



MODIFICACION DE ARCILLAS NATURALES PARA SU POSTERIOR USO COMO ADSORBENTES

Sun Kou, María del Rosario
*Pontificia Universidad Católica del Perú,
Departamento de Ciencias, Sección Química
Apartado 1761. Lima 100-Perú*

RESUMEN

Este trabajo surge de la necesidad de emplear nuevos materiales (las arcillas) que a la vez que sean baratos y abundantes, posean las características texturales y de acidez adecuadas para ser empleadas como adsorbentes en la decoloración de aceites, retención de metales pesados de los efluentes industriales, purificación de aguas, etc.

En este trabajo se estudiaron dos arcillas peruanas, a las cuales se les determinó su composición química y otras propiedades físico químicas, posteriormente fueron sometidas a un tratamiento termoácido y de apilamiento con aluminio con el objetivo de modificar su estructura y mejorar sus propiedades adsorbentes.

La bentonita modificada por los procedimientos anteriormente indicados, fue aplicada en la decoloración de aceites. Las pruebas de adsorción se realizaron mediante la evaluación de tres parámetros: color, acidez libre (%) y cantidad de jabón (ppm). Las pruebas de adsorción fueron realizadas en la Cia. Alicorp -Planta FAL, utilizando dos lotes de aceite de algodón (Refinado de algodón). El blanqueo es considerado óptimo cuando las características de color y acidez libre del producto blanqueado son las más bajas posibles y, sea nulo el contenido de jabón. El adsorbente usado en planta fue identificado como M-6. Los resultados mostraron que la preparación de materiales adsorbentes por el método de pilamiento y activación, aumentaban la capacidad decolorante de las arcillas naturales, y que dicha capacidad decolorante parece estar directamente relacionada con las condiciones de tipo de material, concentración y temperatura del tratamiento, obteniéndose valores de color y jabón cercanos a los obtenidos con el decolorante empleado en planta.

INTRODUCCION

Las arcillas minerales (principalmente bentonita) son filosilicatos laminares bidimensionales, de la familia de las esmectitas. Su estructura básica esta formada por tetraédros de Si^{4+} y octaédros de $\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} o $\text{Fe}^{2+,3+}$; en los que la condensación de una capa de tetraédros da una estructura 1:1 (minerales conocidos como Kaolinita con $\text{M} = \text{Al}^{3+}$, y serpentines con $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$). Una estructura 2:1 está conformada por una capa de octaédros rodeados por dos capas tetraédricas, dentro de esta clasificación se encuentra la bentonita.

Cuando moléculas polares son insertadas entre las capas, la lámina se abre exponiendo de esta manera su superficie interna. Se conoce que la superficie externa de una bentonita es de aproximadamente $80 \text{ m}^2/\text{g}$, en tanto que su superficie interna máxima puede alcanzar los $900 \text{ m}^2/\text{g}$. La posibilidad de hacer aprovechable esta vasta superficie interna para adsorción y catálisis ha abierto nuevos campos de interés en su estudio.

Ahora bien, una forma de lograrlo es realizando una activación ácida a la bentonita, la que además de permitir eliminar parte de las impurezas que contiene la arcilla, introduce al mismo tiempo un nivel de acidez aceptable y le confiere propiedades texturales adecuadas al silicato. Otra manera es aprovechar las conocidas posibilidades de intercambio catiónico y de hinchamiento de las esmectitas, las cuales permiten sustituir los cationes de cambio por grandes hidroxilationes obtenidos por hidrólisis de sales metálicas: Al, Zr, Cr, Ni, etc. Por calentamiento se produce la deshidratación y deshidroxilación de estos hidroxilationes, formando clusters del material (en la forma de óxido metálico) que actúan como pilares manteniendo separadas las láminas del silicato natural, y generando así una estructura microporosa, con un gran aumento del área superficial disponible, esta nueva clase de materiales vienen siendo conocidos en la literatura como PILC (Pillared Interlayer Clays) (1, 8).

