

2023, Volumen 8, Número 2: 173-185

Dossier

“5tas. Jornadas Nacionales de Investigación Cerámica”

Editores invitados: Diego Richard, María Guillermina Couso, María Florencia Serra & Nicolás M. Rendtorff

Uso de arcillas argentinas naturales y calcinadas para la remoción de Cd(II) de soluciones acuosas

Gisele Portela¹, Alejandra Tironi¹ & Claudia Cecilia Wagner¹

¹Facultad de Ingeniería, Centro de investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Universidad del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Argentina. gportela@fio.unicen.edu.ar cwagner@fio.unicen.edu.ar atironi@fio.unicen.edu.ar



Uso de arcillas argentinas naturales y calcinadas para la remoción de Cd(II) de soluciones acuosas

Gisele Portela¹, Alejandra Tironi¹ & Claudia Cecilia Wagner¹

¹Facultad de Ingeniería, Centro de investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Universidad del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Argentina. gportela@fio.unicen.edu.ar cwagner@fio.unicen.edu.ar atironi@fio.unicen.edu.ar

RESUMEN. Las arcillas se han utilizado ampliamente para remediación de aguas residuales contaminadas con metales pesados. El objetivo del presente trabajo es evaluar los cambios en la adsorción de Cd(II), cuando se utilizan arcillas naturales y calcinadas. Se seleccionaron cuatro muestras de arcillas procedentes de diferentes regiones de Argentina con mediano contenido de mineral arcilloso: illita (I), montmorillonita (M), caolinita con estructura ordenada (CO) y caolinita con estructura desordenada (CD). Se caracterizaron con Difracción de Rayos X, por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier y superficie específica BET. Se llevaron adelante estudios de adsorción de Cd(II) con las mismas en su forma natural y calcinada, variando la concentración inicial del ión metálico. Se encontró que la arcilla natural con mediano contenido de montmorillonita y la arcilla calcinada con mediano contenido de illita (IC) presentaron los mayores porcentajes de adsorción (M 95%, IC 76%). Se concluye que el tratamiento térmico permite potenciar el uso de una arcilla (I) de la región de influencia de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA).

Palabras clave: *Illita; Montmorillonita; Caolinita; Calcinación; Adsorción; Metales pesados*

ABSTRACT. Use of natural and calcined clays from Argentina to remove Cd(II) from aqueous solutions.

Clays have been widely used to remediate wastewater contaminated with heavy metals. The goal of this work is to evaluate the effectiveness of natural and calcined clays for removal of Cd(II) from aqueous solutions. We selected four clay samples with medium mineral content from different regions of Argentina: illite (I), montmorillonite (M), ordered kaolinite (CO), and disordered kaolinite (CD). Each clay was characterized by means of X-ray Diffraction, Infrared Spectroscopy with Fourier Transform, and BET surface area. CD (II) adsorption studies were carried out under different Cd(II) concentrations, on both natural and calcined variants. The natural clay with medium montmorillonite content and the calcined clay with medium illite content had the highest adsorption percentage (M 95%, IC 76). We conclude that thermal treatment enhances the use of clay (I) from the area in the vicinity of Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA).

Keywords: *Illite; Montmorillonite; Kaolinite; Calcination; Adsorption; Heavy metals*

RESUMO. Utilização de argilas argentinas naturais e calcinadas para remoção de Cd(II) de soluções aquosas. As argilas têm sido amplamente utilizadas para remediação de águas residuais contaminadas com metais pesados. O objetivo deste trabalho é avaliar as alterações na adsorção de Cd(II) quando são utilizadas argilas naturais e calcinadas. Foram selecionadas quatro amostras de argilas procedentes de diferentes regiões da Argentina com médio teor de argilominerais: illita (I), montmorilonita (M), caulinita com estrutura ordenada (CO) e caulinita com estrutura desordenada (CD). Estas foram caracterizadas por Difração de Raios X, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e superfície específica BET. Foram realizados estudos de adsorção de Cd(II) com as mesmas na forma natural e calcinada, variando a concentração inicial do íon metálico. Verificou-se que a argila natural com médio teor de montmorilonita e a argila calcinada com médio teor de illita (IC) apresentaram os maiores percentuais de adsorção (M 95%, IC 76%). Conclui-se que o tratamento térmico permite potencializar o uso de uma argila (I) da região de influência da Universidade Nacional do Centro da Província de Buenos Aires (UNCPBA).

