

COMPARACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE ARCILLAS CAOLINÍTICAS CON ESTRUCTURA ORDENADA Y DESORDENADA PARA LA REMOCIÓN DE Cd(II)

COMPARISON OF THE EFFECTIVENESS OF KAOLINITIC CLAYS WITH ORDERED AND DISORDERED STRUCTURE FOR THE REMOVAL OF Cd(II)

Gisele Portela¹, Alejandra Tironi¹, Claudia C. Wagner¹

(1) Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de los Alimentos, CIFICEN (CONICET-CICPBA-UNCPBA), Av. del Valle 5737, Olavarría - Argentina
(e-mail: gportela@fio.unicen.edu.ar)

Recibido: 01/07/2020 - Evaluado: 24/03/2020 - Aceptado: 30/04/2020

RESUMEN

La presencia de cadmio en el medioambiente se ha visto incrementada en el último siglo por factores antropogénicos. Los minerales arcillosos han demostrado su utilidad como adsorbentes, entre otras sustancias, de metales pesados; debido a su gran disponibilidad y el bajo costo del proceso. En este trabajo se evaluó la efectividad de dos arcillas de mediano porcentaje de mineral caolínico disponibles en Argentina, una de estructura ordenada y la otra de estructura desordenada para remover Cd(II) de soluciones acuosas. Bajo las condiciones operadas (concentración inicial de Cd(II) 2-75 mg/L, 100 mL solución, 2 g/L de arcilla, 180 min de agitado, 22°C) se concluyó que la caolinita desordenada posee mayor capacidad de adsorción a bajas concentraciones de Cd(II); mientras que la caolinita de estructura ordenada para altas concentraciones de Cd(II). Además, se observó que el proceso de adsorción puede estudiarse de manera efectiva mediante las isotermas de Freundlich y Langmuir.

ABSTRACT

The presence of cadmium in the environment has increased in the last century by anthropogenic factors. Clay minerals have proven to be useful as adsorbents of, among other substances, heavy metals; due to the high availability and low cost of the process. In this work, we evaluated the effectiveness of two clays with medium percentage of kaolinitic mineral available in Argentina, one with an ordered structure and the other with a disordered structure to remove Cd(II) from aqueous solutions. Under the operated conditions (initial concentration of Cd(II) 2-75 mg/L, 100 mL solution, 2 g/L of clay, 180 min of stirring, 22°C) it was concluded that the disordered kaolinite has a greater adsorption capacity at low concentrations of Cd(II) while orderly structure kaolinite for high Cd(II) concentrations. In addition, it was observed that the adsorption process can be effectively studied using the Freundlich and Langmuir isotherms.

Palabras clave: arcilla, caolinita, adsorción, cadmio

Keywords: clay, kaolinite, adsorption, cadmium

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental por metales pesados ha sido un tema ampliamente estudiado por el efecto adverso que tienen sobre la salud humana y la calidad del medio ambiente (Caviedes Rubio *et al.*, 2015; Uddin, 2017). Si bien no tienen peligro inmediato sobre la población, su acumulación conduce a una contaminación irreversible de cursos de agua superficiales, napas y suelo circundante.

Dentro de los metales pesados, el cadmio es considerado como uno de los más tóxicos, junto con el mercurio y el plomo. En la naturaleza se encuentra ampliamente distribuido, asociado a distintos minerales, sin embargo el incremento de la actividad industrial durante el último siglo ha generado un aumento de su concentración. Industrias de productos como pinturas, pigmentos, metales, baterías de Ni-Cd, fertilizantes y tabaco, la quema de combustibles fósiles, residuos urbanos y actividades mineras son fuentes importantes de cadmio hacia el medioambiente (Caviedes Rubio *et al.*, 2015; Espósito *et al.*, 2017; Uddin, 2017). Además de su alta toxicidad en todas sus formas, tiene una larga vida media y la capacidad de ser acumulado por los seres vivos. Dentro de sus consecuencias a largo plazo sobre la salud humana se enumeran lesiones óseas, insuficiencia pulmonar, hipertensión y cáncer (Gupta & Bhattacharyya, 2006; Uddin, 2017).