El Perú cuenta con reservas de materiales arcillosos ubicados en La Libertad, Cajamarca, Moquegua, en las proximidades de Chimbote y en la zona central, estos materiales se emplean actualmente tal como se obtienen en los yacimientos, como material de relleno en la industria del cemento ó como materia prima para la fabricación de cerámicas y vajijas. En los yacimientos de bentonita en el Perú, la composición mineralógica asocia pequeñas porciones de cuarzo, algo de biotita y óxidos de hierro dispersos en la masa. La identificación de estos minerales se puede realizar mediante análisis termodiferenciales y de difracción de rayos X.

Los objetivos que se persiguen a través de este trabajo es darle un uso más industrial a estos materiales, previa purificación y aplicación de los procesos de transformación (tratamiento ácido y síntesis de los PILCS con aluminio) y estudiar su aplicación como adsorbentes industriales. Debido a la importante producción de aceites de pescado y aceites minerales que existe en el Perú, este estudio se ha centrado en el blanqueo de aceites, usando como material a investigar un aceite refinado de algodón que lo produce la Cia. Consorcio de Alimentos Alicorp Planta Fal.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y Metodología

Aceite de algodón: El aceite bruto de algodón se obtiene de las plantas *Gossypium hirsutum* (americana) y *gossypium barbadense* (egipcia); tiene un olor y sabor característico muy fuertes y un color pardo rojizo oscuro, por la presencia de sustancias fuertemente coloreadas, arrastradas de la semilla. Su contenido en ácidos libres y en general, su calidad dependen considerablemente del estado del tiempo durante la época en que el algodón está en la tierra, después de haber llegado a la madurez. Por esto, la calidad del aceite bruto varía en una misma localidad, de un año a otro, siendo mejor cuando el tiempo es seco y peor en caso contrario o cuando la semilla se almacena con un elevado grado de humedad.

El aceite de algodón contiene más ácidos grasos saturados que cualquier otro aceite de índice de iodo equivalente; por esto el aceite puede llegar a solidificar parcialmente durante un almacenamiento a temperaturas por debajo de los 10°-15°C.

Bentonitas: Para este trabajo se utilizaron dos bentonitas, una sódica (MB) y una cálcica (MA), provenientes del departamento de Junín, y que han sido proporcionadas por Agregados Calcáreos, y por el laboratorio de Espectroscopía de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica de la Universidad Nacional de Ingeniería respectivamente, las cuales fueron sometidas a un proceso de molienda y tamizado (malla TYLER N° 60), utilizando un molino de bolas de porcelana y un mortero. En las Tablas 1 y 2 se muestran las propiedades físicas y la composición química de las muestras estudiadas.

Tabla 1. Propiedades Físicas de las arcillas

Propiedad	Muestra MB	Muestra MA
pH	9.30	9.16
CCC meq/100g	117.5	120.0
Densidad Aparente (g/l)	820 - 850	930
Indice de Hinchamiento (ml)	5.3	7

Tabla 2. Composición química de las arcillas estudiadas

Componentes	Arcilla MB	Arcilla MA	Montmorillonita (Ref.11)
Óxidos	Composición Química (% en peso)		
SiO ₂	62.76	61.27	47.9 - 51.2
Al ₂ O ₃	12.13	26.91	20.0 - 27.1
Fe ₂ O ₃	3.04	1.16	0.2 - 1.4
MgO	2.04	no det.	2.1 - 6.6
CaO	1.79	2.28	1.0 - 3.7
Na ₂ O	2.13	no det.	0.3 - 0.8
K ₂ O	0.54	no det.	0.2 - 0.6
H ₂ O	14.89	8.95	17.1 - 23.7
Insolubles	0.68	—	Variable

Modificación estructural de las arcillas

Purificación: La mayoría de las bentonitas en su estado natural no vienen puras sino acompañadas de ciertos materiales tales como feldespatos, cuarzos, micas y materia orgánica, es por ello que el primer paso realizado fué la purificación de las arcillas, a través de la obtención de la fracción montmorillonítica $\leq 2\mu\text{m}$. El procedimiento empleado fué a través de la decantación controlada en los tubos de Attenberg, separándose cada 16 horas los primeros 20 cm de solución, que por aplicación de la ley de Stokes corresponden a la fracción $\leq 2\mu\text{m}$. Esta operación se repite varias veces hasta que la fase líquida esté clara. Denominación: MA finos y MB finos.

