

# ANÁLISIS DE LOS PROCESOS DE SORCIÓN Y DESORCIÓN DE CONTAMINANTES DIVALENTES EN ARCILLAS ENTRERRIANAS

Melisa S. Romano, Valeria Corne, Ana J. Maskavizan, Emiliano Centurión, Nancy E.

Eggs, Ricardo R. Azario, María C. García.

Departamento de Materias Básicas. Facultad Regional Concepción del Uruguay.

(Universidad Tecnológica Nacional)

Ing. Pereyra 6769 (3260) Entre Ríos - Argentina

meliromano.06@gmail.com

**Resumen.** Entre Ríos dispone de grandes volúmenes de minerales arcillosos resultantes de la explotación de canteras. Una manera de aprovechar estos residuos podría ser como materiales adsorbentes puesto que el empleo de arcillas en la remoción de contaminantes es eficaz y de bajo costo. En base a ello, el objetivo de este trabajo se centró en evaluar la eficiencia de remoción de metales divalentes ( $M^{2+}$ ) mediante el uso de arcillas regionales y la posterior regeneración de las mismas a través de adecuados procesos de desorción.

Los resultados obtenidos en los ensayos de sorción revelaron que la capacidad de remoción varió según el orden  $Pb^{2+} \gg Cu^{2+} \approx Zn^{2+} \approx Ni^{2+}$ . En todos los casos el equilibrio de sorción se alcanzó rápidamente. El pH del medio resultó ser un factor determinante en la eficiencia del proceso de sorción. Asimismo, se observó que el aumento en la masa de arcilla 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, para los distintos sistemas  $M^{2+}$ -arcilla evaluados se encontró que los niveles de desorción aumentaron en la medida que se disminuyó el pH del medio.

La optimización de los parámetros involucrados en el proceso de sorción de  $M^{2+}$  en arcillas de la región puso de manifiesto la potencial aplicación de estos materiales como adsorbentes de metales contaminantes. Además, el comportamiento de desorción de los sistemas  $M^{2+}$ -arcilla sugirió la posible regeneración y reutilización del material.

**Palabras clave:** Arcillas, Contaminantes metálicos, Adsorción-desorción.

## 1. 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.

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. En base a ello, el objetivo de este trabajo se centró en 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 como también la caracterización de los materiales utilizados.

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, se planificó llevar a cabo un análisis de aquellos parámetros que afectan el comportamiento de desorción de los iones metálicos divalentes retenidos en las arcillas empleadas como adsorbentes.

## 2. 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 espectroscopia infrarroja. El material arcilloso fue empleado para evaluar la capacidad de remoción de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), plomo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), cinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) y níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) 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 min). 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 del metal remanente se realizó por espectroscopia 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.

La cantidad de metal adsorbido y el porcentaje de remoción fueron calculados según las ecuaciones 1 y 2 respectivamente:

$$q_e = (C_i - C_e) \times V/m \quad (1)$$

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

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 masa dada del sólido cargado con el metal (0,25 a 0,50 g) se puso 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 espectroscopia 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:

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

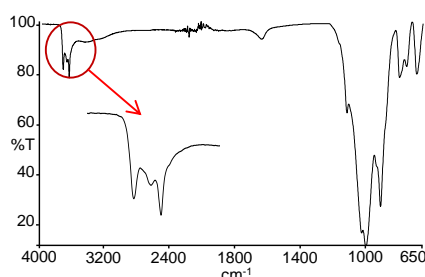
donde  $C_d$  (mg/L) es la concentración del ion metálico en la solución desorbida,  $V_d$  (L) es el volumen de la solución utilizada en el ensayo de desorción,  $m$  (g) es la masa del adsorbente empleado y  $q_e$  (mg/g) representa la capacidad de adsorción de la arcilla para el ion metálico considerado.

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.

### 3. 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.



**Fig. 1.** Espectro IR para el material arcilloso utilizado como adsorbente.

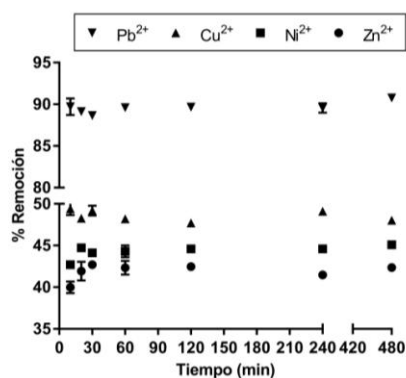
En base al patrón de vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H ( $3696, 3653, 3622 \text{ cm}^{-1}$ ) se podría sugerir que el material arcilloso estaría formado mayoritariamente por caolinita (Djomgove y Njopwovo, 2013; Segura Gonzalez et al., 2015; Müller et al., 2014). Esta última es fácilmente diferenciada de otros minerales de arcilla mediante espectroscopía IR debido a su patrón único en la región espectral de los estiramientos O-H (Müller et al., 2014).

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

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibración
3696, 3653, 3622	estiramiento O-H
1115, 1030, 999	estiramiento 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 ( $\text{pH} \approx 5$ ).



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

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

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 2 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  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  se representan los niveles de remoción 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 (Gupta y Bhattachayya, 2006; Adebowale et al., 2006; Oubagaranadin y Murth, 2006). 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 (Gupta y Bhattachayya, 2006).

