

## Adsorción de plomo, cinc y níquel en arcillas de la provincia de Entre Ríos: efecto del pH en la capacidad de remoción

V. Corne, E. Centurión, M.S. Romano, N.E. Eggs, R.R. Azario y M.C. García  
*Departamento de Materias Básicas-Facultad Regional Concepción del Uruguay-Universidad Tecnológica Nacional. Concepción del Uruguay, Entre Ríos. cornev@frcu.utn.edu.ar*

### Resumen

Entre las diversas causas responsables de la degradación de los recursos hídricos se encuentra la contaminación por metales pesados. Estos xenobióticos constituyen un serio problema ambiental debido a su naturaleza no biodegradable, persistente y acumulativa. Distintas tecnologías destinadas a la remoción de estos tóxicos en aguas han sido desarrolladas, siendo el proceso de adsorción uno de los más empleados. Asimismo, entre los diversos materiales utilizados como adsorbentes, las arcillas han demostrado ser uno de los más efectivos para la remoción de iones metálicos en solución.

La provincia de Entre Ríos dispone de grandes volúmenes de minerales arcillosos que permanecen como pasivos ambientales luego de la explotación de canteras dedicadas a la extracción de rocas de aplicación y, una manera de aprovechar estos recursos podría ser mediante su empleo como materiales adsorbentes.

En base a esto, el objetivo de este proyecto se enmarcó en evaluar la capacidad de remoción de metales divalentes como plomo, cinc y níquel en solución mediante el uso de arcillas regionales. Dado que el pH del medio es un factor determinante en la eficiencia del proceso de sorción, en esta etapa del trabajo el interés se centró en evaluar la influencia de este parámetro en la capacidad de adsorción de estos iones.

La caracterización del material arcilloso utilizado como adsorbente mediante espectroscopía IR sugiere que el mismo estaría formado mayoritariamente por caolinita. Los resultados obtenidos en los estudios de sorción para los distintos metales analizados revelaron que el equilibrio se alcanza rápidamente y que los niveles de remoción aumentan en la medida que se incrementa el pH del medio. Esto último puede justificarse en base a que a pH ácidos los protones compiten con los iones metálicos por los sitios de adsorción de la arcilla. A medida que el pH de la solución aumenta la concentración de protones disminuye, favoreciéndose así la unión de los iones divalentes ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ). En todos los casos, se registró un marcado incremento en la adsorción hasta pH cercanos a 4-5, obteniéndose niveles de remoción hasta 90 % para  $\text{Pb}^{2+}$  y próximos a 45 % para  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Por encima de estos pH no se registraron cambios significativos en la capacidad de adsorción. Este estudio constituye la primera etapa en la optimización de los distintos parámetros involucrados en el proceso de sorción de metales divalentes en arcillas de la región.

**Palabras claves:** adsorción, arcillas, metales pesados, pH.

### Introducción

La contaminación de los recursos naturales por metales pesados constituye un serio problema ambiental. Entre los elementos metálicos más perjudiciales se encuentran cadmio, cobre, cromo, níquel, cinc, plomo y mercurio<sup>1</sup>. La liberación de

estos tóxicos a los ecosistemas se genera a partir de diversas fuentes tales como residuos domésticos, desechos agrícolas o efluentes industriales. La exposición de los sistemas biológicos a concentraciones elevadas de estos contaminantes provoca efectos adversos graves<sup>2</sup>. Por ello, resulta de vital importancia mantener un estricto control de los niveles de estos elementos metálicos en el ambiente, con el fin de preservar la integridad de los ecosistemas.

Los medios acuáticos constituyen los principales sitios afectados por este tipo de contaminación. A raíz de ello, varios métodos destinados a la remoción de estos tóxicos en aguas han sido desarrollados<sup>1,3</sup>. Entre estos, el proceso de adsorción se ha convertido en uno de los elegidos para la remoción de metales en aguas contaminadas ya que ha demostrado ser muy efectivo, económico, versátil y simple<sup>4</sup>.

