2,100
Ti	0,100
V	0,009
Cr	0,080
Mn	0,030
Fe	1,760
Ni	0,008
Cu	0,020
Zn	0,013
Sr	0,014
Zr	0,060
Sub-Total %	87,210
Otros	12,790
Total %	100,00

Tabla 2
Análisis Químico por FRX del aserrín

Elemento	% en Masa
Al	9,030
Si	5,480
S	0,015
Cl	0,085
K	0,052
Ca	0,115
Ti	0,000
V	0,000
Cr	0,009
Mn	0,004
Fe	0,040
Ni	0,009
Cu	0,019
Zn	0,009
Sr	0,003
Zr	0,000
Sub-Total %	4,870
Otros	85,130
Total %	100,00

El análisis por FRX (Tabla 1), muestra que la bentonita está compuesta en su mayor parte por el Si y Al, con 56,1 % y 26,6 %, lo que concuerda con la definición de arcilla, que es un silicoaluminato hidratado. En caso del aserrín, la Tabla 2 muestra que en su mayor parte está compuesta por el 85% de carbono.

Análisis BET por adsorción de N₂

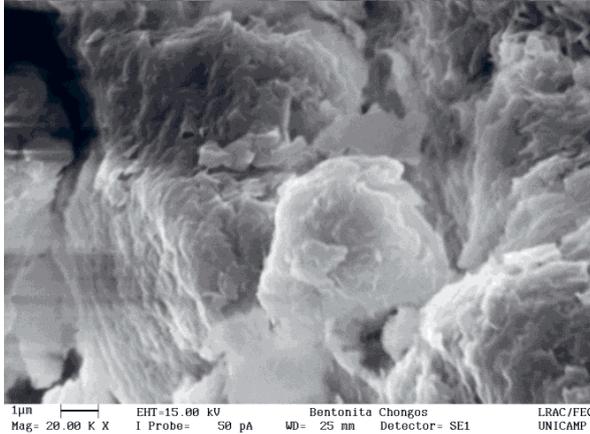
Tabla 3
Resultados del análisis de fisisorción de la muestra de bentonita natural

Área Superficial (m ² /g) ^a	Volumen de poro (cm ³ /g) ^a	Diámetro de poro (nm) ^a
83 ^a	0,00495 ^a	5,6 ^a

La Tabla 3, muestra que la bentonita natural tiene un área superficial de 83 m²/g y un diámetro de poro de 5,6 nm. Según la clasificación IUPAC el diámetro de poros de 5,6nm, corresponde a un material mesoporoso (8).

Caracterización morfológica de la bentonita por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Figura 2. Micrografía de la muestra de Bentonita natural con ampliación de 20000x.

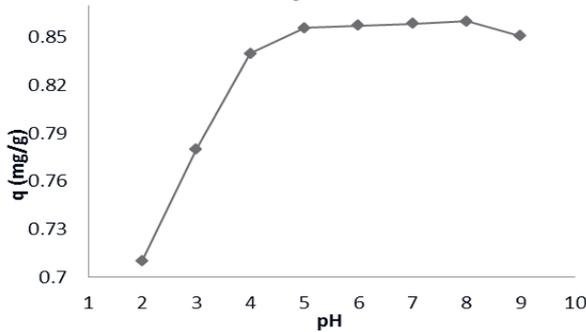


La Figura 2 muestra la morfología de la bentonita, mediante un análisis MEB, la cual presenta una estructura laminar.

Ensayos de adsorción

Efecto del pH

Figura 3. Efecto del pH en la adsorción de Mn(II); dosis del adsorbente 20 g/L, t=180min



El efecto del pH en la adsorción se investigó en un rango de 2 a 9. A partir de un pH 7 el manganeso empieza a precipitar como Mn(OH)₂ por lo que, sobre este valor de pH se estaría frente a dos fenómenos: precipitación y adsorción (8). El pH donde se obtuvo la mayor cantidad de Mn(II) adsorbido fue a un pH 8.

Mecanismo de adsorción

Bentonita

Figura 4. Isoterma de adsorción de la bentonita con C₀ de Mn(II) 3, 6, 9, 12, 15 y 18 mg/L

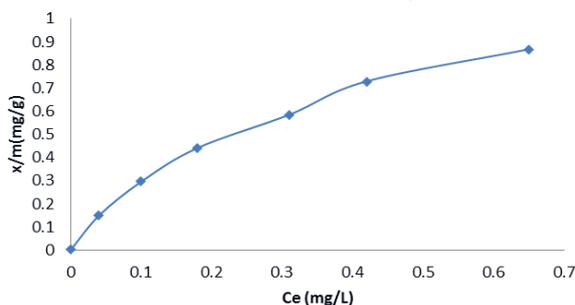


Figura 5. Ajuste de la isoterma de adsorción de la bentonita al modelo de Langmuir

