

Modificación de bentonita cubana y su aplicación como adsorbente de hidrocarburos

Modifying a Cuban bentonite and its application as oil adsorbent

MSc. Maydeibys León Barrios^{1*}

Dr. Miguel Ángel Díaz Díaz¹

¹Centro de Investigación del Petróleo (CEINPET)

*Autor para la correspondencia. Correo electrónico: michael@ceinpet.cupet.cu

RESUMEN

El manejo inadecuado de los materiales y residuos peligrosos ha provocado en el mundo un grave problema de contaminación de los suelos. En Cuba, la industria del petróleo ha tenido un impacto negativo en materia ambiental. El objetivo de este trabajo ha sido la modificación estructural de la bentonita de un yacimiento cubano para obtener un material con propiedades adsorbentes y ser aplicado ante un derrame de hidrocarburos en suelos. Se determinó la capacidad de intercambio iónico mediante ensayos con solución de níquel utilizando la técnica de Absorción Atómica y posteriormente se realizó el mismo procedimiento de intercambio con dos compuestos orgánicos (yoduro de tetrabutilamonio y hexametilentetramina). Los materiales obtenidos fueron caracterizados por Espectroscopia Infrarroja y determinadas sus propiedades superficiales a la temperatura del nitrógeno líquido utilizando la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Se realizaron pruebas a escala de laboratorio para determinar su capacidad de adsorción, según método ASTM para adsorbentes tipo II. Los materiales obtenidos fueron ensayados sobre suelo contaminado con dos tipos de crudo: ligero y pesado, utilizando 3 dosis diferentes de cada adsorbente. Los mejores resultados se han obtenido con el material adsorbente bentonita modificada con polioxicaciones orgánicos para crudo pesado y su capacidad de adsorción promedio se considera aceptable comparado con algunos de los productos comerciales de similar estructura.

Palabras claves: bentonita; arcillas pilarizadas; arcillas organofílicas; adsorción de hidrocarburos.

ABSTRACT

Inappropriate materials and hazardous waste management has caused a serious problem of pollution of soils all around the world. In Cuba, the oil industry has had a negative impact on environmental issues. The aim on this work is the structural modification of bentonite extracted from a cuban clayfield, in order to obtain a material with adsorbent properties to be apply in oils spilling situations. Ni(II) exchange capacity of the modified clay was determined as a preliminary test using atomic absorption technic. The same procedure was applied using two organic compounds: tetrabutylammonium iodine and hexamethylenetetramine. These materials were characterized by FTIR spectroscopy, and their surface properties were determined at liquid nitrogen temperature by BET method. Laboratory scale tests were conducted to determine their adsorption capacity, according to ASTM method for a type II absorbent. Finely, the obtained materials were tested in front of soils, contaminated with two types of oils (light and heavy). Three different doses of adsorbent clays were used. Best results were obtained for organic-polyoxycation-modified bentonites in front of heavy oil. The average adsorption capacity of these materials is acceptable in all cases, compared with some commercial products with similar structure.

Keywords: bentonite; pillared clays; organophilic clays; hydrocarbons adsorption.

Recibido: 8/09/2018

Aceptado: 15/01/2019

Introducción

El término bentonita fue definido por primera vez por Knight en 1898 ⁽¹⁾ como una arcilla compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, con independencia de su génesis y modo de aparición.

Los minerales de arcilla, debido a las características fisicoquímicas particulares que poseen pueden ser empleados en diferentes propósitos. Entre las aplicaciones más

importantes que se les puede dar a las arcillas, por tener alta capacidad de adsorción, es la de retener diferentes compuestos contaminantes en su estructura. ^(2, 3)

El uso de las arcillas como material adsorbente ha sido estudiado por diferentes autores ^(3, 4) y los esfuerzos para mejorar esa propiedad se basan en el desarrollo de materiales de este tipo modificados mediante intercalación - pilarización por compuestos de gran tamaño que actúan como pilares de la estructura, manteniéndolas abiertas a temperaturas superiores de 200°C. De esta idea surge el concepto de arcillas pilariadas o PILC's (pillared interlayer clays) que permite obtener materiales con mayor capacidad de adsorción y alta selectividad. ⁽⁵⁾