Entre los diversos materiales utilizados como adsorbentes, las arcillas han tenido una vasta aplicación en la remoción de distintos contaminantes, en especial de metales pesados, dada su eficacia como adsorbente, gran disponibilidad y bajo costo. Las arcillas se caracterizan por poseer una alta superficie específica y una elevada capacidad de intercambio catiónico. Además, la mayoría de estos minerales presenta una carga negativa neta, por lo cual resultan muy eficaces para remover cationes metálicos en solución<sup>4,5</sup>. La elevada capacidad de adsorción de las arcillas se debe, en gran medida, a la existencia de varios tipos de sitios activos en la superficie, que incluyen sitios ácidos de Brønsted y de Lewis y sitios de intercambio iónico<sup>4</sup>. Consecuentemente, entre los distintos factores que afectan el proceso de sorción, el pH del medio es una variable determinante que controla la interacción del metal con la arcilla. Dependiendo del pH de trabajo, los protones pueden competir con los cationes metálicos por los sitios activos de unión a la arcilla afectando de manera significativa la eficiencia del proceso<sup>6</sup>.

Entre Ríos es una provincia que posee una importante actividad minera, la cual se restringe a la extracción de rocas de aplicación. Como consecuencia de este tipo de actividad, en estas explotaciones permanecen abandonados grandes volúmenes de materiales arcillosos, convirtiendo a estos yacimientos en lo que se conoce como pasivos ambientales mineros<sup>7</sup>. Dentro de este marco de situación, resulta de vital importancia la búsqueda de soluciones que contribuyan a la remediación y restauración de estos sitios afectados.

En base a lo expuesto en párrafos precedentes, una manera de aprovechar estos residuos arcillosos podría ser mediante su empleo como potenciales adsorbentes de metales contaminantes. Por ello, en este proyecto se propone evaluar la capacidad de remoción de metales pesados en solución mediante el uso de arcillas regionales, llevando a cabo un análisis de los parámetros que afectan el proceso de sorción así como también la caracterización de los materiales utilizados. Inicialmente, los estudios se centraron en evaluar la capacidad de adsorción de metales divalentes como níquel, cinc y plomo. Asimismo, como el pH del medio es un factor clave que determina la eficiencia del proceso de sorción, en esta primera etapa del trabajo el interés se focalizó en estudiar la influencia de este parámetro en la capacidad de remoción de estos iones.

## **Materiales y métodos**

Como material adsorbente se utilizó arcilla de una cantera de la provincia de Entre Ríos, la cual fue secada y triturada de manera de obtener un tamaño de partícula inferior a 0,15 nm. La caracterización del mineral fue realizada mediante

espectroscopía infrarroja. El material arcilloso fue empleado para evaluar la capacidad de remoción de plomo, cinc y níquel en solución.

Los ensayos de sorción fueron realizados en condiciones batch (25 mL). Para ello, una determinada masa de arcilla fue puesta en contacto con una solución de plomo, níquel o cinc a un dado pH y la suspensión resultante se dejó agitando el tiempo correspondiente de manera de garantizar el equilibrio de sorción. En todos los casos se utilizó una relación sólido/líquido de 5 g/L y una concentración inicial del metal de 50 ppm. Las soluciones de plomo, níquel y cinc de 50 ppm fueron preparadas a partir  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  respectivamente. Se trabajó en un rango de pH inicial entre 1 y 8, el cual fue ajustado utilizando HCl (0,1 o 1,0 M) o NaOH (0,1 o 1,0 M). Para asegurar el equilibrio del proceso de sorción se evaluaron tiempos de contacto comprendidos entre 10 y 480 minutos.