Palavras-chave: *Illita; Montmorilonita; Caulinita; Calcinação; Adsorção; Metais pesados*

Introducción

En la última década, se ha estudiado ampliamente la aplicación de métodos químicos (precipitación, coagulación/floculación, oxidación, electroflotación, entre otros) y físicos (filtración por membrana, nanofiltración, ósmosis inversa, adsorción, entre otros) para remover metales pesados presentes en cuerpos de aguas y aguas residuales (Femina Carolin *et al.*, 2017; Novikau & Lujaniene, 2022). Para efluentes de baja a media concentración (5 - 550 mg/litro) de metales pesados, el proceso de adsorción ha demostrado tener un gran potencial debido a su facilidad de implementación, bajos costos operativos y energéticos, la baja producción de residuos y su alta cinética (Mnasri-Ghnimi & Frini-Srasra, 2019; Liu *et al.*, 2022). Frente a la gran diversidad de adsorbentes, la correcta selección de este toma un papel importante a la hora de optimizar el proceso de adsorción y maximizar el número de iones metálicos adsorbidos (Mnasri-Ghnimi & Frini-Srasra, 2019; Femina Carolin *et al.*, 2017).

Dentro de los metales pesados, el cadmio genera especial preocupación por su alta toxicidad en todas sus formas, su larga vida media y su capacidad para acumularse en cuerpos de agua, sedimentos, suelos, plantas y animales. En el ser humano, puede ocasionar a largo plazo hipertensión, cáncer, lesiones óseas e insuficiencia pulmonar (Uddin, 2017; Mnasri-Ghnimi & Frini-Srasra, 2019; Liu *et al.*, 2022). El incremento de la actividad de industrias de fertilizantes, tabaco, baterías de Ni-Cd, pinturas y pigmentos; de residuos urbanos y de actividades mineras, ha ocasionado un incremento de la concentración de Cd(II) en cuerpos de aguas y aguas residuales (Caviedes Rubio *et al.*, 2015; Femina Carolin *et al.*, 2017; Uddin, 2017).

La gran disponibilidad en la naturaleza de arcillas, su baja toxicidad, bajo costo y la posibilidad de modificarlas, las ha convertido en un adsorbente prometedor para la remediación de aguas residuales contaminadas con metales pesados (Uddin, 2017; Di Leo *et al.*, 2019). Las arcillas poseen una estructura en capas con cationes intercambiables en su superficie y densidad de carga superficial negativa, factores que favorecen la captación de metales pesados de cuerpos de aguas, ya sea por unión directa entre los cationes metálicos con la superficie de los minerales arcillosos, por mecanismos de complejación o intercambio iónico (Sen Gupta & Bhattacharyya, 2006; Uddin, 2017). Además, estos materiales tienen una gran superficie específica y alta estabilidad química y mecánica, propiedades deseadas a la hora de la selección del adsorbente adecuado (Sen Gupta & Bhattacharyya, 2006; Uddin, 2017).

En Argentina existen yacimientos disponibles de arcillas illíticas, montmorilloníticas y caoliníticas (Zalba *et al.*, 2010; Domínguez *et al.*, 2008), algunos debido a su composición mineralógica no son aptos para la industria cerámica tradicional por lo que fueron estudiados como potenciales fuentes de material cementicio suplementarios. Con el objetivo de ampliar la utilización de los recursos locales, específicamente el uso de las arcillas illíticas y caoliníticas disponibles en la región de influencia de la Universidad Nacional del Centro de la

