

## **ESTUDIO PRELIMINAR DE DESORCIÓN DE METALES DIVALENTES EN ARCILLAS DE LA PROVINCIA DE ENTRE RÍOS**

Autores: Emiliano Centurión, Ana J. Maskavizan, Melisa S. Romano.

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**

Entre las distintas metodologías utilizadas para la remoción de metales pesados en aguas contaminadas, la adsorción mediante el uso de arcillas ha sido una de las más empleadas dada la efectividad del proceso y la disponibilidad y bajo costo de las materias primas. Asimismo, la posibilidad de regeneración de los adsorbentes mediante procesos de desorción constituyen ventajas adicionales de este método. En este contexto, en trabajos previos se ha estudiado el aprovechamiento de materiales arcillosos como adsorbentes de metales divalentes ( $M^{2+}$ ) en solución, lográndose resultados promisorios. Continuando con esta línea de trabajo y, con el fin de evaluar la potencial regeneración de estos materiales, en esta instancia se planificó estudiar el comportamiento de desorción de  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  retenidos en las arcillas adsorbentes.

El material arcilloso utilizado en los ensayos fue extraído de una cantera ubicada en la provincia de Entre Ríos. Para los distintos sistemas  $M^{2+}$ -arcilla evaluados se encontró que los porcentajes de desorción dependieron del metal analizado y del pH del medio, registrándose los mayores niveles cuando se trabajó a pH próximos a 1. Finalmente, estos resultados constituyen la primera etapa de un estudio orientado a evaluar el comportamiento de desorción de sistemas  $M^{2+}$ -arcilla y la potencial regeneración y reutilización del material utilizado como adsorbente.

### **Introducción**

Entre las diversas causas responsables de la degradación de los recursos hídricos se encuentra la contaminación por metales pesados. La liberación de estos elementos a los medios acuáticos se produce a partir de fuentes tales como residuos provenientes de actividades agrícolas, desagües industriales, entre otros. La mayoría de los metales pesados son agentes cancerígenos y representan una amenaza grave para los seres vivos dada su naturaleza no biodegradable, persistente y acumulativa (Uddin, 2017). 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.

La adsorción es actualmente reconocida como un método económico y uno de los más efectivos para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados. Este tipo de proceso ofrece además ventajas adicionales como ser versatilidad y simplicidad en cuanto a diseño y operación y la posibilidad de regeneración y reutilización de los adsorbentes mediante adecuados procesos de desorción (Bhattacharyya y Gupta, 2008).

Distintos materiales han sido utilizados como adsorbentes, encontrándose a las arcillas como uno de los más efectivos para la remoción de iones metálicos en solución. La alta superficie específica, la elevada capacidad de intercambio catiónico y la carga negativa neta que presentan estos minerales son algunos de los factores que confieren a las arcillas sus excelentes propiedades como adsorbentes (Bhattacharyya y Gupta, 2008; Uddin, 2017).

La provincia de Entre Ríos dispone de grandes volúmenes de minerales arcillosos que permanecen abandonados como resultado de operaciones mineras inactivas en la región, lo cual ha convertido a estos yacimientos en lo que se conoce como pasivos ambientales mineros (Kirschbaum y col., 2012). Dentro de este contexto, resulta de vital importancia la búsqueda de soluciones orientadas a la restauración de estos sitios afectados. Como consecuencia de ello, en trabajos previos se ha estudiado el aprovechamiento de estos residuos arcillosos como materiales adsorbentes de metales divalentes en solución, lográndose promisorios resultados (Corne y col., 2017).

Continuando con esta línea de investigación, y teniendo en cuenta que una de las características a evaluar en un material adsorbente es su capacidad de reutilización (Akpomie y col., 2015), en este proyecto se propuso estudiar la regeneración de las arcillas como etapa previa a su posterior empleo en nuevos ciclos de adsorción. Para ello, en esta instancia del trabajo se planificó llevar a cabo un análisis de aquellos parámetros que afectan el comportamiento de desorción de los iones metálicos divalentes  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  retenidos en las arcillas empleadas como adsorbentes.

### **Materiales y métodos**

La arcilla utilizada en este estudio fue extraída de una cantera ubicada en el noreste de la provincia de Entre Ríos. La caracterización del mineral mediante espectroscopía infrarroja sugirió que el mismo está formado mayoritariamente por caolinita (Corne y col., 2017).

Para las experiencias de sorción una determinada masa de arcilla (0,5 a 3,0 g) fue puesta en contacto con 25 mL de una solución 50 ppm del metal divalente ( $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) y la suspensión resultante fue agitada durante 2 horas de manera de garantizar el equilibrio del proceso (Corne y col., 2017). Para cada metal, la masa del adsorbente fue establecida de modo de alcanzar los máximos porcentajes de remoción. Las soluciones de plomo, cobre, níquel y cinc de 50 ppm fueron preparadas a partir  $Pb(NO_3)_2$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  y  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  respectivamente. En todos los casos se trabajó con un pH del medio próximo a 5, valor de pH para el cual se han registrado los mejores niveles de remoción (Corne y col., 2017).

