

# APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS ARCILLOSOS PARA LA REMOCIÓN DE METALES DIVALENTES EN SOLUCIÓN

Autores: Ana J. Maskavizan, Emiliano Centurión, Nancy. E. Eggs.

Tutores: Valeria Corne y María 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

La contaminación de los recursos hídricos por metales pesados constituye un problema ambiental grave debido a la naturaleza no biodegradable, persistente y acumulativa de estos tóxicos. Distintas tecnologías destinadas a la remoción de estos contaminantes en aguas han sido desarrolladas, siendo el proceso de adsorción uno de los más empleados. Entre los diversos materiales utilizados como adsorbentes, las arcillas han tenido una vasta aplicación para la remoción de iones metálicos en solución dada su eficacia, disponibilidad y bajo costo.

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

En base a ello, el objetivo de este estudio se enmarcó en investigar la remoción de metales divalentes ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ ) en solución mediante el uso de arcillas regionales.

El material arcilloso empleado como adsorbente fue extraído de una cantera ubicada en la provincia de Entre Ríos. La caracterización del mineral mediante espectroscopía infrarroja sugirió que el mismo está formado mayoritariamente por caolinita. Por otro lado, los resultados obtenidos en los ensayos de sorción revelaron que la capacidad de remoción varió según el orden  $\text{Pb}^{2+} \gg \text{Cu}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+}$ . En todos los casos el equilibrio de sorción entre la arcilla y el metal se alcanzó rápidamente. En cuanto al pH del medio, este resultó ser un factor determinante en la eficiencia del proceso de sorción. Asimismo, pudo observarse que el aumento en la masa de arcilla mejoró la remoción de los contaminantes como consecuencia de la mayor disponibilidad de los sitios de unión, mientras que el incremento en la concentración inicial del metal provocó una disminución en los porcentajes de adsorción como resultado de una probable saturación del adsorbente. Finalmente, se encontró que el modelo de Freundlich es el que mejor describe el equilibrio de sorción de los metales divalentes  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  sobre estos minerales de arcilla.

Este estudio de optimización de los parámetros involucrados en el proceso de sorción de metales divalentes en arcillas de la región puso de manifiesto la potencial aplicación de estos materiales como adsorbentes de metales contaminantes. De esta manera, los resultados obtenidos en este trabajo podrían contribuir a la búsqueda de soluciones a diferentes problemas como son la remediación de pasivos ambientales y el tratamiento de aguas contaminadas.

## 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>

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>6</sup> Dentro de este contexto, 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 divalentes ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ ) en solución mediante el uso de arcillas regionales, llevando a cabo un análisis de los distintos parámetros que afectan el proceso de sorción así como también la caracterización de los materiales utilizados.

### **Materiales y métodos**

Como material adsorbente se empleó 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 utilizado para evaluar la capacidad de remoción de cobre, plomo, cinc y níquel en solución.

Los ensayos de sorción fueron realizados en condiciones batch (25 mL) variando el pH (2 a 8), la relación sólido/líquido (1-120 g/L), la concentración inicial del metal (10 a 300 ppm) y el tiempo de contacto (10 a 480 minutos). Las correspondientes soluciones de cobre, plomo, níquel y cinc fueron preparadas a partir de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  respectivamente. Para ajustar el pH del medio se utilizó HCl (0,1 o 1,0 M) o NaOH (0,1 o 1,0 M).

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 se realizó por espectroscopía de absorción atómica utilizando una llama de aire-acetileno a una longitud de onda de 324,7 nm para el cobre, 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.

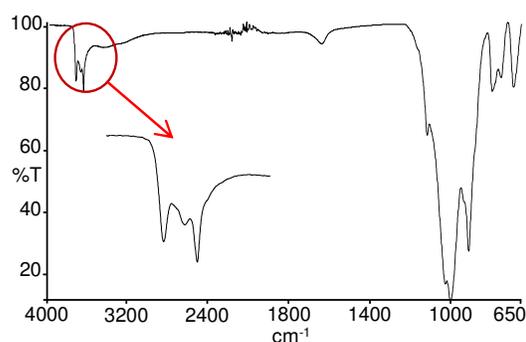
Todas las experiencias se realizaron como mínimo por triplicado. Los resultados se expresaron como la media  $\pm$  el error estándar de la media.