Posteriormente, la arcilla fue incorporada y mezclada con agua desionizada poco a poco hasta conseguir la homogenización de la mezcla. La relación arcilla/agua empleada fue de 1/5. En caso de presentarse aglutinamiento, se requirió del uso de un defloculante (trifosfato sódico) que disperse la arcilla (9).

Descarbonatación y Homoionización: La eliminación de los carbonatos se hizo con ácido acético 1N en una relación de 10 ml/g de muestra, lavando la muestra varias veces con volúmenes iguales de agua.

A continuación, el sólido decantado se suspende en una solución de NaCl 1M, en una relación de 8 ml/g de muestra, que tras de una agitación vigorosa por 15 minutos, se deja reposar 24 horas, al cabo de este tiempo se reemplaza la solución clara sobrenadante por un volumen igual de solución fresca. Este procedimiento se repite tres veces, y posteriormente se lava con agua hasta la eliminación de los cloruros (max. 0.5 %) (6).

Preparación de la solución generadora del pilar de aluminio: Como agente generador del pilar, se utilizó una solución 0,11M de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y otra solución 0,5 M de NaOH en las proporciones adecuadas para obtener la relación molar OH/Al de 2,7. La solución obtenida se dejó envejecer durante 2 h a 60°C en reflujo (6,7).

La intercalación se realizó por intercambio catiónico entre el ión sodio de la arcilla y los policationes de aluminio, preparados según el procedimiento anterior. La adición de la solución generadora del pilar se realizó lentamente, sobre la arcilla disgregada con agitación constante. La relación ensayada Al/arcilla fue de 11.25 meq/g. Muestras: AAL y BAL. El

lavado posterior fue por filtración al vacío hasta eliminar los cloruros. El sólido se secó en estufa a 80°C, para finalmente ser calcinada a 300 y 400°C por 2 horas.

Activación Termoácida: En esta etapa, las arcillas seleccionadas fueron sometidas a la acción del ácido clorhídrico a diferentes concentraciones (0.5; 1; 3; y 4N), en un reactor con reflujo, y mantenidas bajo agitación y temperatura constante (60, 80 y 100 °C), a 1 atm de presión y durante 1 hora. Posteriormente se procedió a la eliminación los restos de ácido del lodo activado. El lavado de la arcilla con agua desionizada fue realizado en un filtro Buchner. Finalmente, el secado se realizó en una mufla a 60°C durante una noche, la arcilla una vez seca, fue molida y clasificada por malla Tyler N°60, y mantenidas en el desecador hasta el momento de su uso.

CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS

Se inició la caracterización de las muestras con el estudio de las bandas de los espectros IR, dado que esta técnica nos puede dar información acerca de la estructura y tipo de enlaces producidos en el material. En la figura 1, se muestran los espectros IR tanto del material original (MA), el intercambiado con sodio (ANAFIN) y del modificado tras la activación y el pilaramiento con aluminio.

Las vibraciones de tensión a 3626 cm⁻¹ de los OH⁻ estructurales de la capa octaédrica, aumenta su intensidad en la ANAFIN respecto al original, debido a las sustituciones isomórficas que ocasiona además desplazamientos de los modos vibracionales Al-OH-Al (916 cm⁻¹) y Al-OH-Mg (843 cm⁻¹).

Los picos que aparecen a 3549 y 3417 cm⁻¹ y que tienen también su repercusión en la zona correspondiente a las vibraciones de deformación de las moléculas de agua (1637 cm⁻¹), presentan ligeras modificaciones en su anchura tras el proceso de activación y pilaramiento, y que pueden deberse a las posiciones ocupadas en el espacio interlaminar por otras especies poliméricas de aluminio, con una disminución de su intensidad por efecto de la calcinación (pérdida del agua fisisorbida).