Luego de las experiencias de sorción, las muestras fueron centrifugadas y filtradas. Por un lado, se procedió a la determinación del metal remanente en la solución recolectada. La cuantificación fue realizada por espectroscopía de absorción atómica utilizando una llama de aire-acetileno a una longitud de onda de 283,3 nm para el plomo, 324,7 nm para el cobre, 213,9 nm para el cinc y 232,0 nm para el níquel. La cantidad de metal adsorbido y el porcentaje de remoción fueron calculados según las ecuaciones 1 y 2 respectivamente:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \% \quad (2)$$

donde  $q_e$  (mg/g) es la cantidad del ion metálico  $M^{2+}$  adsorbido por unidad de masa de arcilla,  $C_i$  y  $C_e$  (mg/L) representan las concentraciones de  $M^{2+}$  inicial y de equilibrio luego de la sorción,  $V$  (L) es el volumen de la solución y  $m$  (g) simboliza la masa del adsorbente.

Por otro lado, el material arcilloso con el metal divalente retenido fue sometido a enjuagues con agua destilada, secado y triturado para luego ser empleado en los estudios de desorción. Para estos ensayos una dada masa del sólido cargado con el metal (0,25 a 0,50 g) se pusieron en contacto con 25 mL de agua a distintos pH (1, 2, 3 y 5), el cual fue ajustado empleando HCl 1 M. Las suspensiones resultantes se dejaron agitando el tiempo correspondiente, luego fueron centrifugadas y filtradas. La determinación del metal desorbido en solución se analizó por espectroscopía de absorción atómica de llama a las longitudes de onda informadas previamente para cada metal.

La capacidad de desorción se calculó según la siguiente expresión:

$$\% \text{ Desorción} = \frac{C_d \times V_d}{q_e \times m} \times 100 \% \quad (3)$$

donde  $C_d$  (mg/L) es la concentración del ion metálico en la solución desorbida,  $V_d$  (L) es el volumen de la solución utilizada en el ensayo de desorción,  $m$  (g) es la masa del adsorbente

empleado y  $q_e$  (mg/g) representa la capacidad de adsorción de la arcilla para el ion metálico considerado.

En todos los casos, los ensayos fueron realizados como mínimo por triplicado. Los resultados se expresaron como la media  $\pm$  el error estándar de la media.

### Resultados y discusión

En estudios previos se determinó que la capacidad de retención de iones divalentes en la arcilla de Entre Ríos varió según el orden  $Pb^{2+} \gg Cu^{2+} \approx Zn^{2+} \approx Ni^{2+}$  (Corne y col., 2017). Teniendo en cuenta la mayor adsorción de plomo en relación a los restantes metales, inicialmente se propuso evaluar el comportamiento de desorción del sistema  $Pb^{2+}$ -arcilla. Asimismo, dado que el pH del medio es considerado un factor clave que determina la eficiencia de este tipo de procesos, se planificó analizar cómo afecta este parámetro en la capacidad de desorción de este ion metálico. Para ello, se evaluó un rango de pH comprendido entre 1 y 5. En la Figura 1 se muestran los niveles de desorción de plomo obtenidos para los distintos pH ensayados. Para todas estas experiencias se empleó arcilla cargada con  $Pb^{2+}$  con  $q_e = 2,44$  mg/g, una relación sólido/líquido de 10 g/L y un tiempo de contacto de 2 horas.

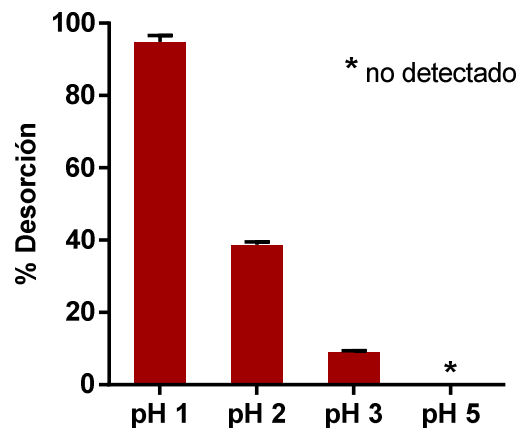


Figura 1. Efecto del pH en la desorción de  $Pb^{2+}$

Como puede notarse, los porcentajes de desorción de  $Pb^{2+}$  evidenciaron una marcada dependencia con el pH del medio. Si bien, cuando se trabajó con valores de pH próximos a 5 (pH del medio sin modificar) la cantidad de metal desorbido se encontró por debajo del límite de detección del método de cuantificación, en la medida que se disminuyó el pH los niveles de desorción aumentaron significativamente, alcanzándose valores hasta  $94,9 \pm 1,0$  % cuando se trabajó a pH 1.