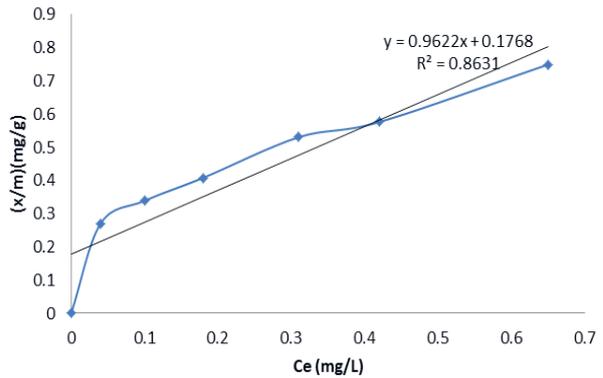
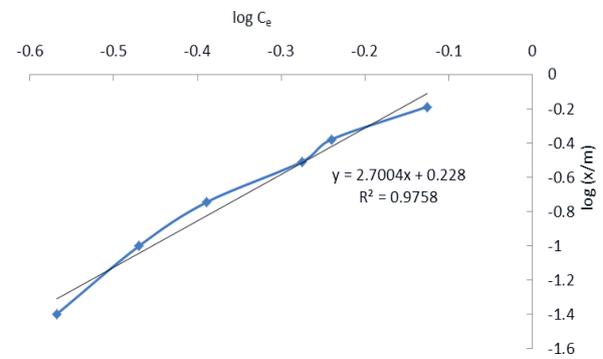


Figura 6. Ajuste de la isoterma de adsorción de la bentonita al modelo de Freundlich



Aserrín

Figura 7. Isoterma de adsorción del aserrín

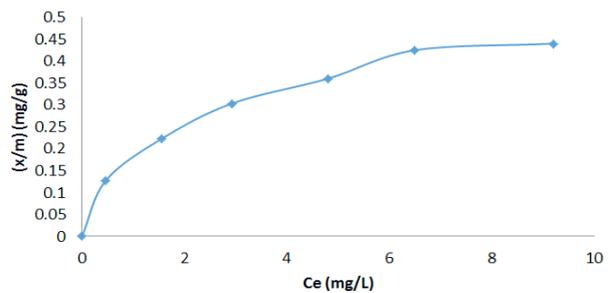


Figura 8. Ajuste de la isoterma de adsorción del aserrín al modelo de Langmuir

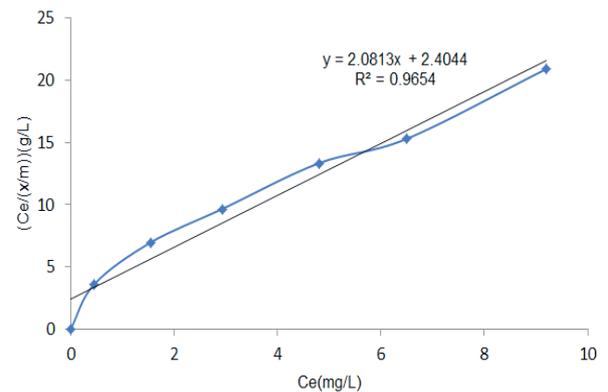
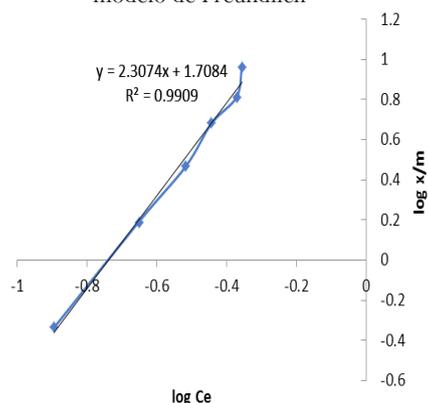


Figura 9. Ajuste de la isoterma de adsorción del aserrín al modelo de Freundlich



Las isotermas de adsorción se generan basadas en varios modelos teóricos, de los cuales los más usados son el de Langmuir y Freundlich. El modelo de Langmuir, asume que el consumo del soluto ocurre en una superficie homogénea mediante una adsorción en monocapa sin ninguna interacción entre los iones adsorbidos. De otro lado, la ecuación de Freundlich es un modelo empírico basado en la adsorción en una superficie heterogénea y en multicapas (9).

En la Tabla 4, se muestra los coeficientes de correlación R^2 de Langmuir y Freundlich de los tres adsorbentes, se puede ver que en los tres casos la isoterma que mejor se ajusta al proceso es la de Freundlich, por tener un coeficiente de correlación más cercano a 1.