Existen un gran número de técnicas para la remoción de metales pesados presentes en cuerpos de aguas y aguas residuales. Entre ellas pueden enumerarse técnicas de coagulación/floculación, filtración por membrana, fotocatalisis, precipitación química, adsorción, intercambio iónicos, entre otras (Caviedes Rubio *et al.*, 2015; Femina Carolin *et al.*, 2017). Los diversos estudios realizados en la temática tienen como principal objetivo encontrar metodologías de remoción de metales pesados que sean sostenibles en el tiempo, debido a sus bajos costos operativos y energéticos y su facilidad de implementación. Los procesos de adsorción no solamente cumplen con lo anterior, sino que además tienen una baja producción de residuos, permiten remover un gran número de contaminantes, presentan una alta cinética y existen un gran número de adsorbentes que pueden ser seleccionados de acuerdo a las necesidades (Caviedes Rubio *et al.*, 2015; Femina Carolin *et al.*, 2017). La gran disponibilidad de arcillas y su posibilidad de ser modificadas las convierte en un prometedor adsorbente para la remediación de agua mediante procesos de adsorción (Otunola & Olalade, 2020; Uddin, 2017). Además, las arcillas cuentan con una gran superficie específica, una alta estabilidad química y mecánica y una estructura en capas que favorece el intercambio catiónico (Gupta & Bhattacharyya, 2006). Khan y Singh (2010), estudiaron la utilización de un residuo sólido de arcilla como adsorbente de bajo costo para la remoción de Cd(II), Pb(II) y Cr(VI); encontrando resultados positivos para los tres iones metálicos. Por su parte, Jiang *et al.* (2010), estudiaron la adsorción de Pb(II), Cd(II), Ni(II) y Cu(II) sobre arcilla de bajo contenido mineral caolinitico y encontraron, que dicho mineral arcilloso puede utilizarse para remover todos los iones metálicos enumerados, pero que la capacidad de adsorción de la arcilla se ve afectada por el contenido mineralógico. Por otro lado, Gupta & Bhattacharyya (2006), estudiaron la adsorción de Cd(II) sobre Caolinita y Montmorillonita crudas y sus modificaciones orgánicas (TBA-Caolinita y TBA-Montmorillonita). Encontraron que ambas arcillas tienen un buen potencial para remoción de Cd(II), siendo mayor la capacidad de adsorción de la segunda arcilla; y que el tratamiento disminuye la capacidad de adsorción de Cd(II) tanto para la Montmorillonita como para la Caolinita. Unuabonah *et al.* (2007), estudiaron la remoción de Cd(II) y Pb(II) utilizando arcilla caolinitica impregnada en tripolifosfato y encontraron que el tratamiento mejora la capacidad de adsorción de la Caolinita. Todo lo anterior deja en evidencia que la efectividad para la remoción de metales pesados se ve afectada por el tipo de mineral arcilloso, por la composición mineralógica y por ende por la región de donde proviene la arcilla. De aquí, es que surge la necesidad de caracterizar diferentes arcillas cercanas a fuentes de contaminación y estudiar su comportamiento como adsorbentes.

En este contexto, el objetivo del presente trabajo es evaluar la efectividad de dos arcillas de mediano porcentaje de mineral caolinitico, una de estructura ordenada proveniente de la provincia de Buenos Aires y la otra de estructura desordenada proveniente de la provincia de Santa Cruz para remover Cd(II) de soluciones acuosas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se trabajó con 2 muestras de arcilla, una procedente de la provincia de Buenos Aires (CO) y la otra de la provincia de Santa Cruz (CD). La explotación principal de CO, corresponde al yacimiento La Concepción (ex La Verónica – 37°S y 69°O) donde el nivel arcilloso explotado representa un pasaje transicional hacia las rocas infrayacentes del basamento inalterado y posee espesores variables entre 1 y 4 metros (Zalva *et al.*, 2010). La muestra correspondiente a CD fue tomada de una cantera sobre la superficie de la Formación Baqueró, Santa Cruz (69°15' S y 18°39' O) y consiste en una amplia secuencia continental que durante el Cretácico se sedimentó en un ambiente fluvial y lacustre sobre el grupo Chon Aike y la Formación Bajo Grande (Domínguez *et al.*, 2008). Ambas fueron secadas y molidas hasta 100% pasante por tamiz ASTM #30. La solución patrón de Cd(II) de concentración 100 ppm, se preparó disolviendo $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para análisis (Stanton, Argentina) en agua bidestilada.

La caracterización mineralógica y estructural de cada arcilla fue determinada previamente por difracción de rayos X (DRX), utilizando un equipo Bruker D2 PHASER, por Humberto *et al.* (2019). La muestra CO está constituida por 54% de caolinita, cuarzo y un bajo porcentaje de illita como principales impurezas y presenta una estructura ordenada; la muestra CD está constituida por 50% de caolinita, cuarzo y un bajo porcentaje de illita como principales impurezas y, una estructura desordenada (Humberto *et al.*, 2019). Además, las arcillas se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) antes y después de la adsorción. Los espectros FTIR se obtuvieron con un espectrofotómetro (Nicolet Magna-IR 550) utilizando KBr en polvo (Merck, Alemania), escaneando las muestras 32 veces entre 4000 y 250 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} . Por último, se calculó el índice de cristalinidad P_0 , para las arcillas antes y después de la adsorción, como el cociente entre las intensidades de las bandas situadas alrededor de 3620 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} , correspondientes a los estiramientos de los grupos –OH de la caolinita (Bich *et al.*, 2009). Según lo establecido por Bich *et al.* (2009), cuando P_0 toma valores por encima de 1, la caolinita presenta una estructura ordenada.