Finalizados los ensayos de sorción, las muestras fueron centrifugadas, filtradas y se procedió a la cuantificación de metal residual en la solución recolectada. La determinación del metal remanente se realizó por espectroscopía de absorción atómica utilizando una llama de aire-acetileno a una longitud de onda de 283,3 nm para el plomo, 213,9 nm para el cinc y 232,0 nm para el níquel. El porcentaje de remoción se calculó según la siguiente ecuación:

$$\% \text{ remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \%$$

donde  $C_i$  es la concentración inicial del metal divalente ( $\text{M}^{2+}$ ) y  $C_f$  es la concentración de  $\text{M}^{2+}$  luego de los ensayos de sorción.

Todos los ensayos se realizaron como mínimo por triplicado. Los resultados se expresaron como la media  $\pm$  el error estándar de la media.

## Resultados y discusión

### Caracterización del material:

Como parte de las metodologías a emplear para la caracterización del material arcilloso, hasta el presente se han realizado estudios de espectroscopía infrarroja. Este tipo de espectroscopía ha sido muy utilizada para estudiar la estructura, tipos de enlaces y propiedades químicas de minerales de arcilla<sup>8</sup>. FT-IR es un método complementario a la difracción de rayos X y otras técnicas utilizadas para la caracterización de arcillas<sup>9</sup>. En la Figura 1 se muestra el espectro FT-IR del material arcilloso utilizado como adsorbente y en la Tabla 1 se resumen las bandas de absorción más significativas del espectro.

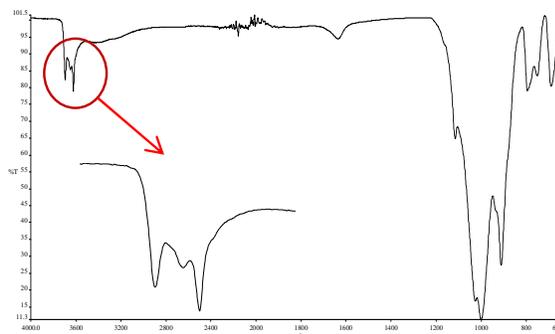


Figura 1. Espectro IR del material arcilloso utilizado como adsorbente

Tabla 1. Bandas de absorción más significativas del espectro IR

$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	vibración
3696, 3653, 3622	estiramientos O-H
1115, 1030, 999	estiramientos Si-O
940, 911	flexión O-H

En base al patrón de vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H ( $3696$ ,  $3653$ ,  $3622$   $\text{cm}^{-1}$ ) se podría sugerir que el material arcilloso estaría formado mayoritariamente por caolinita<sup>9,10,11</sup>. La caolinita es fácilmente diferenciada de otros minerales de arcilla mediante espectroscopía IR debido a su patrón único en la región espectral de los estiramientos O-H<sup>11</sup>.

#### Ensayos de sorción:

Inicialmente, con el objeto de evaluar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de sorción entre la arcilla y los distintos metales divalentes, se ensayaron tiempos de contacto comprendidos entre 10 y 480 minutos. En todas estas experiencias se trabajó con una concentración inicial del metal de 50 ppm, una relación sólido/líquido de 5 g/L y el pH del medio próximo a 5. Este es el pH de las soluciones de  $\text{M}^{2+}$  sin modificar.

En la Figura 2 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos en función del tiempo para  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ . Como puede notarse, para los distintos metales estudiados el equilibrio de sorción se alcanzó rápidamente. En general, no se apreciaron cambios significativos en los niveles de remoción en el rango de tiempo evaluado.

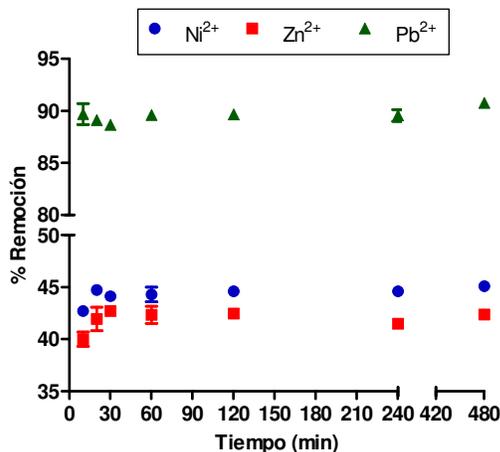


Figura 2. Efecto del tiempo en el porcentaje de remoción de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ .