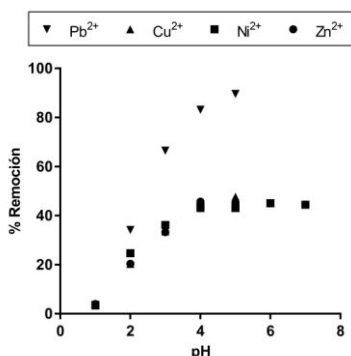


Fig. 3. Efecto del pH en el porcentaje de remoción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ .

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 (Oubagaranadin y Murth, 2006).

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 (Gupta y Bhattachayya, 2006). 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 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.

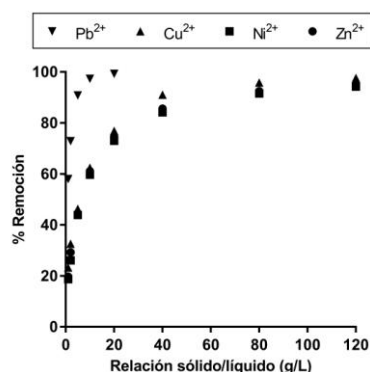


Fig. 4. Efecto de la cantidad de adsorbente en el porcentaje de remoción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ .

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 para las distintas concentraciones de  $M^{2+}$  los porcentajes de remoción obtenidos. En todos los casos, en la medida que se aumentó la concentración inicial del metal, manteniendo constante la masa del adsorbente, se registró una disminución en la capacidad de remoción. Esto puede ser resultado de una probable saturación del adsorbente.

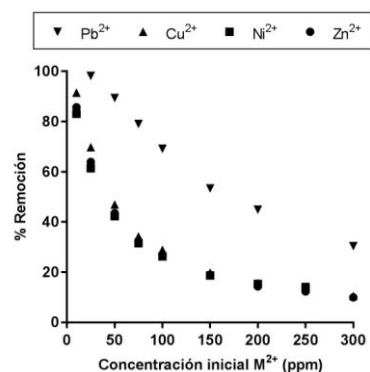


Fig. 5. Efecto de la concentración inicial en el porcentaje de remoción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ .

#### Ensayos de desorción

Teniendo en cuenta 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 los iones metálicos estudiados, 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 ( $q_e = 2,44$  mg/g para plomo,  $q_e = 0,39$  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 6 se representan los porcentajes de desorción obtenidos en función pH para los distintos cationes estudiados.

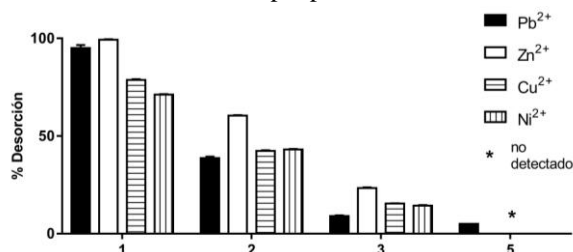


Fig. 6. Efecto del pH en la desorción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ .

Como puede notarse, los porcentajes de desorción de  $M^{2+}$  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 de  $99,0 \pm 0,3$  % para cinc,  $94,9 \pm 1,0$  % para plomo,  $78,7 \pm 0,3$  % para cobre y  $71,2 \pm 0,1$  % para níquel cuando se trabajó a pH 1.

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 et al., 2015; Smiciklas et al., 2006).

## 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 en los estudios de sorción pusieron de manifiesto 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 otro lado, se ha estudiado el comportamiento de desorción de los iones divalentes  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  retenidos en el material arcilloso. 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.

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

- Adebowale K.O., Unuabonah I.E., Olu-Owolabi B.I. (2006). The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. *J. Hazard. Mater.*, 134, 130.
- Akpomie K. G., Dawodu F. A., Adebowale K. O. (2015). Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential. *Alexandria Engineering Journal*, 54, 757.
- Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 140, 114.
- Djomgoue P., Njopwouo, D. (2013). FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.*, 3, 275.
- Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. (2006). Adsorption of Ni(II) on clays. *J. Colloid Interface Sci.*, 295, 21.
- Kirschbaum A., Murray J., Arnosio M., Tonda R., Cacciabue L. (2012). Pasivos ambientales mineros en el noroeste de Argentina: aspectos mineralógicos, geoquímicos y consecuencias ambientales. *Rev. Mex. Cienc. Geol.*, 29, 248.
- Müller C. M., Pejčić B., Esteban L., Delle Piane C., Raven M., Mizaikoff B. (2014). Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: An Innovative Strategy for Analyzing Mineral Components in Energy Relevant Systems. *Sci. Rep.*, 4, 6764.
- Oubagaranadin J.U.K., Murthy Z.V.P. (2009). Adsorption of Divalent Lead on a Montmorillonite-Illite Type of Clay. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 10627.
- Segura González E.A., Olmos D., González-Gaitano G., Orgaz B., González-Benito J. (2015). Effect of kaolin nanofiller and processing conditions on the structure, morphology, and biofilm development of polylactic acid. *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 42676.
- Smiciklas I., Dimovic S., Plecas I., Mitric M. (2006). Removal of  $Co^{2+}$  from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Water Res.*, 40, 2267.
- Udin, M.K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.*, 308, 438.