Las PILC's son preparadas mediante intercambio iónico de los cationes interlaminares de la arcilla por oligómeros o polihidroxidaciones metálicos simples o mixtos. ^(3, 6, 7) La distribución de pilares en la superficie del mineral da como resultado una serie de sistemas de canales, que en dos dimensiones son comparables con las zeolitas y en consecuencia, según las dimensiones de estos sistemas y debido a las propiedades químicas de la superficie, son materiales apropiados para ser empleados en procesos específicos de adsorción. ⁽⁸⁾

Una de las mayores ventajas que presentan los minerales arcillosos es su relativo bajo costo, lo que permite que las aplicaciones a nivel industrial sean factibles. Una de las modificaciones que se puede realizar a las arcillas es la sustitución de los cationes inorgánicos, que poseen por naturaleza estos materiales laminares, por cationes orgánicos del tipo compuestos cuaternarios de amonio (ej: tetrametilamonio), ⁽⁹⁾ convirtiendo a la arcilla que por naturaleza es organofóbica, en organofílica.

La gran variedad de materiales naturales aplicados como adsorbentes en la industria petrolera ^(10,11,12,13) ha sido estudiada por un grupo de científicos del Centro de Investigación del Petróleo (CEINPET), desarrollando proyectos vinculados al tema con el objetivo de resolver problemas medioambientales. En los últimos tiempos se han volcado esfuerzos hacia la modificación química de la bentonita, un mineral de origen natural abundante en nuestro país y muy utilizado como adsorbente, con el objetivo de modificarla estructuralmente mediante síntesis química para obtener un material con propiedades adsorbentes y ser aplicado en caso de derrames en suelo.

Materiales y métodos

En la investigación se emplearon dos tipos de bentonita: las bentonitas sódica (Bent-Na) y la bentonita ácida (Bent-H), provenientes del yacimiento de Managua, en la provincia de La Habana. Los minerales fueron previamente tratados y caracterizados por el Centro de Investigaciones para la Industria Minero-Metalúrgica (CIPIMM).

Intercalación - Pilarización: El proceso de pilarización se llevó a cabo mediante intercambio iónico con soluciones de los pilares en estudio, estos fueron: cloruro de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ioduro de tetrabutilamonio (TBA) y la hexametilentetramina (HMT). Para ello se adicionó lentamente (gota a gota) la solución pilarizante (0,1 M) a una suspensión acuosa (2 % p/v) de la arcilla (hidratada previamente durante 24 horas) y luego se dejó con agitación constante durante 6 horas a temperatura ambiente. El sólido intercambiado se lavó varias veces por centrifugación hasta obtener una conductividad cercana a la del agua destilada y se secó en estufa a 105 °C durante 4 horas. El material obtenido se pulverizó y tamizó con malla de 200 micras.

Las arcillas modificadas con cloruro de níquel hexahidratado tuvieron como objetivo servir de sistema de referencia para los casos de los pilares orgánicos. Estas no fueron empleadas en los ensayos posteriores.

Caracterización de los adsorbentes

La composición química de la Bent-Na y la Bent-H se determinó por la técnica de absorción atómica en el Laboratorio de Análisis Ambiental (LAA) del Instituto Superior de Ciencias y Tecnologías Aplicadas (InsTEC), según los procedimientos normalizados de operación (PNO) establecidos en el LAA: PNO.01, PNO.02 y PNO.04. Se empleó un espectrofotómetro VGP, modelo KONIK 210, con llama aire/acetileno y lámparas de cátodo hueco de cada uno de los elementos. Se realizaron curvas de calibración en cada caso.

El análisis estructural mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se realizó en un equipo Rayleigh WQF-510 utilizando bromuro de potasio (KBr) anhidro como soporte.

La caracterización superficial de las muestras se efectuó por el método de adsorción-desorción de dinitrógeno, a la temperatura del dinitrógeno líquido. El equipo utilizado para la realización de las isothermas fue un Micromeritics modelo ASAP 2020. Los gases utilizados en el análisis fueron N_2 y He, ambos con 99,99% de pureza. El área superficial se determinó utilizando la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET).