El proceso de adsorción se llevó adelante colocando 0,2 g de adsorbente junto con 100 mL de solución acuosa de Cd(II) (concentraciones de 2, 5, 10, 20, 30, 75 mg/L) en un matraz y se agitó durante 180 minutos (agitador de Kline Viking) a 22°C. El tiempo de agitación se determinó en base a la literatura disponible de estudios previos para remoción de Cd(II) utilizando caolinita como adsorbente. Gupta & Bhattacharyya (2006) y Unuabonah *et al.* (2007), determinaron que a partir de 180 minutos la adsorción alcanza el equilibrio (no se observa un aumento en la cantidad de Cd(II) adsorbido). A partir de lo anterior, se fijó el tiempo de agitación en 180 minutos de modo de asegurar que el sistema alcance el equilibrio. Posteriormente, la mezcla se centrifugó (Rolco CM 36 R), se filtró (papel de filtro Quanta JP42) y el Cd(II) remanente en la solución acuosa se determinó por espectroscopia de absorción atómica (Thermo iCE 3000, corriente de la lámpara 50%, llama aire-acetileno, longitud de onda 228,2 nm, paso de luz 0,5 mm).

Para cada arcilla se midió la cantidad de Cd (II) adsorbida a distintas concentraciones iniciales, realizando el ensayo por duplicado. A su vez, la concentración de cada solución se midió por duplicado y a cada una de las medidas se le realizó la correspondiente curva de calibración. De las cuatro medidas realizadas para cada arcilla, se seleccionó aquella que mejor ajustara a los modelos propuestos para las isotermas de adsorción, asegurando la mejor relación entre la respuesta y la variable independiente, concentración de Cd(II) en el equilibrio. Se realizó el ajuste de los modelos mediante el método de estimación de mínimos cuadrados y se analizó el residual (dato medido menos dato obtenido mediante el modelo ajustado), seleccionando aquel que minimiza los errores positivos y negativos, y produce datos dispersos alrededor del mejor ajuste. Los coeficientes del modelo se obtuvieron mediante el método de mínimos cuadrados y se determinó el coeficiente R^2 . R^2 es una medida de la proporción de la variabilidad explicada por el modelo ajustado. Si el ajuste es perfecto, todos los residuales son cero, y R^2 vale 1. Tanto el gráfico de errores residuales como el valor de R^2 para las dos isotermas planteadas, se utilizaron para seleccionar una de las cuatro medidas realizadas para cada arcilla.

Isotermas de adsorción

La adsorción de metales pesados sobre ambas superficies arcillosas se estudió utilizando las isotermas de Freundlich y Langmuir, de acuerdo con las ecuaciones 1 y 2 respectivamente (Adebowale *et al.*, 2006; Gupta & Bhattacharyya, 2006). El modelo de Freundlich considera superficie de arcillas heterogéneas (Wu *et al.*, 2019) con una variación de la proporción de soluto adsorbido en una masa dada de adsorbente en función de la concentración de soluto en la solución original. Mientras que el modelo de Langmuir, considera la adsorción en una monocapa sobre una superficie con un número finito de sitios equivalentes y energía de sorción uniforme sobre la superficie del adsorbente (Atkins & De Paula, 2006). Los parámetros de adsorción (ec. 1 y ec. 2), se calcularon con un programa adecuado para análisis de datos:

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m * b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (2)$$

donde: q_e es la cantidad adsorbida de Cd(II) por unidad de masa de adsorbente (mg/g); C_e es la concentración de equilibrio de Cd(II) en el seno de la solución (mg/L); K_f es la constante de Freundlich que indica la capacidad de adsorción relativa del adsorbente; $1/n$ es la constante de Freundlich relacionada con la intensidad de adsorción; Q_m es la capacidad de adsorción de la monocapa y b es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (Adebowale *et al.*, 2006).

El análisis del proceso de adsorción se completó con el cálculo del factor de separación R_L (ec. 3), del modelo de Langmuir, que brinda una medida más precisa de cuan favorable o desfavorable es el mecanismo de sorción (Gupta & Bhattacharyya, 2006):

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_{ref})} \quad (3)$$

donde: R_L es el factor de separación (adimensional), b es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción y C_{ref} es cualquier concentración de adsorción. Valores de R_L que se encuentren entre 0 y 1 indican una adsorción favorable, mayores a 1 representa una adsorción no favorable, igual a 1 que la adsorción es lineal e igual a 0 que el proceso es irreversible (Gupta & Bhattacharyya, 2006).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la cantidad de Cd(II) adsorbido por unidad de masa de adsorbente, q_e (mg/g) en función de la concentración inicial de Cd(II) (mg/L). Se observa que la cantidad de Cd(II) adsorbido aumenta con el aumento de la concentración inicial de Cd(II). Adebowale *et al.* (2006) y Gupta & Bhattacharyya (2006), encontraron resultados similares al estudiar la remoción de Cd(II) de soluciones acuosas utilizando arcillas caoliníticas y bentonitas; atribuyendo este comportamiento a un aumento en la fuerza motriz de los iones Cd(II) hacia los sitios activos de las arcillas.