Luego de haber analizado el comportamiento de desorción en el sistema  $Pb^{2+}$ -arcilla, posteriormente se procedió a estudiar este proceso utilizando el adsorbente cargado con los metales divalentes  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ . Como se ha mencionado previamente, la afinidad del material arcilloso hacia estos tres cationes fue semejante.

Para los distintos metales se analizó el efecto del pH en la capacidad de desorción, para lo cual se evaluó un rango comprendido entre 1 y 5. Para estos ensayos se utilizó la arcilla cargada con el correspondiente metal divalente ( $q_e = 0,39$  mg/g para cinc,  $q_e = 0,38$  mg/g para cobre y  $q_e = 0,37$  mg/g para níquel), se trabajó con una relación sólido/ líquido de 10 g/L y el tiempo de contacto fue establecido en 2 horas. En la Figura 2 se representan los porcentajes de desorción obtenidos en función pH para los distintos cationes estudiados.

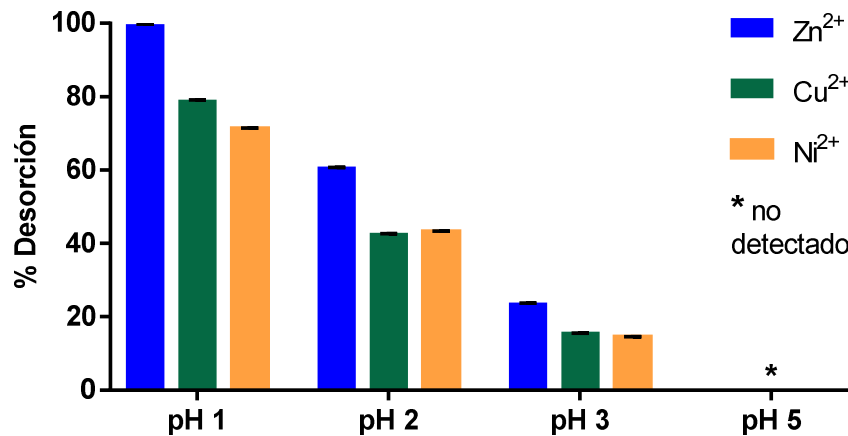


Figura 2. Efecto del pH en la desorción de Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>

Tal como se había observado previamente para el Pb<sup>2+</sup>, la desorción de los iones divalentes Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> sufrió un significativo aumento en la medida que se disminuyó el pH del medio. En cada caso, los mayores niveles de metal desorbido fueron alcanzados a pH 1, registrándose valores de 99,0 ± 0,3 % para cinc, 78,7 ± 0,3 % para cobre y 71,2 ± 0,1 % para níquel.

Por otra parte, si bien la capacidad de adsorción de estos metales en la arcilla resultó ser semejante (Corne y col., 2017), no se presentó el mismo comportamiento en la desorción de estos iones. De esta manera, pudo observarse que para cada pH evaluado la cantidad de cinc desorbida resultó ser superior a los niveles de cobre y níquel recuperados en solución.

Los estudios de desorción para Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> a diferentes pH también fueron realizados empleando mayores masas de adsorbente cargado (relación sólido/ líquido = 20 g/L). En tal sentido, es de mencionar que los porcentajes de metal desorbido se encontraron dentro del mismo orden que los expuestos precedentemente.

Finalmente, los resultados obtenidos hasta el presente pusieron de manifiesto que la capacidad de desorción de los iones divalentes retenidos en la arcilla varió según el catión metálico considerado y además resultó notoriamente afectada por el pH del medio. Es de mencionar que este comportamiento dependiente del pH también ha sido observado al utilizar otros adsorbentes semejantes al empleado en este estudio (Akpomie y col., 2015; Smicklas, 2006).

### Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento de desorción de los iones divalentes Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> retenidos en un material arcilloso considerado un residuo de la explotación de canteras en la provincia de Entre Ríos. En base a las distintas experiencias efectuadas se encontró que la desorción en estos sistemas dependió del tipo de metal analizado y del pH del medio, registrándose en todos los casos los mejores resultados cuando se trabajó a pH próximos a 1.

Estos estudios constituyen la primera etapa en la optimización de los distintos parámetros involucrados en la desorción de iones divalentes en arcillas de la región y han puesto de manifiesto la potencial regeneración del material como instancia previa a su posterior aprovechamiento en nuevos ciclos de adsorción

### Referencias

Akpomie K. G., Dawodu F. A., Adebowale K. O. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential. *Alexandria Engineering Journal*. 54 (2015) 757-767.

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.

Corne V., Centurión E., Romano M. S., Eggs N. E., Azario R. R., García M. C. Adsorción de plomo, cinc y níquel en arcillas de la provincia de Entre Ríos: efecto del pH en la capacidad de remoción. En *Ambiente y desarrollo sostenible desde una perspectiva multidisciplinaria* (2017) 374-379.

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.* 29 (2012) 248-264.

Smiciklas I., Dimovic S., Plecas I., Mitric M. Removal of  $\text{Co}^{2+}$  from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Water Res.* 40 (2006) 2267-2274.

Uddin 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.