Para determinar la capacidad de adsorción de los materiales obtenidos se aplicó lo establecido en el método F 726-12 ⁽¹⁴⁾ para materiales tipo II. Para ello se probaron tres dosis diferentes de adsorbente 1, 2 y 4 g. El experimento se realizó en suelos contaminados con dos tipos de crudo: ligero (L) y pesado (P).

Para los ensayos de adsorción se elaboró un diseño de experimentos D óptimo con 3 factores, uno numérico (dosis de adsorbente) y dos categóricos (tipo de adsorbente y tipo de crudo), utilizando el programa Design Expert versión 6.0.1 de Stat - Ease Corporation (2000).

Resultados y discusión

La tabla 1 muestra la composición química elemental de las arcillas de partida, expresada en mg/g. Los valores obtenidos para el metal hierro son elevados con respecto a los demás metales analizados, típicos en minerales bentoníticos. Los restantes valores no fueron significativos y en algunos casos no fueron detectados (n.d).

Tabla 1. Composición química de la Bent-Na y la Bent-H

Muestras	Contenido de metales analizados (mg / g).						
	Hierro	Cobalto	Cobre	Zinc	Plomo	Cadmio	Manganeso
Bent-Na	41.8	0.05	0.08	0.07	n.d	n.d	2.8
Bent-H	42.6	0.02	0.06	0.07	n.d	n.d	0.8

Los resultados de las propiedades superficiales (tabla 2) indican diferencias en los valores obtenidos para las dos bentonitas en estudio. Para la Bent-Na se obtuvo un valor del área superficial de BET y un volumen de poros de aproximadamente el doble de lo obtenido para la Bent-H. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y conociendo que la capacidad de adsorción de la arcilla está directamente relacionada con sus propiedades superficiales, se seleccionó la Bent-Na para continuar con los experimentos.

Tabla 2. Propiedades superficiales de Bent-Na y Bent-H

Muestra	Área sup. BET (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)
Bent-Na	102	0.014
Bent-H	54	0.007

En la tabla 3 se observan los valores de concentración de los metales calcio y magnesio, cationes de cambio presentes en la Bent-Na sin ser sometida a proceso de pilarización y las concentraciones de níquel, metal incorporado por dicho tratamiento. La disminución de las concentraciones de calcio y magnesio en la muestra evidencian la incorporación de níquel en la estructura de la bentonita, lo que se corrobora con los resultados de las concentraciones obtenidas. La bentonita sódica en su estructura base no presenta iones Ni^{2+} y sí otros iones de intercambio como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ ; de ellos fueron analizados solamente calcio y magnesio pues no se contaba en el Laboratorio de Análisis con lámparas de los demás metales.

Tabla 3. Concentración de los metales vs avance de reacción de intercambio

Muestra	Avance de reacción (min)	Ni (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)
Bent-Na	30	7.602	4.364	2.333
	60	10.061	2.419	1.602
	90	10.271	2.205	1.408

Se comprobó la capacidad de intercambio catiónico de la bentonita sódica con especies de mayor tamaño utilizando el yoduro de tetrabutilamonio (TBA) y la hexametilentetramina (HMT). La incorporación de los compuestos anteriores en la estructura de la bentonita se estudió empleando espectroscopia IR.

Un espectro IR característico de la bentonita natural ⁽¹⁵⁾ (figura 1a) presenta bandas intensas de absorción a 3632 y 3447 cm^{-1} , las cuales corresponden a la vibración de enlaces silanoles (Si-OH) y a la deformación de agua molecular, respectivamente. De igual manera se observan bandas muy intensas a 1026 y 650 cm^{-1} , que corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces Si-O-Si. Finalmente, a 797 cm^{-1} se observa una banda que corresponde a vibraciones de Si-OH y Al-OH. La bentonita sódica y las modificadas con cationes orgánicos presentan algunas de estas bandas características.