De igual manera, la banda correspondiente a las vibraciones de tensión del enlace Si-O-Si de la capa tetraédrica a 1032 cm⁻¹ se estrecha lige-

ramente en las muestras modificadas, comparada con el material de partida; este efecto se corrobora con la reducción de la intensidad del pico a 520 cm^{-1} correspondiente a la banda de deformación de Si-O.

Analizando las muestras preparadas a partir de la arcilla B (Figura 2), se encuentra un comportamiento similar en algunas bandas, así, la señal cerca de 3633 cm^{-1} de los OH estructurales disminuye su intensidad con el apilamiento, en tanto que las señales a 3549 , 3417 y 1637 cm^{-1} prácticamente desaparecen con la calcinación.

Un hecho a destacar es la fuerte señal que aparece en la MBFIN hacia aproximadamente 1100 cm^{-1} y que se solapa con la señal a 1040 cm^{-1} , correspondiente a la banda de deformación de Si-O-Si y que en este caso podrá deberse a la señal producida por la presencia de las trazas de illita y cristobalita (de estructura Si-O), ello también es corroborado por la mayor intensidad de la banda a 795 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de deformación de Si-O-Si.

Análisis mineralógico, la identificación de las fases existentes y la estabilidad térmica de las arcillas activadas y modificadas (PILCs), se realizó por medio de Difracción de Rayos X (DRX). Para ello las muestras fueron irradiadas con tubo de cromo a una velocidad de 1 grado/min en un difractor marca TUR M62.

Los espaciados basales de la muestra MA finos, corresponden exactamente a los de la ficha Power Diffraction Standards U.S.A. N°13-135, el cual indica que se trata de una montmorillonita cálcica pura. El DRX de la muestra MB finos, por el contrario, presente además de los picos característicos de una montmorillonita básica (ficha 3-0016), otros picos que se atribuyen a pequeñas trazas de micas, tipo illitas (ficha 9-334), feldspatos tipo oligoclasa (ficha 9-457) y cuarzos tipo a-cristobalita SiO_2 (ficha 11-695).

En cuanto al proceso de preparación de las arcillas activadas y pilareadas. Los difractogramas de las muestras ANAFIN, AAL, AAL300 y AAL400 (Figura 3), indican los pasos seguidos para obtener un material pilareado. Se observa que el espaciado basal $d(001)$ indicativo del espaciado interlaminar de la arcilla, ha sido modificada de $14,93\text{ \AA}$ (del material de partida) a $12,32\text{ \AA}$ después de la homoionización con sodio (muestra ANAFIN), esto es explicable debido a la sustitución de los

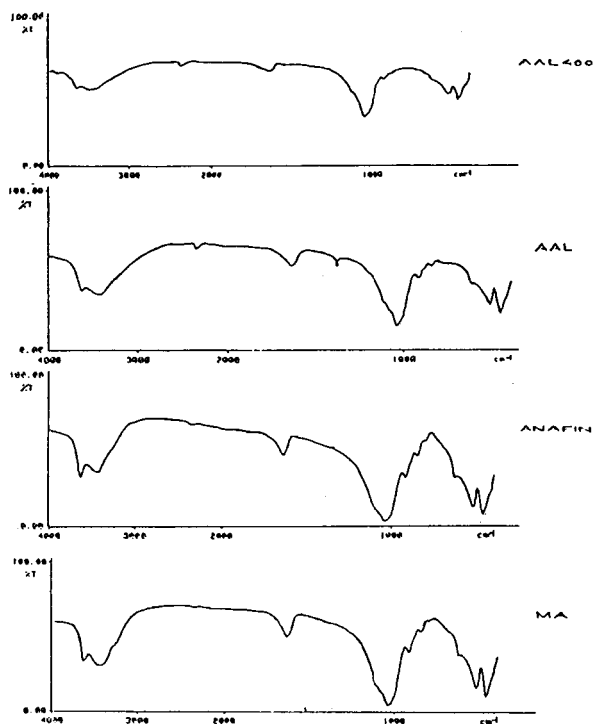


Figura 1. Espectros IR. Proceso de apilamiento. Muestra MA.