La eficiencia de adsorción para cada caolinita se determinó a partir del porcentaje de adsorción (Figura 2). Tanto para la caolinita desordenada (CD) como para la caolinita ordenada (CO) se encontró que la misma disminuye con el aumento en la concentración inicial de Cd(II) para valores que van desde 69 a 7% y 37 a 2%, respectivamente. Este hecho puede atribuirse a la disminución de la disponibilidad de los sitios activos de la arcilla a medida que mayor cantidad de iones Cd(II) son adsorbidos (Adebowale *et al.*, 2006, Jiang *et al.*, 2010). Además, gráficamente se observa que para cada concentración inicial de Cd(II), CD es quien presenta mayor eficiencia de adsorción.

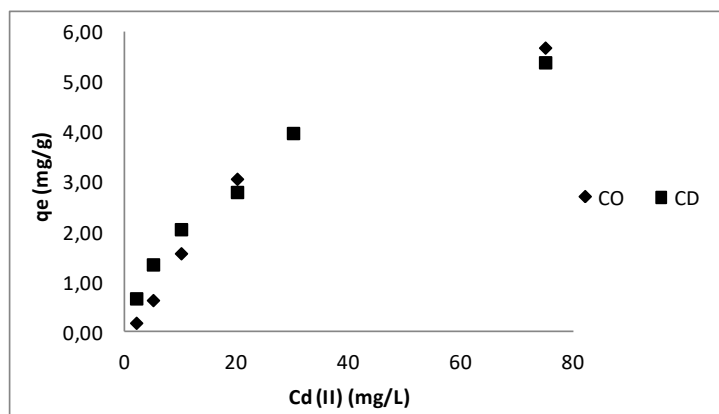


Fig. 1: Cantidad de Cd(II) adsorbido por unidad de masa de adsorbente, q_e (mg/g) en función de la concentración inicial de Cd(II) (mg/L).

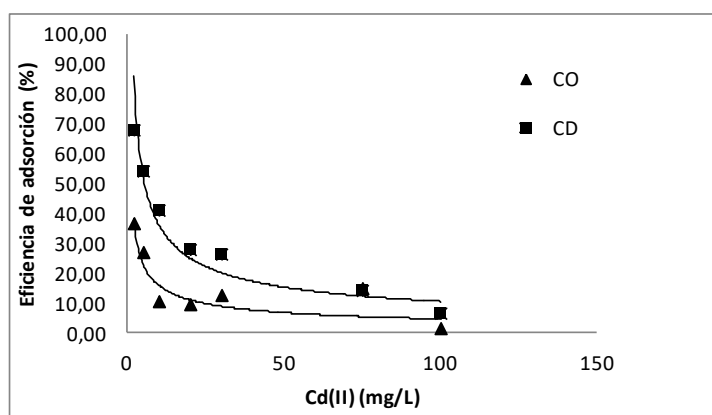


Fig. 2: Eficiencia de adsorción (%) en función de la concentración inicial de Cd(II) (mg/L).

En la Tabla 1 se presentan los coeficientes de las isothermas de Freundlich y Langmuir (ec. 1 y ec. 2) que surgen de ajustar los datos obtenidos experimentalmente. Tanto CD como CO presentan un buen ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir, en el rango de concentraciones estudiadas. Resultados similares fueron reportados por Adebowale *et al.* (2006), Gupta & Bhattacharyya (2006) y Jiang *et al.* (2010), concluyendo que tanto el modelo de Freundlich como el de Langmuir pueden utilizarse para estudiar la adsorción de Cd(II) sobre arcilla caolinítica. Este hecho podría explicarse si se considera que existe más de un tipo de sitio activo involucrado en la adsorción del Cd(II). Jiang *et al.* (2010), analizaron la posible existencia de sitios activos no uniformes y de naturaleza específica diversa, con diferencia en energía si el sitio se ubica sobre el borde o en una posición de defecto; justificando así, que ambos modelos describan correctamente la adsorción de Cd(II) sobre este mineral arcilloso. Por otro lado, del análisis del factor de separación (R_L), se desprende que la adsorción de Cd(II) sobre cada arcilla caolinítica es favorable debido a que presentan valores entre 0 y 1 (0,23-0,31). Aunque no se muestra, el factor de separación disminuye con el aumento de la concentración inicial de Cd(II). Esto indicaría que la adsorción de Cd(II) sobre arcilla caolinítica es más favorable para altas concentraciones iniciales de Cd(II) ya que requeriría menos energía (Adebowale *et al.*, 2006, Gupta & Bhattacharyya, 2006). Por otra parte, debe tenerse en cuenta que R_L solo considera el factor energético del modelo de Langmuir y no contempla el efecto de la monocapa, que puede analizarse a partir de la capacidad de adsorción de la monocapa, Q_m .

