

## APROVECHAMIENTO DE TOBAS Y BENTONITAS REGIONALES PARA LA ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EN SOLUCION ACUOSA.

Mónica L. Rueda<sup>1</sup>, Cristina Volzone<sup>2</sup>, Diana C. Lago<sup>1</sup>, José Ortega<sup>2</sup>

(1) Asentamiento Universitario Zapala – Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional del Comahue.  
12 de Julio y Rahue, (8340) Zapala, Prov. Neuquén.

E-mail: [unceminas@infovia.com.ar](mailto:unceminas@infovia.com.ar)

(2) Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica-CETMIC-(CONICET-CIC), C.C.49, Cno.  
Centenario y 506, (1897) M.B.Gonnet, Prov. Buenos Aires.

E-mail: [volzeris@netverk.com.ar](mailto:volzeris@netverk.com.ar)

### RESUMEN

El agua es un componente vital que participa prácticamente en todos los procesos biológicos y constituye el sustento de la vida de los organismos. El hombre, además, utiliza este recurso con distintos fines tales como, consumo, riego, procesos industriales e incluso como destino final de residuos urbanos o industriales, los cuales contienen diferentes contaminantes, entre ellos, metales pesados. Estos últimos pueden incorporarse al medio en forma natural sin embargo, la causa de mayor relevancia es la actividad antropogénica que promueve una progresiva degradación de los recursos hídricos y edáficos. Muchos metales pesados son esenciales, en pequeñas cantidades, para el desarrollo normal de los ciclos biológicos, tornándose tóxicos en niveles anómalos. En este contexto, es necesario el desarrollo de materiales eficientes y económicos para el tratamiento de aguas contaminadas. Las bentonitas y tobas poseen ciertas características que le confieren propiedades adsorbentes. En el presente estudio se emplearon bentonitas y tobas, procedente de la provincia de Neuquén, Argentina, para determinar la capacidad de remoción de iones Cd y Zn de soluciones acuosas y evaluar, asimismo, la influencia de las impurezas sobre la adsorción. Se emplearon dos fracciones granulométricamente diferentes, una molida pasante de 74  $\mu\text{m}$  y otra menor de 2  $\mu\text{m}$ , obtenida por sedimentación. Ambas fracciones fueron caracterizadas químicamente por Plasma Acoplado Inductivamente y Difracción de Rayos X. Las soluciones monosoluto de Cd y Zn, fueron preparadas a partir de reactivos de calidad analítica Merck®, en un rango de concentración de 100 a 1000 ppm. Los ensayos se realizaron en sistema batch, durante 24 horas de contacto, utilizando solución buffer para ajustar el pH a 4. La adsorción fue determinada cuantitativamente por Espectrofotometría de Absorción Atómica. Los resultados experimentales se evaluaron utilizando la ecuación de Langmuir.

**PALABRAS CLAVE:** Bentonitas, tobas, zinc, cadmio.

**Área Temática:** Tratamiento de efluentes.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las aguas naturales, libres de contaminación, no contienen metales pesados o los mismos están presentes en muy baja concentración. Muchos de estos metales, tales como hierro, manganeso y zinc son esenciales en pequeñas cantidades, para el desarrollo normal de los ciclos biológicos, mientras que son perjudiciales cuando superan ciertos límites. Otros como cromo VI, cadmio y plomo, no tienen un rol biológico y sí una alta toxicidad.

Sin embargo, cuando aguas de desecho, generadas principalmente por la actividad industrial, son descargadas en forma incontrolada al medio ambiente se produce un incremento notable de estos contaminantes, lo cual representa un riesgo para la salud.

Una forma posible de llevar a cabo la remoción de iones metálicos presentes en una fase líquida es mediante el fenómeno de adsorción, que consiste en la transferencia selectiva de una especie de la fase fluida sobre la superficie de partículas sólidas.

Los minerales arcillosos, en especial los del grupo de la esmectita, son empleados en el campo de la protección y remediación medioambiental ya que sus propiedades permiten utilizarlos en la depuración de aguas como así también la inmovilización de contaminantes presentes en el suelo. Las características estructurales son la razón por la cual las esmectitas presentan propiedades favorables para retener iones metálicos de un medio acuoso. Están formadas por dos capas tetraédricas y una capa octaédrica central, unidas fuertemente por enlaces covalentes, conformando una lámina 2:1 o T-O-T, unidad estructural básica. Durante su formación se producen sustituciones isomórficas de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  en la capa tetraédrica y de  $\text{Al}^{+3}$  por  $\text{Mg}^{+2}$  en la capa octaédrica, generando una descompensación de cargas, contrarrestada por cationes alcalinos y alcalinotérreos que conforman la capa de intercambio y que pueden ser sustituidos fácilmente por otros cationes en solución (Newman, 1987).