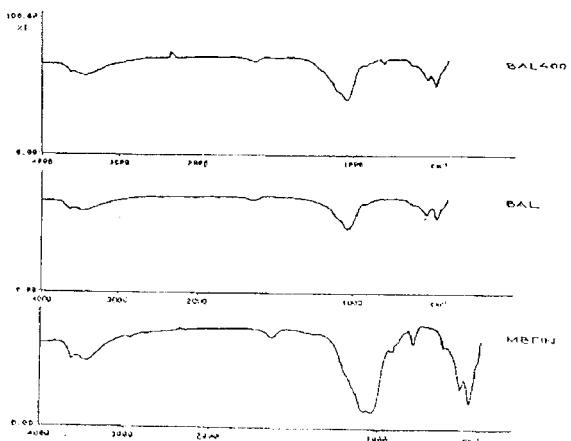


Figura 2. Espectros IR. Proceso de apilamiento. Muestra MB.

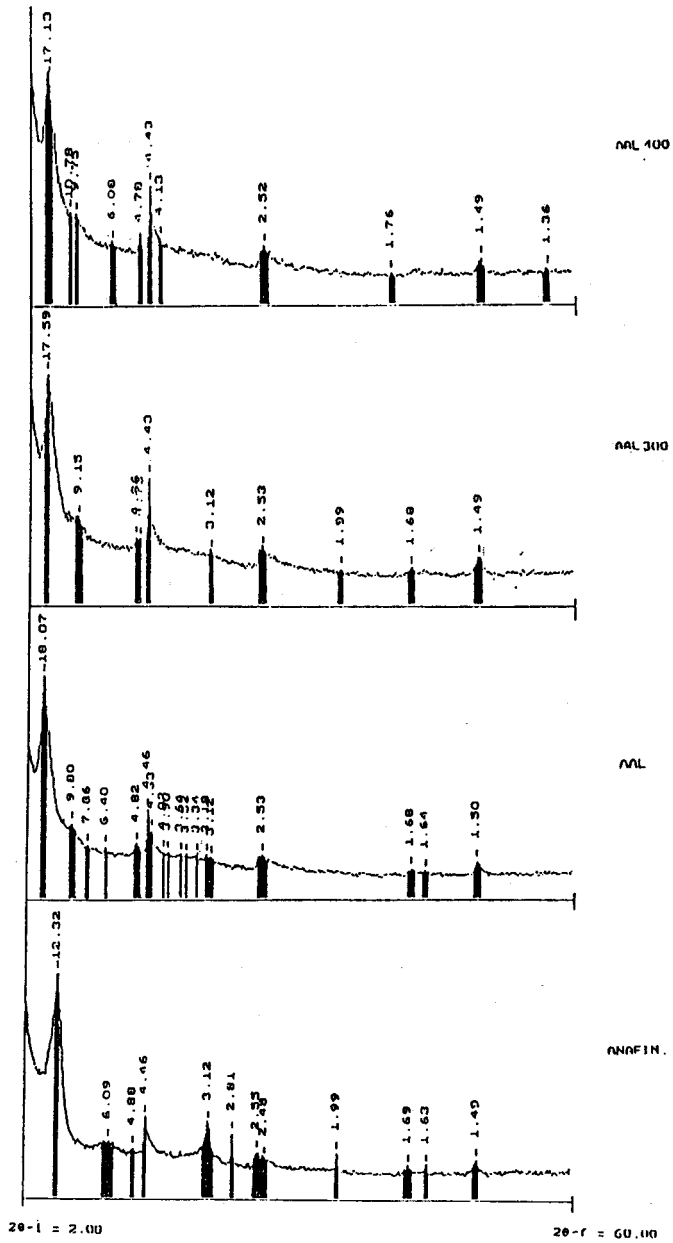


Figura 3. DRX del Proceso de apilamiento. Arcilla MA.

caciones de cambio de la arcilla (Ca, Mg) por Na^+ , catión de menor tamaño respecto a los otros.