En la Figura 3 se muestra la cantidad de Cd(II) adsorbida por unidad de masa de adsorbente, q_e (mg/g) en función de la concentración de equilibrio, C_e (mg/L). Se muestran también los ajustes a las isothermas teóricas de Freundlich (R^2 : 0,94-0,98) y Langmuir (R^2 :0,98-0,94), corroborando que ambos modelos representan en buena medida la adsorción de Cd(II) sobre arcilla caolinítica. Los modelos teóricos se muestran extendidos hasta concentraciones superiores en la Figura 4. Se observa que el modelo de Langmuir muestra el efecto de la monocapa; es decir, CO con mayor capacidad de adsorción de la monocapa (Q_m) tiene la mayor capacidad de adsorción a mayores valores de concentración de equilibrio. Para C_e bajas, CD tiene mayor capacidad de adsorción; sin embargo, para ambos modelos se invierte la tendencia, mejorando la capacidad de adsorción de CO. Para el modelo de Freundlich esta inversión se da para una C_e de 50 mg/L; mientras que para el modelo de Langmuir, de 15 mg/L. Considerando la isoterma de Langmuir, cuando C_e aumenta de 1 a 10 mg/L, q_e aumenta en 2,0 mg/g para ambas arcillas; luego cuando C_e aumenta de 10 a 20 mg/L, q_e aumenta en 1,1 mg/g para CD y en 1,3 mg/g para CO. Esto demuestra que CO tienen mayor capacidad de adsorción a mayores concentraciones y que el rendimiento disminuye a medida que aumenta la concentración inicial y por ende C_e . A partir de una C_e de 100 mg/L la monocapa se completa, por lo que un aumento en la concentración inicial producirá mayores valores de C_e pero q_e se mantendrá prácticamente constante. Se puede concluir que si se deseara tratar un efluente con elevada concentración de Cd se recomendaría la utilización de CO, mientras que si la concentración es baja el uso de CD.

Tabla 1: Coeficientes de Freundlich y Langmuir de las isothermas de adsorción

Arcilla	Coeficientes de Freundlich			Coeficientes de Langmuir			
	1/n	K_f	R^2	b	Q_m	R^2	R_L
CD	0,41	1,00	0,98	0,08	6,32	0,94	0,31
CO	0,59	0,50	0,94	0,04	8,22	0,98	0,23

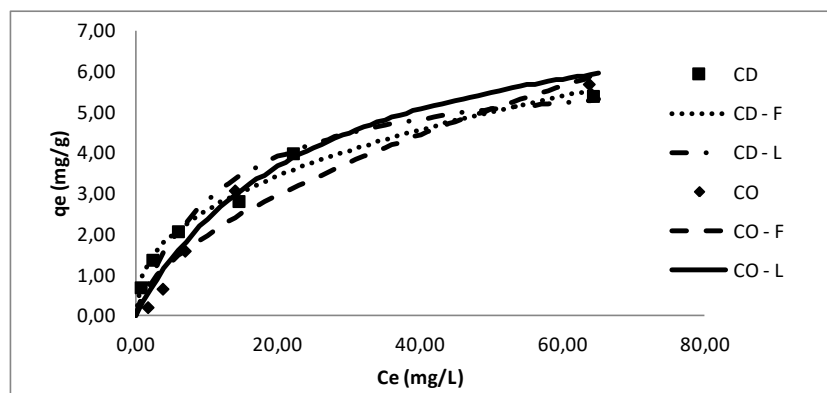


Fig. 3: Cantidad de Cd(II) adsorbido por unidad de masa de adsorbente, q_e (mg/g) en función de la concentración de equilibrio de Cd(II), C_e (mg/L).

En la Figura 5 se presentan los FTIR para cada arcilla antes (CO-ST y CD-ST) y después del ensayo de adsorción para una concentración inicial de Cd(II) de 5 mg/L (CO-5 y CD-5). Además, se identifican las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de los grupos constituyentes de la caolinita (-OH, HOH, Al-OH, Si-O, Al-OH, Si-O-Al, Mg/Al-OH) (Wilson, 1987). Los minerales arcillosos se pueden describir por estructuras de capas de $Si_2O_5^{2-}$ tetraédricas en combinación con capas octaédricas de $Al_2(OH)_4^{2+}$ (gibbsite). Cada lámina consiste en una capa tetraédrica de sílice vinculada a una capa octaédrica de alúmina, cuya estructura es muy similar a la de la gibbsite salvo que algunos hidroxilos son sustituidos por oxígenos (White, 2005). El espectro IR de la caolinita se caracteriza por cuatro bandas de absorción entre 3500 y 3700 cm^{-1} asignadas a los estiramientos de los grupos -OH. La