En las últimas décadas se han llevado a cabo muchas experiencias para demostrar la propiedad adsorbente de los minerales arcillosos, principalmente en términos de eficiencia cuantitativa, ya sea en su estado natural o con un tratamiento fisicoquímico previo, según lo demostrado en publicaciones científicas (Sheta y otros, 2003; Venaruzzo y otros, 2004 y Matthes y otros, 1999).

Para lograr que el tratamiento de aguas conteniendo iones contaminantes sea económicamente viable, los minerales adsorbentes deben ser abundantes, de bajo costo y poseer una alta capacidad de adsorción o ser susceptibles a modificación sin que esto encarezca su aplicación. En este contexto, se emplearon en el presente estudio tobas y bentonitas, rocas que contienen minerales arcillosos de la especie esmectítica, con la finalidad de evaluar la capacidad de remoción de Cd y Zn en solución acuosa y determinar la influencia de las impurezas sobre la adsorción.

Las tobas son minerales silicatados, según su grado de alteración presentan un contenido variable de minerales arcillosos tales como, esmectita e illita. Las bentonitas se forman por alteración de un material ígneo vítreo, cenizas volcánicas o tobas. La remoción de metales en fase acuosa, empleando como sustrato minerales silicatados, depende de los materiales adsorbentes, impurezas y diferentes variables tales como, pH, interferencia y competición entre iones, entre otras de acuerdo con lo demostrado por (Echevarria y otros, 2002) y Volzone y Tavani (1995).

## 2. EXPERIMENTAL

Los ensayos se realizaron empleando como adsorbente dos fracciones granulométricamente diferentes de una misma muestra, una molida pasante de  $74 \mu\text{m}$  y otra menor de  $2 \mu\text{m}$ , obtenida por sedimentación siguiendo la ley de Stokes. Las muestras de toba fueron denominadas M1 y M1f, mientras que las de bentonita M4 y M4f, la letra f corresponde a la fracción fina, es decir concentrada en mineral arcilloso.

Los composición química fue determinada por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP), bajo norma ISO 9002, mientras que la composición mineralógica fue establecida por Difracción de Rayos X (DRX), empleando un equipo Philips PW 3010 con radiación Cu  $K\alpha$  y filtro de Ni, a 40 kV y 20 mA.

Los ensayos de adsorción se efectuaron a escala laboratorio en sistema batch a temperatura ambiente, empleando tubos de ensayo para centrifuga de 20 mL. Las soluciones se mantuvieron en contacto con el sólido durante 24 hs, tiempo en que el sistema alcanza el equilibrio, determinado en ensayos previos. Se emplearon soluciones monosoluto de cadmio y zinc, en una relación sólido/líquido del 2 %, con un rango de concentración de 100 a 1000 ppm, preparadas a partir de una solución madre Titrisol Merck®. En todos los ensayos se ajustó el pH a 4 a través de una solución buffer de  $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{HCH}_3\text{COO}$ .

Luego de 24 horas, los tubos de ensayo fueron centrifugados a 3500 rpm para lograr la separación de las fases sólido/líquido. La adsorción fue determinada cuantitativamente analizando la concentración de la solución sobrenadante por Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAE), empleando un equipo ATI Unicam 929. Los valores de adsorción fueron representados mediante isoterms, graficando la relación entre la concentración del ión metálico en el equilibrio y la cantidad de metal adsorbido por la muestra. El fenómeno de adsorción, así como la máxima adsorción en la monocapa fue descrito empleando el modelo matemático de Langmuir.

### 3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

#### 3.1. Análisis por Difracción de Rayos X

Las muestras adsorbentes fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X, los difractogramas obtenidos pueden observarse en las Figuras 1 y 2.

Ambas muestras presentan una conformación mineralógica similar, esto se debe a su génesis. Las bentonitas se forman por alteración de un material ígneo vítreo tal como la toba y la cantidad de material arcilloso que contiene una roca tobácea depende de su grado de alteración.

La toba, muestra denominada M1, esta constituida por esmectita (E) e illita (I), siendo la primera la especie arcillosa mayoritaria, el cuarzo (Q) y feldspatos (F) representan las principales impurezas identificadas. El corte granulométrico practicado a la muestra M1, cuya finalidad fue obtener partículas con un tamaño de grano inferior a 2  $\mu\text{m}$ , M1f, permitió reducir el contenido de impurezas, lo cual puede apreciarse efectuando una comparación entre ambos espectros, Figura 1.

La esmectita (E) y la illita (I) son los minerales arcillosos presentes en la muestra de bentonita M4, mientras que las impurezas más importantes son el cuarzo (Q), feldspatos (F) y yeso (Y). El difractograma de la muestra M4f, permite apreciar una disminución en el contenido de impurezas y en el caso particular del yeso su total eliminación, Figura 2.