Provincia de Buenos Aires (UNCPBA), es que se comenzó a estudiar su potencial uso como adsorbentes, para disminuir la concentración de Pb(II) y Cd(II) en efluentes líquidos. Portela *et al.* (2019a, 2019b, 2020) han demostrado que arcillas argentinas con mediano contenido mineral, sin modificar, poseen una gran capacidad para remover Cd(II) de soluciones acuosas: se consideran arcillas de mediano contenido mineral aquellas que en su composición mineralógica presentan entre 35-65 % de mineral arcilloso (Tironi *et al.*, 2012). Sin embargo, encontraron que la efectividad para remover este metal pesado depende del mineral arcilloso y de la composición mineralógica: las arcillas illíticas y caoliníticas presentan una menor capacidad de adsorción cuando se las compara con arcillas montmorilloníticas. Con el objetivo de potenciar las arcillas locales en su función de adsorbentes, es que surge la necesidad de estudiar posibles modificaciones que permitan mejorar su capacidad de adsorber metales pesados.

Varios autores (Sen Gupta & Bhattacharrya, 2006; Bhattacharrya & Sen Gupta, 2007) analizaron la adsorción de Cd(II) utilizando arcillas caolinítica y montmorillonítica naturales y modificadas con polioxozirconio, tetrabutilamonio y por activación ácida. Encontraron que, únicamente la activación con ácido sulfúrico, mejoraba la capacidad de adsorción de los minerales arcillosos. Por otro lado, Unuabonah *et al.* (2007), estudiaron la adsorción de Pb(II) y Cd(II) sobre arcilla caolinítica modificada con tripolifosfato de sodio (TPP). Concluyeron que esta arcilla modificada tendría potencial como adsorbente de dichos metales pesados; pero, no analizaron si el tratamiento mejora o no la capacidad de adsorción de la caolinita con respecto a la de su estado natural. Khalfa *et al.* (2021), por su parte analizaron la calcinación como pretratamiento de los minerales arcillosos; encontrando que arcillas esmectíticas calcinadas presentan buenas propiedades como adsorbentes de Pb(II), Cr(VI) y Cd(II). Por último De Almeida Neto *et al.* (2014) estudió la aplicación de una arcilla montmorillonítica calcinada como adsorbente de Cu(II) en un lecho dinámico; encontrando que el tratamiento mejora la capacidad de adsorción del mineral arcilloso si se lo compara con otras arcillas montmorilloníticas en su estado natural.

Considerando que en la región de la UNCPBA, se cuenta con illita calcinada producida industrialmente para su uso como material cementíceo suplementario (Tironi *et al.*, 2022), resulta de interés estudiar cómo se ve afectada la capacidad de adsorción de las arcillas cuando se las trata térmicamente. El objetivo del presente trabajo es evaluar los cambios en la adsorción de Cd(II), cuando se utilizan arcillas de mediano contenido de mineral arcilloso, naturales y calcinadas.

Materiales y Métodos

Arcillas naturales

Se trabajó con cuatro muestras de arcillas. La primera procedente de Buenos Aires (I), la segunda de Neuquén (M), la tercera de Buenos Aires (CO) y la cuarta de Santa Cruz (CD). La arcilla I, constituida por un 47% de illita, se recolectó de las canteras activas de La Pampita en la región de Tandilia (-37°1'S, 60°16' O), cerca de Olavarría y Villa Caciue (Irassar *et al.*, 2019). La explotación de la arcilla M, constituida por un 60% de montmorillonita, corresponde a la Formación Allen del grupo Malargüe (38°S 68°O) del Cretácico Superior (Lombardi *et al.*, 2003). La arcilla CO, constituida por un 54% de caolinita, fue tomada en el 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 (Zalba *et al.*, 2010). La explotación de la arcilla CD, constituida por 50% de caolinita, corresponde a 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 (Dominguez *et al.*, 2008).

Las cuatro arcillas fueron secadas en estufa de aire a 50°C por 4h y se molieron hasta 100% pasante por tamiz ASTM #30 para su posterior uso.