frecuencia correspondiente al estiramiento de los -OH internos, unidos a los átomos de aluminio y oxígeno dentro de la capa gibsita es de 3620 cm^{-1} , mientras que la frecuencia de los grupos -OH que pueden formar enlace puente de hidrógeno con la capa de sílice presente en otra lámina, son 3700 , 3670 y 3650 cm^{-1} , dichos estiramientos son susceptibles a las perturbaciones en el enlace puente de hidrógeno (Bich *et al.*, 2009; Worrall, 1986). Los espectros FTIR para ambas arcillas luego de la adsorción (Figura 5), mostraron una modificación en la intensidad relativa de las bandas de los estiramientos de los -OH indicando que este grupo está involucrado en la adsorción química del Cd(II) (Wu *et al.*, 2019). Además, se puede apreciar que para la estructura ordenada (CO) la intensidad de la banda de 3620 cm^{-1} es mayor que la de 3700 cm^{-1} para la muestra antes y después de la adsorción del cadmio, y que pueden identificarse las cuatro bandas correspondientes a la vibración del grupo -OH ; mientras que para la estructura desordenada (CD), la intensidad de la banda a 3700 cm^{-1} es mayor que la intensidad de la banda a 3620 cm^{-1} , para la arcilla antes y después de la adsorción del cadmio, y sólo se identifican claramente tres de las cuatro bandas asociadas a la vibración del grupo -OH . Esto es típico de caolinitas con estructura desordenada (Wilson, 1987). La Figura 6 muestra una ampliación del espectro FTIR en la zona de estiramiento de los grupos -OH . Se puede observar que luego de realizar la adsorción de Cd (CO-5 y CD-5) se produce una modificación en las bandas de estiramiento de los grupos -OH vinculados al enlace puente de hidrógeno (3670 y 3650 cm^{-1} en CO-5; 3700 , 3670 y 3650 cm^{-1} en CD-5), mientras que la banda asignada al estiramiento del -OH interno (3620 cm^{-1}) no se modifica. Respecto al doblete Si-O-Al , que se aprecia a longitudes de onda de alrededor 795 y 758 cm^{-1} , para estructura ordenada (CO) tiene similar intensidad para la muestra antes y después de la adsorción del cadmio; mientras que para estructura desordenada (CD) son de diferente intensidad (Wilson, 1987).

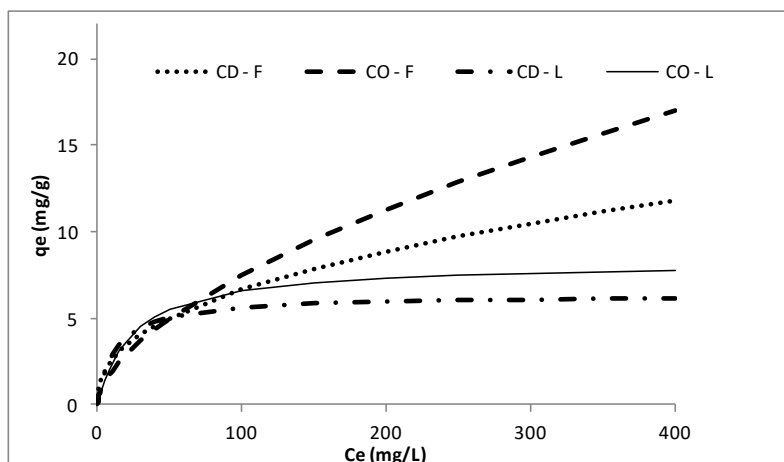


Fig. 4: Cantidad de Cd(II) adsorbido teórico por unidad de masa de adsorbente, q_e (mg/g) en función de la concentración de equilibrio de Cd(II) , C_e (mg/L).

Por último, en la Tabla 2 se muestran los índices de cristalinidad P_0 , para cada arcilla antes (CO-ST y CD-ST) y después del ensayo para una concentración inicial de Cd(II) de 5 mg/L (CO-5 y CD-5). Humberto *et al.* (2019) encontraron valores similares de índices P_0 , para las arcillas crudas ($1,03$ y $0,79$ respectivamente), ratificando una estructura ordenada para la arcilla proveniente de Buenos Aires (CO) y una estructura desordenada para la arcilla proveniente de Santa Cruz (CD). Respecto al valor del índice P_0 para ambas arcillas luego de la adsorción, se observa que aumenta, pero que siguen manteniendo sus estructuras ordenada y desordenada, respectivamente. La modificación del valor del índice P_0 para las arcillas después de la adsorción podría deberse a que los grupos -OH están involucrados en la adsorción química del Cd(II) . Esto se debe a que, el cálculo de P_0 se realiza a partir de las intensidades de las bandas situadas alrededor de 3620 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} , correspondientes a los estiramientos de los grupos -OH de la caolinita; por lo tanto, una modificación en la intensidad de alguno de ellos, afecta directamente al valor del índice de cristalinidad. Tal como se mencionó anteriormente esto ocurre para los

grupos -OH vinculados al enlace puente de hidrógeno, situados alrededor de 3700 cm^{-1} , no así, en la banda situada alrededor de 3620 cm^{-1} , correspondiente a los grupos -OH internos.