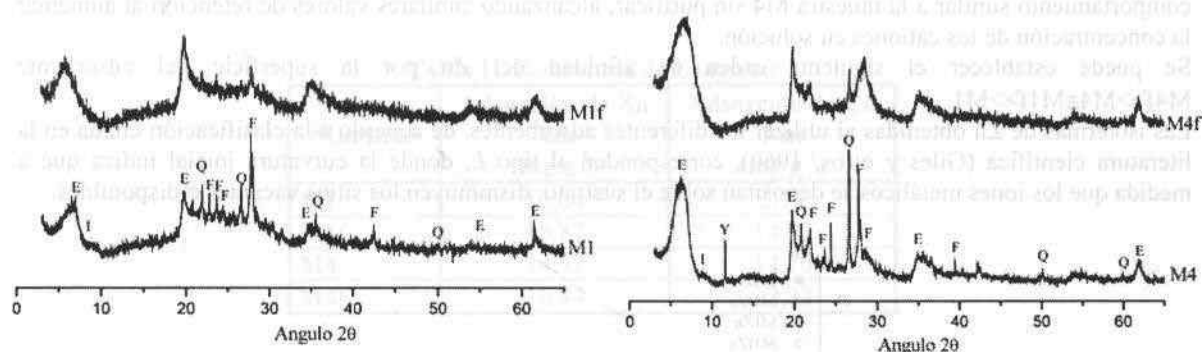


Figura 1. DRX de las muestras M1 y M1f

Figura 2. DRX de las muestras M4 y M4f

#### 3.2. Análisis Químicos

La composición química de las muestras, determinada a través de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP), se puede apreciar en la Tabla I.

Estableciendo una comparación entre las fracciones granulométricas de una misma muestra, M1-M1f y M4-M4f, puede apreciarse una disminución en el porcentaje de  $\text{SiO}_2$  debido a la eliminación de cuarzo y feldespato, al igual que algunos óxidos constituyentes de este último. Asimismo, se registra un incremento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$ , estos elementos pueden encontrarse presentes en la lámina octaédrica de las esmectitas, debido a sustituciones isomórficas. Lo citado con anterioridad, refleja la concentración en material arcilloso lograda por sedimentación.

En el espectro mostrado en la Figura 2 puede apreciarse la eliminación de yeso, impureza presente en la muestra M4, esto también se comprueba químicamente a través de la disminución del contenido de óxido de calcio en la muestra M4f.

En ambas muestras, el sodio y el potasio pueden encontrarse presentes como cationes de intercambio situados en el espacio interlamilar de la esmectita o formar parte de los feldespatos. La reducción en el contenido de potasio en la muestra M1 con respecto a la muestra M1f, puede deberse a que predominen los feldespatos potásicos sobre los sódicos.

Tabla I. Análisis químicos de las muestras adsorbentes

Muestras	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MgO %	CaO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	LOI %
M1	62,19	12,93	4,86	0,99	1,92	2,69	1,37	0,66	12,00
M1f	50,51	11,83	6,99	1,48	1,25	1,94	0,92	0,81	18,00
M4	57,38	15,12	5,13	1,53	2,14	2,10	0,70	0,76	14,80
M4f	56,74	16,11	5,99	1,89	1,62	1,98	0,59	0,76	14,00

### 3.3. Ensayos de adsorción

Los resultados logrados a través de los ensayos de retención de Zn y Cd en solución, se muestran en las Figuras 3 y 4. Las curvas de adsorción se obtuvieron graficando la relación existente entre la cantidad de ion metálico adsorbido (X), en función de la concentración en el equilibrio o concentración de la solución sobrenadante (Ce).

Las isotermas graficadas en la Figura 3, permiten apreciar el comportamiento de adsorción de Zn de las muestras M1-M1f y M4-M4f. La muestra M4f presenta mayor afinidad por este catión en solución, esto se debe a que contiene una mayor proporción de mineral arcilloso y por consiguiente mayor disponibilidad de sitios de adsorción.

La muestra M1f obtenida por sedimentación, es decir concentrada en mineral arcilloso, posee un comportamiento similar a la muestra M4 sin purificar, alcanzando similares valores de retención al aumentar la concentración de los cationes en solución.

Se puede establecer el siguiente orden de afinidad del Zn por la superficie del adsorbente M4f >> M4 ≈ M1f >> M1.

Las isotermas de Zn obtenidas al utilizar los diferentes adsorbentes, de acuerdo a la clasificación citada en la literatura científica (Giles y otros, 1960), corresponden al tipo L, donde la curvatura inicial indica que a medida que los iones metálicos se depositan sobre el sustrato, disminuyen los sitios vacantes o disponibles.