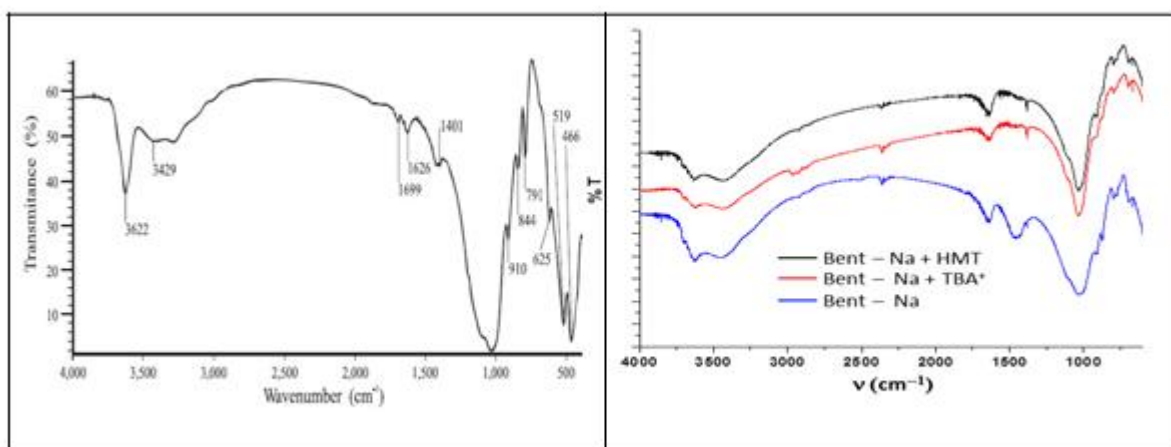


Fig. 1- Espectros IR. a) Bentonita natural (literatura) y b) bentonita sódica con HMT (Bent-HMT), bentonita sódica con TBA⁺ (Bent-TBA) y bentonita sódica (Bent-Na).

En la figura 1b se muestran los espectros correspondientes a la bentonita sódica (Bent-Na), el sistema formado por dicha bentonita sódica y TBA⁺ (Bent-TBA), y el formado por bentonita sódica y hexametilentetramina (Bent-HMT). En el segundo de ellos (rojo) se pueden apreciar las bandas características de vibraciones de valencia C_{sp3}-H (cercasas a 3000 cm⁻¹), debidas a la presencia de las cadenas alifáticas correspondientes a la oclusión del catión TBA⁺. En el caso del sistema con HMT el espectro es similar al de la bentonita sódica, lo que indica que no se produjo la incorporación de la molécula en las cavidades de la arcilla. La razón para dicha diferencia es la influencia de la carga positiva del TBA⁺, pues la presencia de la carga positiva hace más fuerte la interacción con el interior de la estructura de la bentonita cargada negativamente y de naturaleza polar.

Los materiales sorbentes trabajan mediante dos principios: la adsorción, donde las moléculas de hidrocarburos se adhieren a la superficie, y la absorción, que permite acumular y retener hidrocarburos en los espacios capilares característicos de las estructuras de los materiales. Se debe tener en cuenta que en la sorción de hidrocarburos ligeros (35⁰ API), el fenómeno predominante es la absorción, mientras que en la sorción de hidrocarburos pesados (25⁰ API), el fenómeno predominante es la adsorción, debido a que la viscosidad del hidrocarburo facilita el taponamiento de las estructuras de entrada a los espacios capilares, lo que impide que ocurra la absorción de forma significativa. ⁽¹⁶⁾

Las pruebas de adsorción para los materiales Bent-Na y Bent-TBA se realizaron con los crudos L y P. Los resultados se muestran en las tablas 4 y 5 respectivamente.

Los valores promedios obtenidos con el crudo L para Bent-Na resultaron superiores (0.82 g HC/g adsorbente) a los alcanzados con la bentonita pilariada (0.65 g HC/g adsorbente). En el caso del crudo P la capacidad de adsorción promedio obtenida para la bentonita pilariada (1.45 g HC/g adsorbente) fue superior a la bentonita sódica (1.27 g HC/g adsorbente). Estos resultados evidencian lo explicado anteriormente, según literatura para los crudos ligeros y pesados. ⁽¹⁶⁾ Por lo que se concluye que al modificar la bentonita sódica con yoduro de tetrabutilamonio se obtuvo un material con propiedades adsorbentes.