Tras el proceso de activación y pilaramiento con Al, es notable el crecimiento de dicho espaciado basal hasta un valor de 18,07 Å, lo cual nos indica que la abertura interlamilar ha sido aumentada 6 Å con respecto a ANAFIN.

También se observa que prevalecen los picos originales, principalmente el espaciado $d(060)$ correspondiente a una distancia basal de 1,59 - 1,60 Å, que es típico de las montmorillonitas dioctaédricas, la no modificación de esta señal por el proceso de pilaramiento nos confirma que se ha logrado el objetivo buscado, abrir la lámina, exponiendo su área interna, sin alterar su estructura original. Tras el proceso de calcinación el espaciado $d(001)$ disminuye de 18,07 Å a 17,59 Å (300 °C) y a 17,13 Å (400 °C), indicando que los pilares formados son estables térmicamente hasta 400 °C.

Un procedimiento similar se efectuó con la muestra MB. En la Figura 4 se observa que tras el proceso de apilaramiento, el espaciado d_{001} ha incrementado su valor de 14.05 a 17.59 Å, es decir un incremento de 3.5 Å, menor que en el caso de la muestra MA, ello se puede atribuir a la presencia de trazas de otros materiales cuyos picos prevalecen a 4.46, 3.36 Å (illita) y 4.04 Å (crystalita), éstos estarían ocupando lugares en el espaciado interlamilar no sustituidos por el hidroxilación de aluminio. Ello se corrobora por la mayor acentuación del pico que aparece en las proximidades de 9.4Å, indicativo de especies de aluminio que no se han apilado completamente y que se acentúa tras la calcinación de las muestras. Sin embargo, la presencia en todos los casos del pico a 1.5Å, correspondiente al espaciado basal d_{060} , indicaría que la estructura dioctaédrica de la arcilla no ha sido modificada.

APLICACION DE LA ARCILLA EN LA DECOLORACION DE ACEITES

La bentonita modificada por los procedimientos anteriormente indicados, fue aplicado en la decoloración de aceites. Los aceites de origen animal y vegetal, cuando son tratados con estos materiales activados se convierten en productos intermedios neutros, inodoros e insípidos que sirven para obtener productos refinados. El procedimiento seguido con-