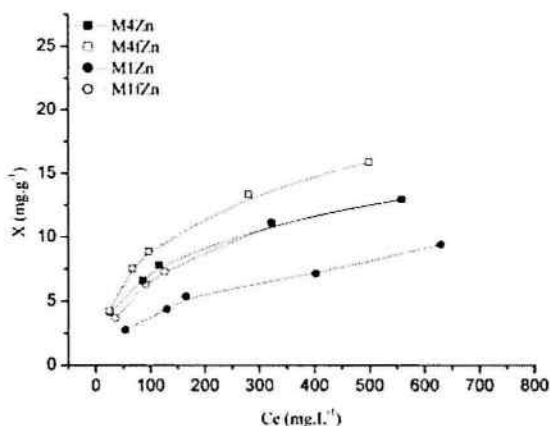


Figura 3. Isotermas de adsorción de Zn

Las isotermas graficadas al utilizar Cd como adsorbato, son del tipo *L*, donde el Cd muestra una alta afinidad por el sustrato a bajas concentraciones, sin embargo a medida que decrecen los sitios de adsorción disponibles las curvas describen una planicie o plateau, esto ocurre cuando la concentración en el equilibrio es aproximadamente  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

La secuencia de afinidad del Cd por la superficie del adsorbente es  $M4f >> M4 \approx M1f >> M1$ .

Estableciendo una comparación entre las figuras 3 y 4, ésta indica que en general las muestras presentan una capacidad de retención mayor de iones cadmio que zinc.

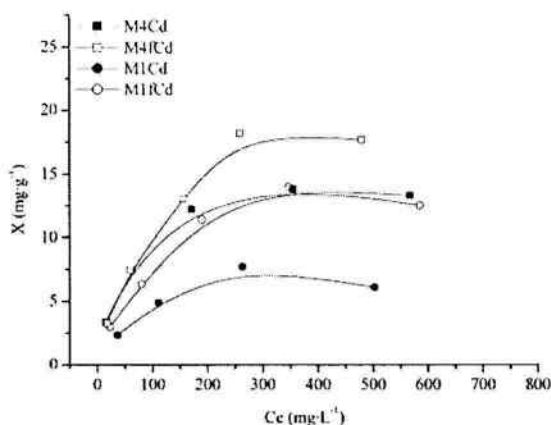


Figura 4. Isotermas de adsorción de Cd

En la Tabla II, se muestran los valores de retención de Zn y Cd, expresados en  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , obtenidos a través de la ecuación de Langmuir, es decir graficando  $C_e/X$  en función de  $C_e$ , expresión que permite conocer la máxima adsorción en la monocapa ( $X_m$ ).

Tabla II. Parámetros de Langmuir

Muestras	Adsorción de Zn $X_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Adsorción de Cd $X_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
M1	12,04	5,23
M1f	15,87	14,92
M4	14,92	14,70
M4f	16,94	22,22

#### 4. CONCLUSIONES

Las condiciones experimentales de ensayo establecidas en el presente trabajo, permitieron determinar que es posible la retención de Cd y Zn empleando como sustrato tobas y bentonitas, tanto en su estado natural como luego de una purificación por sedimentación, aunque el empleo de estos materiales a mayor escala requiere profundizar los estudios.

La bentonita purificada, M4f, presenta mayor afinidad por el cadmio y zinc que el resto de las muestras analizadas.

El enriquecimiento en fracción arcillosa, lograda al realizar el corte granulométrico, posibilita el incremento de adsorción de ambos cationes en solución, debido al incremento de sitios disponibles o vacantes para que los iones presentes en fase acuosa se concentren sobre la superficie del adsorbente.

## 5. REFERENCIAS

A.C.D. Newman. Chemistry of clays and clays minerals, Mineralogical society, Monograph No. 6, ISBN 0-582-30114-9, Longman Scientific & Technical, London, 480, 1987.

A. S. Sheta, A.M. Falatah, M.S. Al-Sewailem, E. M. Khaled, A.S.H. Sallam: Sorption Characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, v. 61, p. 127-136.

Echevarría, J, Churio, E, and Garrido, J, *Clays and Clay Minerals*, v. 50, p. 614-623, 2002.

Giles, MacEwan, Nakhwa and Smith, *Journal Chemical Society*, p. 3973-3993, 1960.

J.L. Venaruzzo; C. Volzone; J. Ortega; M.L. Rueda; A. Ortiz Ricardi y D. C. Lago: Utilización de minerales adsorbentes en la retención de zinc en solución; *Actas del XXV Congreso Argentino de Química*. Dr. Eduardo J. Bottani, p. 1345-1348, 2004.

Volzone, C; Tavani, E. L. Chromium (III) adsorption on smectite from a tanning wastewater. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, v. 79, p. 148-152, 1995.

W. Matthes, F. T. Madsen, and G. Kahr: Sorption of heavy-metal cations by Al and Zr-Hydroxy- intercalated and pillared bentonite. *Clays and Clay Minerals*, v. 48, p. 617-629, 1999.