## 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. En la Figura 1 se muestra el espectro FT-IR del mineral utilizado como adsorbente y en la Tabla 1 se resumen las bandas de absorción más significativas del espectro.

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 está formado mayoritariamente por caolinita.<sup>7,8,9</sup> Esta última 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>9</sup>



**Figura 1.** Espectro IR del material arcilloso utilizado como adsorbente

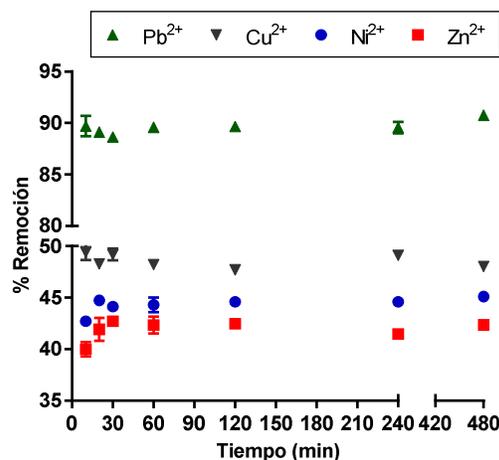
**Tabla 1.** Bandas de absorción más significativas del espectro IR

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

### 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. Para 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 sin modificar ( $\text{pH} \approx 5$ ).

En la Figura 2 se representan los porcentajes de remoción obtenidos en función del tiempo para  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . 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  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

Posteriormente, se procedió a analizar el efecto del pH del medio en la eficiencia del proceso de sorción, para lo cual se evaluó un rango comprendido entre 1 y 8. Para estos ensayos se trabajó con una relación sólido/líquido de 5 g/L, una concentración inicial del metal de 50 ppm y el tiempo de contacto fue establecido en 2 horas de manera de asegurar el equilibrio.

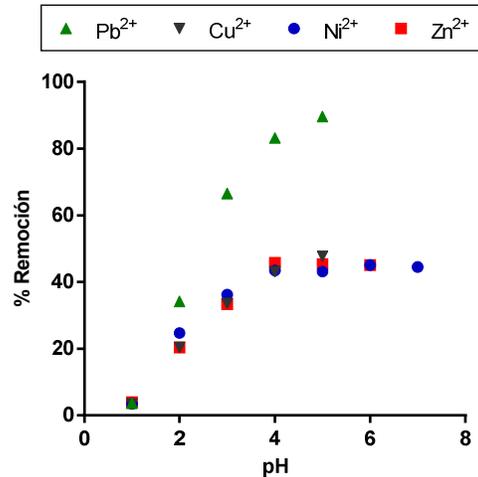
En la Figura 3 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos en función del pH del medio para los cuatro metales analizados. Para  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  se representan los niveles de adsorción

hasta pH 5 y para  $Zn^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  hasta pH 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, probablemente debido a la formación del correspondiente hidróxido.<sup>10,11</sup> Este último fenómeno dificulta la evaluación de la eficiencia del proceso de adsorción a estos pH, 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.

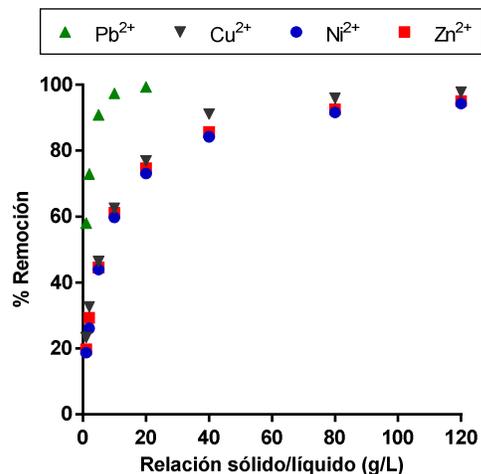
Para los distintos metales se registró un incremento en los porcentajes de remoción en la medida que se aumentó el pH del medio. Esto puede justificarse en base a que a pH ácidos la superficie de la arcilla se encuentra protonada y los iones metálicos deben competir con los protones por los sitios de adsorción de la arcilla. En la medida que el pH del medio aumenta, los sitios activos se desprotonan gradualmente y los cationes divalentes pueden unirse a los sitios de unión libres de la arcilla. Este comportamiento es común para la adsorción de cationes metálicos sobre superficies sólidas en medios con diferente acidez-basicidad.<sup>10</sup>