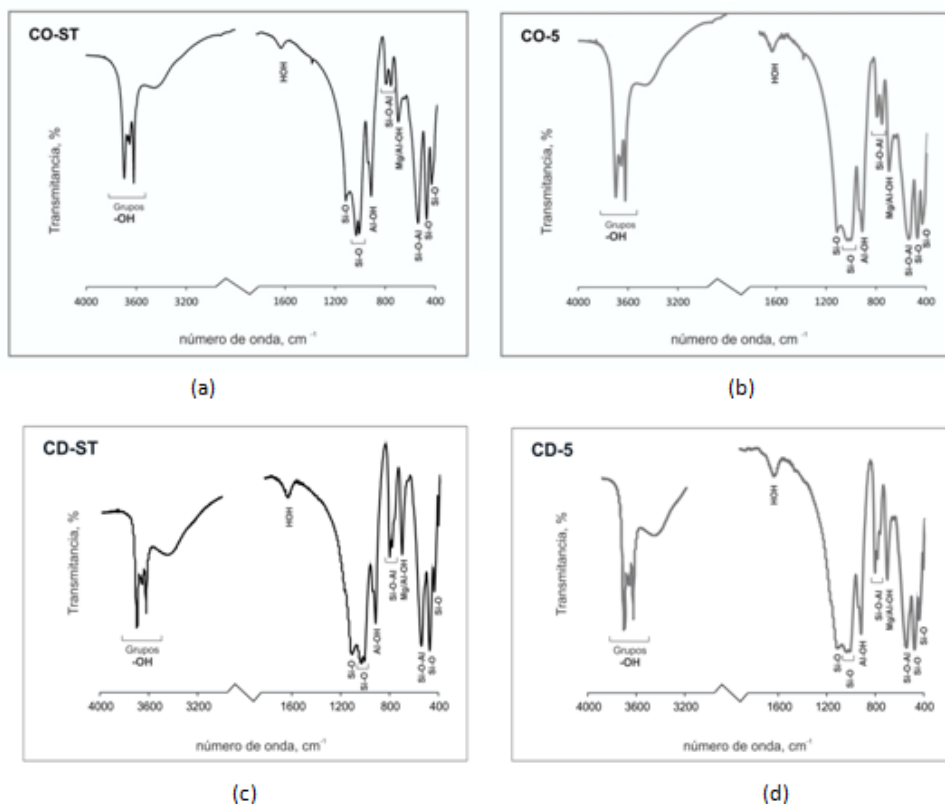


Figura 5: (a) FTIR CO antes de la adsorción, CO-ST ;(b) FTIR CO para una concentración inicial de Cd(II) de 5 mg/L , CO-5; (c) FTIR CD antes de la adsorción, CD-ST; (d) FTIR CD para una concentración inicial de Cd(II) de 5 mg/L , CD-5.

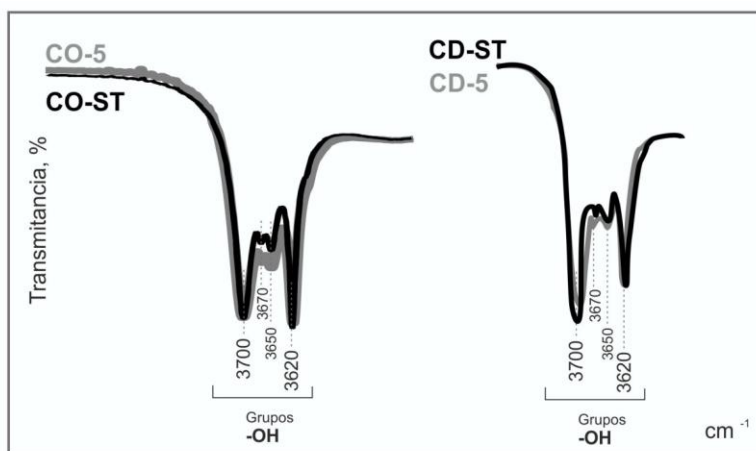


Fig. 6: Ampliación del espectro FTIR en la zona de estiramiento de los grupos -OH para CO y CD antes (CO-ST y CD-ST) y después de la adsorción para una concentración inicial de Cd(II) de 5 mg/L (CO-5 y CD-5).

Tabla 2: Determinación del índice de cristalinidad, P_0 y estructura de cada arcilla

Arcilla	P_0	Estructura
CO-ST	1,11	Ordenada
CD-ST	0,72	Desordenada
CO-5	1,14	Ordenada
CD-5	0,86	Desordenada

CONCLUSIONES

Las arcillas caolínicas de mediano grado de contenido mineral demostraron tener potencial como adsorbentes de Cd(II), para las concentraciones estudiadas. Se encontró que para concentraciones iniciales de Cd(II) bajas, la caolinita con estructura desordenada (Santa Cruz) es quien presenta mayor capacidad de adsorción; mientras que a concentraciones elevadas el uso de la caolinita de estructura ordenada (Buenos Aires) es más adecuada.