Mezcla Bentonita-Aserrín

Figura 10. Isoterma de adsorción de la mezcla bentonita-aserrín

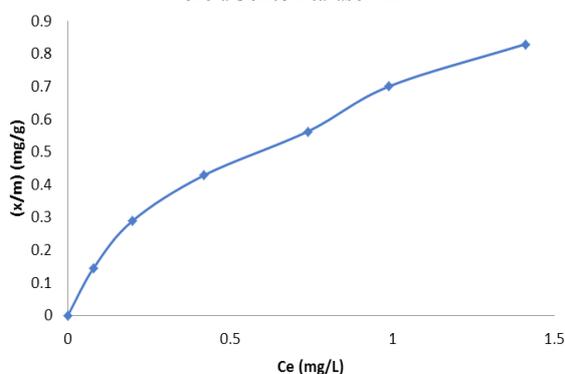


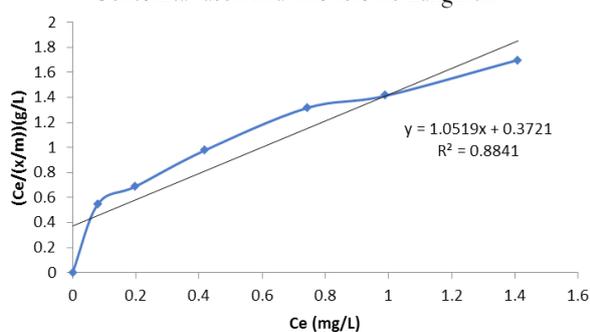
Tabla 4
Parámetros de Langmuir y Freundlich

Adsorbente	Langmuir			Freundlich		
	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f	n	R^2
Bentonita	1,039	5,345	0,8631	1,690	0,370	0,9758
Aserrín	0,4805	0,8656	0,9654	51,098	0,4334	0,9909
Mezcla	0,9506	28,273	0,8841	1,824	0,598	0,9935

Efecto del tipo de adsorbente

Como se puede observar en la Tabla 4, la mejor capacidad de adsorción se logró con la bentonita natural, gobernada mediante el modelo de adsorción de Freundlich, con los siguientes resultados, K_f de 1,690, n de 0,370 y R^2 de 0,9758.

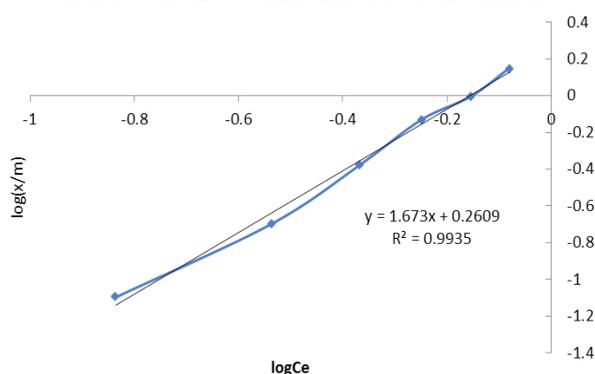
Figura 11. Ajuste de la isoterma de adsorción de la mezcla bentonita- aserrín al modelo de Langmuir



Conclusiones

Mediante el análisis de DRX, se determinó que el componente principal de la bentonita de Chongos Bajo es la montmorillonita cálcica. $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$. Las áreas superficiales de la bentonita y el aserrín, determinadas por adsorción de N_2 , son de 83 y 0,03 m^2/g y sus diámetros de poro son de 5,57 nm y 13,52 nm, siendo materiales mesoporosos. El análisis por FRX dio que la bentonita está compuesta principalmente por los elementos Si y Al, con 56,1% y 26,6. La morfología de la bentonita, fue obtenida mediante un análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), la cual presenta una estructura laminar.

Figura 12. Ajuste de la isoterma de adsorción de la mezcla bentonita-aserrín al modelo de Freundlich



Se determinó las isotermas del proceso de adsorción de manganeso, en el caso de la bentonita, el aserrín y la mezcla de ambos, las isotermas se ajustan mejor a la isoterma de Freundlich con R^2 0,9758, 0,9909 y 0,9935 para la bentonita, el aserrín y la mezcla respectivamente, siendo la adsorción en multicapas.

Las variables óptimas en la adsorción de manganeso en soluciones acuosas controlando el pH y tipo de adsorbente, son la bentonita a un pH 8 que logra una de remoción del 96 %.

Referencias bibliográficas

- Abollino O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E. *Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances*. Water Res. 2003;37:1619–1627.
- Patnaik P. *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, New York, 2002, 538–540.
- Omri A., Benzina M. *Removal of manganese (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon derived a new precursor: Ziziphus spina-christi seeds*. Alexandria Engineering Journal 2012;51:343–350.
- Estándares de calidad ambiental. <http://www.minam.gob.pe/calidadambiental/estandares-de-calidad-ambiental/>
- Agouborde L. I. *Remoción de metales pesados por medio de Adsorbentes no convencionales* [tesis]. Temuco, Chile, Universidad de la Frontera; 2008.
- El-Bahy S. M., El-Bahy Z. M. *Synthesis and characterization of polyamidoxime chelating resin for adsorption of Cu(II), Mn(II) and Ni(II) by batch and column study*. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016; 4:276–286.
- Elliott, H. A., Huang, C. P. *Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on aluminosilicates*. Water Research. 1981; 15(7):849-855.
- Giles, C. H., Smith, D. and Huitson, A. *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm*. Journal of Colloid and Interface Science. 1974; 47(3):755-765.