En general, los mejores porcentajes de remoción se obtuvieron para pH cercanos a 4-5, alcanzándose valores de  $89,6 \pm 0,9$  % para plomo,  $47,7 \pm 0,2$  % para cobre,  $45,7 \pm 0,4$  % para cinc y  $43,5 \pm 0,7$  % para níquel. 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  $Pb^{2+}$  como a través de la especie monovalente  $Pb(OH)^+$ , mientras que los metales cobre, cinc y níquel serían adsorbidos solamente en su forma divalente.<sup>12</sup>

Otro de los parámetros analizados en relación al proceso de sorción metal-arcilla fue la relación adsorbente/solución, la cual fue evaluada en un rango entre 1 y 120 g/L. Para estos ensayos se trabajó a pH 5, con concentración inicial del metal igual a 50 ppm y un tiempo de contacto de 2 horas. En la Figura 4 se representan los niveles de remoción obtenidos en función de las distintas relaciones adsorbente/solución. Como puede notarse, en la medida que se incrementó la cantidad de adsorbente se lograron mayores remociones de los contaminantes. Este tipo de comportamiento es frecuente cuando se aumenta el número de sitios de adsorción o el área superficial activa del material.<sup>10</sup> En el caso del plomo, los porcentajes de remoción más altos se alcanzaron al utilizar relaciones sólido/líquido entre 10 y 20 g/L, mientras que para lograr niveles de adsorción similares para los restantes metales fue necesario aumentar la masa



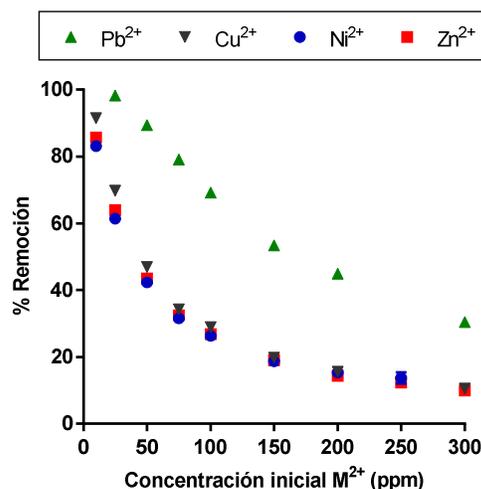
**Figura 3.** Efecto del pH en el porcentaje de remoción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$



**Figura 4.** Efecto de la cantidad de adsorbente en la remoción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$

de arcilla a proporciones entre 80 y 120 g/L. Estos resultados ponen nuevamente de manifiesto la mayor afinidad de la arcilla por el plomo.

Por otro lado, también se estudió cómo afecta la concentración inicial de los metales en la capacidad de remoción de los mismos. Para ello, se ensayaron valores de concentraciones de  $M^{2+}$  comprendidos entre 10 y 300 ppm. En todas estas experiencias se utilizó una relación sólido/líquido de 5 g/L, el pH del medio próximo a 5 y un tiempo de contacto de 2 horas. En la Figura 5 se presentan los porcentajes de remoción obtenidos para distintas concentraciones iniciales de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ . En todos los casos, en la medida que se aumentó la concentración de  $M^{2+}$  se registró una disminución en la capacidad de remoción. Este comportamiento puede ser resultado de una probable saturación del adsorbente.