Se corroboró que el proceso de adsorción responde en buen grado tanto al modelo de Freundlich que considera superficies heterogéneas, como al modelo de Langmuir que considera la adsorción sobre una monocapa, para ambas arcillas utilizadas y en el rango de concentraciones trabajadas, pudiendo explicarse a partir de la existencia de distintos tipos de sitios activos involucrados en el proceso de adsorción. Además, del análisis del factor de separación, surge que la adsorción de Cd(II) sobre caolinita es más favorable para altas concentraciones iniciales de Cd(II) ya que se requiere menos energía.

Del análisis de los espectros FTIR, se concluye que los grupos –OH presentes en las superficies de las arcillas, están involucrados en la adsorción química del Cd(II) debido a que se observa una modificación en la intensidad de las bandas de energía asociadas al estiramiento de dichos grupos. Puntualmente, la modificación se presenta en las bandas de estiramiento de los grupos –OH vinculados al enlace puente de hidrógeno (3670 y 3650 cm^{-1} en CO-5; 3700, 3670 y 3650 cm^{-1} en CD-5); no observándose cambio en la banda asignada al estiramiento del –OH interno (3620 cm^{-1}).

Por último, del análisis del índice de cristalinidad P_0 se desprende que, aunque el valor aumenta para cada arcilla luego del proceso de adsorción, la estructura de cada una se mantiene. La modificación en el valor de P_0 , corrobora que los grupos –OH vinculados al puente de hidrógeno están involucrados en la adsorción química del Cd(II).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es financiado por la FIO- UNCPBA y por CONICET. A. T. y C.C.W son miembros de la Carrera del Investigador Científico de CONICET. Los autores agradecen a la Lic. Micaela Magariño (Laboratorio de Servicios, FIO-UNCPBA) y a la Ing Beatriz Silverii (CPA, CONICET) por su colaboración en las medidas de Adsorción Atómica y FTIR.

REFERENCIAS

- Atkins, P. & De Paula, J. (2006). *Physical Chemistry*, Cap. 25, pp. 909-950. 8^{va} ed. New York: Oxford Press.
- 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. of Hazardous Materials*, B134, 130-139.
- Bich, Ch., Ambroise, J. & Péra, J. (2009). Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Sci.*, 44, 194–200.

- Caviedes Rubio, D.I., Muñoz Calderón, R.A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D. & Sandoval Rojas I.J. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados. Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Revista Ingeniería y Región*, 13(1), 73, 90.
- Domínguez, E., Iglesias, C. & Dondi, M. (2008). The geology and mineralogy of a range of kaolins from the Santa Cruz and Chubut Provinces, Patagonia (Argentina). *Applied Clay Science* 40, 124–142.
- Espósito M., Blanco M. del C., Paoloni J.D. & Amiotti N. (2017). Variabilidad espacio-temporal del par As-Cd en el recurso hídrico y zonas de riesgo en el tramo sudoccidental de la llanura pampeana, Argentina. *GEOACTA*, 42 (1), 24-37.
- Femina Carolin, C., Senthil Kumara, P., Saravanana, A., Janet Joshibaa, G. & Naushad Mu. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2782–2799.
- Gupta, S.S & Bhattacharyya, K.G. (2006). Removal of Cd(II) forma aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly(oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives. *J. of Hazardous Materials*, B128, 247-257.
- Humberto, M.N., Tironi, A. & Irassar, E.F. (2019). *03 MM-Arcillas caoliníticas de la Provincia de Buenos Aires: caracterización para su uso como puzolanas*. XXIV Congreso Nacional de Estudiantes de Ingeniería Química. II Congreso Binacional Argentina-Chile (pp. 151-157), Mendoza.
- Jiang, M., Jin, X., Lu, X. & Chen, Z. (2010). Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, 252, 33–39.
- Khan T.A. & Singh V.V. (2010). Removal of cadmium(II), lead(II), and chromium(VI) ions from aqueous solution using clay. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 92 (8), 1435-1446.
- Otunola B.O. & Ololade O.O. (2020). A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. *Environmental Technology & Innovation*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100692>.
- Uddin, M.K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438–462.
- Unuabonaha, E.I., Olu-Owolabi, B.I., Adebowale, K.O. & Ofomaja, A.E. (2007). Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 292, 202–211
- White, W.M. (2005). *Geochemistry*. Cornell University, Ed. John-Hopkins University.
- Wilson, M.J. (1987). *A Handbook of determinative methods in clay mineralogy*, Cap 4, pp. 133-173. New York: Chapman and Hall Publ.
- Worral, W.E. (1986). *Clays and Ceramic Raw Materials*. Elsevier, Amsterdam.
- Wu, C., Wei, X., Liu, P., Tan, J., Liao, C., Wang, H., *et al.* (2019). Influence of structural Al species on Cd(II) capture by iron muscovite nanoparticles. *Chemosphere*, 226, 907-914.
- Zalba, P.E., Morosi, M., Conconi, M.S. & Segovia, L. (2010). *Arcillas de Tandilia. Geología, Mineralogía y Propiedades Tecnológicas*. Ed. Universidad de La Plata.