Posteriormente, se procedió a analizar el efecto del pH del medio en la eficiencia del proceso de sorción. Tal como se mencionó, las experiencias para evaluar el tiempo de equilibrio fueron llevadas a cabo a pH 5. Por ello, para los ensayos a distintos pH se definió un tiempo de contacto de 2 horas para asegurar el equilibrio al variar el pH del medio.

Se evaluó un rango de pH comprendido entre 1 y 8. En todas estas experiencias se trabajó con una relación sólido/líquido de 5 g/L y una concentración inicial del metal de 50 ppm. En la Figura 3 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos en función del pH del medio para los tres metales analizados. Se representan los niveles de remoción para  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  hasta pH 5, 6 y 7 respectivamente. En cada caso, a pH superiores a estos comenzó a observarse la aparición de precipitado en la solución inicial de metal (50 ppm), probablemente debido a la formación del correspondiente hidróxido<sup>6,12,13</sup>. Consecuentemente, los ensayos de sorción a  $\text{pH} > 5$  para plomo,  $\text{pH} > 6$  para cinc y  $\text{pH} > 7$  para níquel, no serían representativos para evaluar la eficiencia del proceso de adsorción, ya que la disminución de los niveles del metal divalente en solución no podría atribuirse solamente a la interacción del metal con la arcilla, sino también a la formación del precipitado.

Como se observa, para los distintos metales estudiados se registró un incremento en los porcentajes de remoción en la medida que se aumentó el pH del medio. Esto puede justificarse en base a que a pH ácidos la superficie de la arcilla se encuentra protonada y los iones metálicos deben competir con los protones por los sitios de adsorción de la arcilla. En la medida que el pH del medio aumenta, los sitios activos se deprotonan gradualmente y los cationes divalentes pueden unirse a los sitios de unión libres de la arcilla. En general, este comportamiento es común para la adsorción de cationes metálicos sobre superficies sólidas en medios con diferente acidez-basicidad<sup>6</sup>.

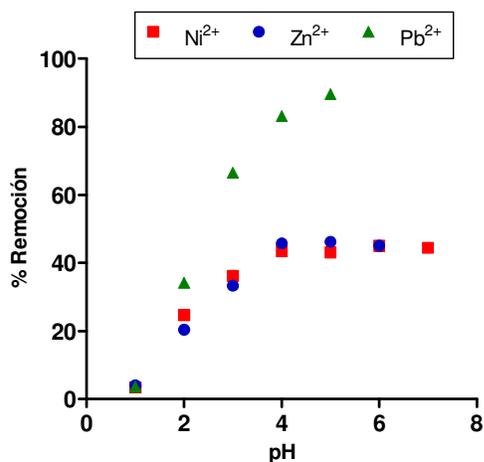


Figura 3. Efecto del pH en el porcentaje de remoción de Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>.

Para níquel y cinc se registró un marcado aumento en la adsorción hasta alcanzar un pH igual a 4, para los cuales se registraron porcentajes de remoción de  $43,5 \pm 0,7$  % y  $45,7 \pm 0,4$  % respectivamente. Por encima de este valor de pH los niveles de remoción no sufrieron cambios significativos. En el caso del plomo también se observó un importante incremento en la adsorción hasta alcanzar pH cercanos a 4-5 pero, en este caso, se obtuvieron mayores porcentajes de remoción,  $83,1 \pm 0,6$  % a pH 4 y  $89,6 \pm 0,9$  % a pH 5. Algunos autores han sugerido que la mayor capacidad de retención de plomo a estos pH podría deberse, entre otros factores, a que este metal se adsorbería tanto en su forma de Pb<sup>2+</sup> como a través de la especie monovalente Pb(OH)<sup>+</sup>, mientras que los metales cinc y níquel serían adsorbidos solamente en su forma divalente (Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup>)<sup>14,15</sup>. Esta misma tendencia en las diferentes capacidades de remoción de plomo, níquel y cinc también se ha observado al emplear otras arcillas como adsorbentes<sup>14,16</sup>.

## Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la capacidad de remoción de metales divalentes en solución utilizando como adsorbente una arcilla de la provincia de Entre Ríos. La caracterización del material arcilloso por espectroscopía infrarroja podría sugerir que el mismo estaría constituido mayoritariamente por caolinita. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que el equilibrio de sorción para los sistemas evaluados se alcanza rápidamente y que el pH del medio es un factor clave que regula la eficiencia del proceso. Para los distintos metales estudiados se observó un marcado incremento en los niveles de remoción en la medida que se aumentó el pH del medio hasta 4-5. Por encima de estos valores de pH no se registraron cambios significativos en los niveles de adsorción. Además, la capacidad de remoción varió según el orden Pb<sup>2+</sup> >> Zn<sup>2+</sup> ≈ Ni<sup>2+</sup>.

Estos estudios constituyen la primera etapa en la optimización de los distintos parámetros involucrados en el proceso de sorción de metales divalentes en arcillas de la región y han puesto de manifiesto la potencial aplicación de estos materiales arcillosos como potenciales adsorbentes de metales contaminantes. De esta manera, los resultados obtenidos en este trabajo podrían contribuir a la búsqueda de

soluciones a problemas ambientales como son la remediaci3n de pasivos ambientales y el tratamiento de aguas contaminadas.

## Referencias

1. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian J. Chem.* 4 (2011) 361-377.
2. Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton, D.J. Heavy Metal Toxicity and the Environment. *EXS 101* (2012) 133-164.
3. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407-418.
4. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 140 (2008) 114-131.
5. Udin, M.K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 438-462.
6. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. Adsorption of Ni(II) on clays. *J. Colloid Interface Sci.* 295 (2006) 21-32.
7. Kirschbaum A., Murray J., Arnosio M., Tonda R., Cacciabue L. Pasivos ambientales mineros en el noroeste de Argentina: aspectos mineral3gicos, geoqu3micos y consecuencias ambientales. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 29 (2012) 248-264.
8. Madejova, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib. Spectrosc.* 31 (2003) 1-10.
9. Djomgoue P., Njopwouo, D. FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 3 (2013) 275-282.
10. Segura Gonz3lez E.A., Olmos D., Gonz3lez-Gaitano G., Orgaz B., Gonz3lez-Benito J. Effect of kaolin nanofiller and processing conditions on the structure, morphology, and biofilm development of polylactic acid. *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 42676.
11. M3ller C. M., Pejdic B., Esteban L., Delle Piane C., Raven M., Mizaikoff B. Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: An Innovative Strategy for Analyzing Mineral Components in Energy Relevant Systems. *Sci. Rep.* 4 (2014) 6764.
12. Adebowale K.O., Unuabonah I.E., Olu-Owolabi B.I. The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. *J. Hazard. Mater.* 134 (2006) 130-139.
13. Oubagaranadin J.U.K., Murthy Z.V.P. Adsorption of Divalent Lead on a Montmorillonite-Illite Type of Clay. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 10627-10636.
14. Ayari F., Srasra E., Trabelsi-Ayadi M. Removal of Lead, Zinc and Nickel Using Sodium Bentonite Activated Clay. *Asian. J. Chem.* 19 (2007) 3325-3339.
15. Saha U. K., Taniguchi S., Sakurai K. Adsorption Behavior of Cadmium, Zinc, and Lead on Hydroxyaluminum- and Hydroxyaluminosilicate-Montmorillonite Complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65 (2001) 694-703.
16. Jiang M., Jin X., Lu X., Chen Z. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination* 252 (2010) 33-39.