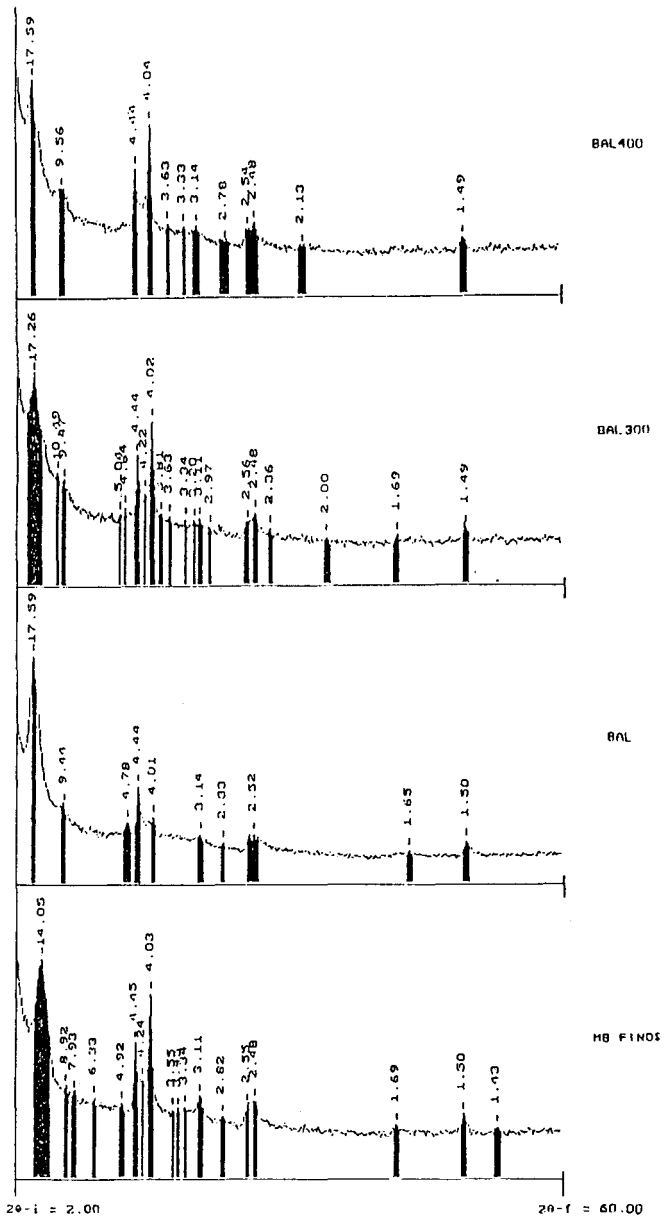


Figura 4. DRX del Proceso de apilamiento. Arcilla MB.

sistió en calentar el aceite crudo sin decolorar hasta 80 ó 90°C, luego se adiciona la arcilla y se agita junto con el aceite por aproximadamente 20 minutos en un vacío de 300 mmHg, para posteriormente filtrar la mezcla en un filtro prensa.

Las pruebas de adsorción se realizaron mediante la evaluación de tres parámetros: color, acidez libre (%) y cantidad de jabón (ppm). La prueba de jabón determina la cantidad de jabón presente en los aceites como NaOH, ello se debe a que en la refinación podemos tener jabón, soda cáustica, o combinación de ambos permaneciendo como trazas en el aceite. Para esta prueba el aceite es valorado con HCl 0.01N empleando como indicador el azul de bromofenol.

El porcentaje de acidez libre en la mayoría de los tipos de grasas y aceites se calcula como ácido oleico. La valoración se realiza con NaOH 0.1N en una muestra de aceite calentada de 60° a 65°C, y utilizando solución indicadora de fenoltaleína.

Los pigmentos carotenoides y otros, asociados naturalmente a los aceites de buena calidad, se eliminan con relativa facilidad por neutralización ordinaria y, sobre todo, por tratamientos de decoloración; sin embargo, los productos de degradación muy coloreados, que contribuyen en gran parte a dar mal color a los aceites de mala calidad, ofrecen mucha resistencia a su eliminación. Por dicha razón, el color de un aceite, después de su neutralización y decoloración es un índice de calidad más satisfactorio que el color del aceite bruto o el color después de su neutralización.

La valoración del color se efectuó colocando el aceite filtrado en unos portamuestras especiales dentro de un colorímetro, en donde se establece el color según la escala Lovibond.

Las pruebas de adsorción fueron realizadas en la Cia. Alicorp-Planta FAL, utilizando dos lotes de aceite de algodón (Ref. Alg.). El blanqueo es considerado óptimo cuando las características de color y acidez libre del producto blanqueado son las más bajas posibles y, sea nulo el contenido de jabón. El adsorbente usado en planta es identificado como M-6. Se utilizó la siguiente nomenclatura para la identificación de las muestras ensayadas: x P/a/b.

Donde:

x = Muestra de arcilla: A= bentonita cálcica, B= bentonita sódica.

P = Tratamiento empleado: Al= pilaramiento con Aluminio,
Ca,Na = Homoionización con Ca o Na.

a,b = Temperatura y concentración del tratamiento ácido.

Los resultados obtenidos, se muestran en la Tabla 3 y 4.

Tabla 3: Pruebas de adsorción. Primer lote

Muestra	Color (RL)	Acidez (%)	Jabón (ppm)
Ref. Alg.	16.8	0.06	106.4
BNa/80/0.5	8.8	0.07	22.8
BAI/80/0.5	9.0	0.08	38.0
BAI/80/1	9.0	0.09	15.2
AAI/80/0.5	12.4	0.09	13.7
M-6	4.8	0.08	15.2

De los resultados obtenidos en lo referente al color y contenido de jabón, se observa de las Tablas 3 y 4, que los valores han disminuido con respecto al aceite refinado de algodón inicial. La aplicación del método de apilaramiento combinado con la de activación mejora los resultados, más cuando las condiciones de temperatura y concentración son mayores, alcanzándose a obtener contenidos nulos de jabón y valores de color de 7.2 (muestra AAI/100/4), muy similares a los obtenidos con el adsorbente empleado en planta (M-6), y dentro de los límites establecidos de calidad. Según las normas N.C.P.A. y N.Y.P.E. (12), los límites de color rojo Lovibond establecidos en el comercio de aceites refinados de primera calidad, es de 7.6.