Tabla 4. Resultados del material adsorbente Bent-Na y Bent-TBA para crudo tipo L

Adsorbente	Tipo de Crudo	Dosis de adsorbente (g)	Adsorción g HC/g adsorbente
Bent-Na	L	1	0.93
		2	0.82
		4	0.71
		X_{MEDIA}	0.82
Bent-TBA	L	1	0.93
		2	0.57
		4	0.45
		X_{MEDIA}	0.65

Tabla 5. Resultados del material adsorbente Bent-Na y Bent-TBA para crudo tipo P

Adsorbente	Tipo de Crudo	Dosis de adsorbente (g)	Adsorción g HC/g adsorbente
Bent-Na	P	1	1.95
		2	1.27
		4	0.59
		X_{MEDIA}	1.27
Bent-TBA	P	1	2.11
		2	1.33
		4	0.91
		X_{MEDIA}	1.45

Tabla 6. Parámetros estudiados para medir la capacidad de adsorción.

Factor	Nombre	Nivel Bajo	Nivel Alto
A	Dosis de Adsorbente	1.00	4.00
B	Tipo de adsorbente	Bent-Na	Bent-TBA
C	Tipo de crudo	L	P

Los parámetros introducidos en el programa de cómputo para determinar la capacidad de adsorción teórica de los materiales ensayados mediante un diseño de experimento representativo se muestran en la tabla 6.

El diseño de experimento mostró los siguientes resultados:

Ecuación final para el modelo lineal en términos de factores codificados:

$$\text{Adsorción} = 1.00 + 0.38 * A + 0.31 * C \quad (1)$$

Ecuación final para el modelo cuadrático en términos de factores codificados:

$$\begin{aligned} \text{Adsorción} = & 0.84 - 0.41 A - 2.05E-003 B + 0.29 C + 0.24 A^2 \\ & + 4.018E-003 AB - 0.22 AC - 0.087 BC \end{aligned} \quad (2)$$

El modelo lineal obtenido en términos de factores codificados (1) muestra la dependencia de la adsorción en función de la dosis de adsorbente y del tipo de crudo. De forma similar se comporta en el modelo cuadrático, donde se reflejan además las interacciones entre ellos (2).

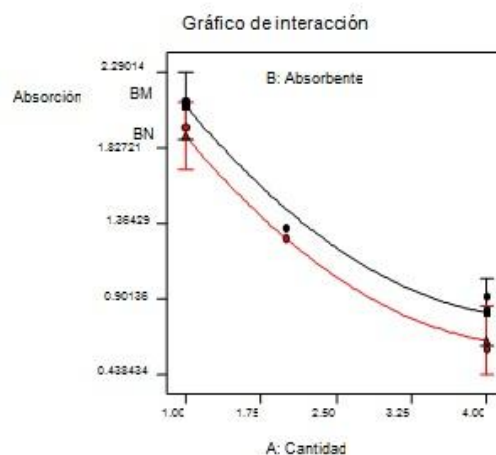


Fig. 2 -Modelo gráfico de la adsorción del crudo tipo P (g HC/g adsorbente).

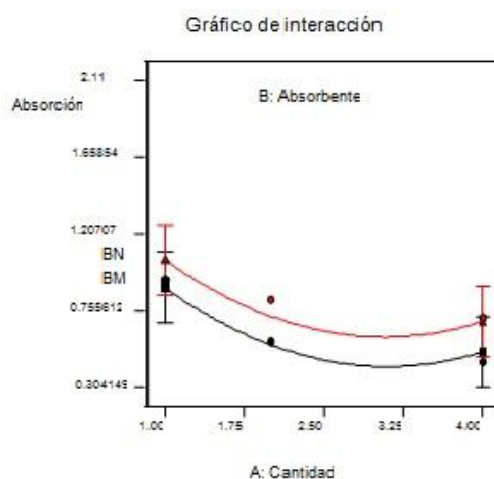


Fig. 3 -Modelo gráfico de la adsorción de crudo tipo L (g HC/g absorbente).

El modelo gráfico (figura 2) nos muestra que la adsorción del crudo Pesado es mayor en la Bent-TBA (BM), mientras que para el crudo Ligero (figura 3) se obtienen mejores resultados con la Bent-Na (BN).