**Figura 5.** Efecto de la concentración inicial de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  en el porcentaje de remoción

Finalmente, teniendo en cuenta que los equilibrios de adsorción pueden ser descritos mediante modelos teóricos cuyos parámetros brindan información acerca de las características de la superficie y la afinidad del adsorbente, se procedió a evaluar qué tipo de modelo describe mejor la interacción metal-arcilla. En este contexto, las isotermas de Freundlich y de Langmuir han sido ampliamente utilizadas para racionalizar estos fenómenos.<sup>13</sup> De esta manera, los datos experimentales fueron ajustados con ambos modelos y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 2. En un caso, los parámetros  $K_F$  y  $n$  representan la constante de afinidad de Freundlich y el coeficiente de heterogeneidad respectivamente, mientras que en el otro ajuste,  $q_{max}$  simboliza la capacidad máxima de retención del adsorbente y  $b$  es la constante de Langmuir, la cual refleja la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.

**Tabla 2.** Parámetros correspondientes a los modelos de Freundlich y Langmuir

Metal	Modelo de Freundlich			Modelo de Langmuir		
	$K_F$ (mg/g)	$n$	$R^2$	$q_{max}$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$
$Pb^{2+}$	6,01	4,39	0,977	14,33	1,02	0,879
$Cu^{2+}$	1,96	4,43	0,949	5,19	0,60	0,946
$Zn^{2+}$	1,69	4,04	0,962	5,12	0,34	0,942
$Ni^{2+}$	1,52	3,69	0,965	4,96	0,29	0,954

Tal como puede observarse, para los distintos casos analizados se encontró que los datos experimentales presentaron una mejor correlación (mayor valor del coeficiente  $R^2$ ) con el modelo de Freundlich. Estos resultados estarían indicando que los sitios de unión de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en la arcilla son heterogéneos y presentan diferentes afinidades hacia los adsorbatos.

## 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 sugirió que el mismo está constituido

mayoritariamente por caolinita. En base a los resultados obtenidos en los estudios de sorción pudo establecerse que la capacidad de remoción varió según el orden  $Pb^{2+} \gg Cu^{2+} \approx Zn^{2+} \approx Ni^{2+}$ . Asimismo, se encontró 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. Además, pudo observarse que el aumento en la relación adsorbente/solución mejoró la remoción de los contaminantes, mientras que el incremento en la concentración inicial del metal provocó una disminución en los porcentajes de adsorción. Por otra parte, el ajuste de los datos experimentales con distintos modelos teóricos reveló que la isoterma de Freundlich es la que mejor describe el equilibrio de sorción de los metales divalentes  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  sobre estos minerales de arcilla.

Finalmente, los promisorios resultados obtenidos en este trabajo han puesto de manifiesto la potencial aplicación de las arcillas de la región como adsorbentes de metales contaminantes y su consecuente contribución a la búsqueda de soluciones a problemas tales como la restauración 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.* **2011**, *4*, 361-377.
2. Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton, D.J. Heavy metal toxicity and the environment. *EXS.* **2012**, *101*, 133-164.
3. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* **2011**, *92*, 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.* **2008**, *140*, 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.* **2017**, *308*, 438-462.
6. Kirschbaum A., Murray J., Arnosio M., Tonda R., Cacciabue L. Pasivos ambientales mineros en el noroeste de Argentina: aspectos mineralógicos, geoquímicos y consecuencias ambientales. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* **2012**, *29*, 248-264.
7. Djomgoue P., Njopwouo, D. FT-IR Spectroscopy applied for surface clays characterization. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* **2013**, *3*, 275-282.
8. Segura González E.A., Olmos D., González-Gaitano G., Orgaz B., González-Benito J. Effect of kaolin nanofiller and processing conditions on the structure, morphology, and biofilm development of polylactic acid. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 42676.
9. Müller C.M., Pejčić 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.* **2014**, *4*, 6764.
10. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. Adsorption of Ni(II) on clays. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *295*, 21-32.
11. 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.* **2006**, *134*, 130-139.
12. Ayari F., Srasra E., Trabelsi-Ayadi M. Removal of lead, zinc and nickel using sodium bentonite activated clay. *Asian. J. Chem.* **2007**, *19*, 3325-3339.
13. Jiang M., Jin X., Lu X., Chen Z. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination.* **2010**, *252*, 33-39.