Sin embargo se observa por el contrario, que los contenidos en ácidos grasos libres se incrementa, mucho más cuando se trabaja a mayores temperaturas y concentraciones, lo cual estaría indicando que el tratamiento estaría hidrolizando ligeramente el aceite, aumentando con ello, su contenido en ácidos grasos libres, en algunas pocas centésimas de ciento.

Las especificaciones para el contenido del aceite refinado en ácidos grasos libres según las normas N.C.P.A., N.S.P.A. y N.Y.P.E. (12), no son exactas, permitiéndose en cada caso un máximo del 0.10 al 0.25%, en nuestro caso se está dentro de este rango, pero con contenidos de acidez(%) algo mayores que el adsorbente empleados en planta (M-6).

Tabla 4: Pruebas de adsorción. Segundo lote

Muestra	Color (RL)	Acidez (%)	Jabón (ppm)
Ref. Alg.	13.5	0.05	26.5
ANa/60/0.5	13.0	0.07	15.2
ACa/60/0.5	12.0	0.08	7.6
ACa/80/0.5	11.2	0.07	7.6
AAL/80/1	12.3	0.07	7.6
BAI/100/3	9.5	0.08	0.0
AAI/100/3	10.5	0.13	0.0
AAI/100/4	7.2	0.15	0.0
M-6	7.5	0.06	0.0

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos hasta el momento, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- a) La aplicación del método de pilaramiento con aluminio, en arcillas naturales peruanas, ha sido exitosa, lográndose materiales estables hasta 400°C, sin alteración de su estructura interna.
- b) La preparación de materiales adsorbentes por el método de pilaramiento y activación, ha resultado eficiente logrando aumentar la capacidad decolorante de las arcillas naturales.
- c) Dicha capacidad decolorante parece estar directamente relacionada con las condiciones de tipo de material, concentración y temperatura del tratamiento, obteniéndose valores de color y jabón cercanos a los obtenidos con el decolorante empleado en planta.

AGRADECIMIENTOS

La autora expresa su agradecimiento a la Compañía ALICORP Planta FAL, por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. Sterte, J. 1988. *Catalysis Today*. 2, 219.
2. Vaughan, D.E.W.; Maher, P.K.; Alberx, E.W. 1973. Patent 3.775.345, 1-14.
3. Burch, R. 1988. *Catalysis Today* 3 (2-3), 503-508.
4. Figueras, F. 1988. *Cat.Rev.Sci.Eng.* 30, 3-12 .
5. Gutierrez, E. y Ruiz-Itzky, E. : *Pillared layered structures*. Ed. I.V.Mitchell. Elsevier, London 199-208. 1990.
6. Sun Kou, M.R. *Tesis Doctoral*. Univ. Complutense de Madrid. 1994.
7. Molina, R.; Poncelet, G.; and Schutz, A. 1994. *Journal of Catalysis* 145, 1-8.
8. Vieira Coelho, A; and Poncelet, G.: *Pillared layered structures*. Ed. I.V.Mitchell. Elsevier. London 1990.
9. Schooneveldt, R.A; 1993. *Clays and Clay Miner.* 41, 5 .
10. Molina, R.; Vieira-Coelho, R; Poncelet, G.; 1992. *Clays and Clay Miner*, 40, 3 .
11. Betejtin, A. 1977. *Curso de Mineralogía*. Moscú. Ed. MIR, 3a Edición, 628.
12. Bayley, A.E.. 1950. *Aceites y grasas industriales*. Ed. Reverte 413-417 .