Desde el punto de vista económico, no se cuenta con suficiente información para establecer las variantes más factibles de aplicación en el país, aunque la tendencia mundial es emplear materiales de rápida y fácil aplicación, fundamentalmente materiales adsorbentes obtenidos de fibras naturales, por su alta capacidad de adsorción y biodegradabilidad, que logran elevada eficiencia de remoción de hidrocarburos y permiten su recuperación.

No obstante, no se debe descartar la posibilidad de contar con un material adsorbente base bentonita, dada la disponibilidad de este mineral en el país.

Conclusiones

Se realizó la modificación química de las bentonitas en estudio y se determinó la capacidad de adsorción de la bentonita sódica y la bentonita pilariada con yoduro de tetrabutylamonio. Los mejores resultados se han obtenido con los materiales bentonita pilariada para crudo tipo P y con bentonita sódica para crudo tipo L.

Referencias bibliográficas

1. GALÁN, E; FERRERO A. *Clays & Clays Min.* 1982, 30-191.
2. PICASSO, G; SUN KOU, *et al.* Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas. *Rev. Soc. Química Perú.* 2008, enero/marzo, **1**, 74.
3. JAMPANIL, J; SRISATIL, T. Physical characteristics improvement of bentonite by pillaring method for organic compound removal. *Journal of Environmental Research and Development.* 2009, **4(1)**, 19-23.
4. LARGO CASTRO, DIANA P; VILLAMARIN CORAL, *et al.* Caracterización y activación química de arcilla tipo bentonita para su evaluación en la efectividad de remoción de fenoles presentes en aguas residuales. Director: Ariel F. Arcila Zambrano. 2013. Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el título de Química Industrial. Pereira, Risaralda.
5. CARRIAZO, J.G. *et al.* *Revista Mexicana de Ingeniería Química.* 2009. **8(3)**, 299-305.
6. LAMINARES. *En línea*; (Consultado 26 de Julio de 2013).
Disponibles en:
<http://edafologia.ugr.es/imaginter/arcillas/media/minesimp.htm>;
7. VILLAMIL, V. *et al.* Modificación de una bentonita sódica mediante intercalación - pilarización y delaminación con oligómeros de Cr o Sn. *Rev.Acad. Colomb. Cienc.* 2010, septiembre, **34(132)**, 365-372.
8. CHEKNANE, B. *et al.* Adsorption of basic dyes in single and mixture systems on granular inorganic-organic pillared clays. *Environmental Technology.* 2010, **31(7)**, 815-822.
9. VIDAL, N; VOLZONE, C. "Influencia de la cantidad agregada de tetrametilamonio a una bentonita para la Retención de Tolueno". Anais do 6o Encontro Brasileiro sobre Adsorção - EBA. 2006, Agosto. Departamento de Engenharia Química Universidade Estatal de Maringá.
10. MUFTAH, EL-NAAS H. *et al.* Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. Chemical and Petroleum Engineering Department, UAE University United Arab Emirates. *Chemical Engineering Journal.* 2010, **162**, 997-1005.
11. GARCÍA, T. R. *et al.* Uso de cachaza y bagazo de caña de azúcar en la remoción de hidrocarburos en suelo contaminado. *Rev. Int. Contaminación. Ambiental.* 2011, **27(1)**, 31-39.
12. JIMÉNEZ, V. M; PADILLA, G. G. Evaluación del potencial de adsorción del aserrín para remover aceites pesados en cuerpos de agua a escala laboratorio. Director: Ángel

Villabona. 2012. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico. Cartagena de Indias,

13. DÍAZ, Miguel A. *et al.* Evaluación a escala de banco de materiales absorbentes para recogida de hidrocarburos en suelos. 2013, Abril. IV Congreso Cubano de Petróleo y Gas (PETROGAS´2013), ISSN 2307-499X. La Habana.

14. ASTM. *Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents*. F 726-12. 2012.

15. VARGAS RODRÍGUEZ, Y.M. *et al.* *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 2008, **25(1)**, 135-144.

16. ORTÍNEZ, O. *et al.* *La restauración de suelos contaminados con hidrocarburos en México*. 2007.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.