Arcillas calcinadas

Humberto *et al.* (2019) e Irassar *et al.* (2019) estudiaron las temperaturas de calcinación que aseguran la deshidroxilación y formación de fase amorfa de cada mineral arcilloso, determinando que para illita es 950°C (IC) y para montmorillonita y caolinita es 700°C (MC, COC y CDC). Las arcillas que contienen montmorillonita y caolinita, fueron calcinadas a las temperaturas seleccionadas durante 30 min en mufla (Indef Modelo 272) a una velocidad de calentamiento de 13°C/min y luego enfriadas en la mufla hasta 200°C. Luego se molieron con un molino de bolas de laboratorio hasta 88% pasante tamiz #325. En el caso de la illita calcinada se utilizó una muestra de producción industrial.

Caracterización de las arcillas naturales y calcinadas

La composición química de las arcillas naturales, se determinó por fluorescencia de rayos X (XRF) en un laboratorio externo (ALS, Argentina). La pérdida por calcinación (PxC) se midió secando en estufa las arcillas naturales a 105 °C hasta masa constante antes de calcinarlas en mufla (Indef Modelo 272) a 1050 °C durante 1h, enfriamiento y nuevo pesaje.

Los minerales arcillosos e impurezas presentes en las arcillas naturales se identificaron mediante Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Philips PW 3710, con radiación Cu K α operando 40 kV y 20 mA.

Las arcillas naturales y calcinadas se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y superficie específica BET (Brunauer-Elmnett & Teller). Los espectros FTIR de las arcillas naturales y calcinadas 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. Las superficies específicas BET se determinaron a partir de isothermas de adsorción de N₂ en un laboratorio externo (Micromeritic Gemini V2.0 Model 2380) desgasificando previamente las muestras a 100°C por 12h.

Adsorción

Se preparó una solución patrón de Cd(II) de concentración 100 ppm disolviendo Cd(NO₃)₂·4H₂O (Stanton, Argentina) en agua bidestilada.

El proceso de adsorción se llevó adelante colocando en un matraz, 0,2 g de adsorbente (arcillas naturales y calcinadas) con 100 ml de una solución acuosa de Cd(II) de concentración conocida (2, 5, 10, 20 y 30 ppm) y se agitó durante 180 min (agitador de Kline Viking) a 22°C, pH 5. Posteriormente, la mezcla se centrifugó (Rolco CM 36 R), se filtró (papel de filtro Quanty JP42) y el Cd(II) remanente en la solución acuosa se determinó por espectroscopía 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). Todos los ensayos se llevaron adelante por duplicado.

Isotermas de adsorción

La adsorción de Cd(II) sobre la superficie de las arcillas naturales y calcinadas se estudió con el modelo de isoterma de Langmuir; modelo ampliamente utilizado para estudiar la adsorción de metales pesados sobre minerales arcillosos (Adebowale *et al.*, 2006, Sen Gupta & Bhattacharyya, 2006).

El modelo de isoterma de Langmuir supone la adsorción en una monocapa, sobre una superficie con sitios localizados definidos, equivalentes y similares. Considera: que no se produce impedimento estérico ni interacción lateral entre las moléculas adsorbidas, incluso en sitios adyacentes; que la energía de sorción es uniforme en la superficie del adsorbente; y todos los sitios tienen la misma afinidad hacia el adsorbato. La expresión matemática no lineal del modelo de isoterma de Langmuir (Ec. 1) se puede escribir de la siguiente manera (Adebowale *et al.*, 2006, Sen Gupta & Bhattacharyya, 2006):

$$q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Ec. 1 (forma no-lineal)}$$

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/litro); Q_m es la capacidad de adsorción de la monocapa (mg/g) y b es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (Adebowale *et al.*, 2006).

Las constantes Q_m y b (Ec 1) se calcularon con un programa adecuado para análisis de datos.

Se calculó además, el factor de separación R_L (Ec. 3), que permite estimar cuan favorable o desfavorable es el proceso de adsorción (Sen Gupta & Bhattacharyya, 2006):

$$R_L = \frac{1}{1+b \cdot C_{ref}} \quad \text{Ec. 3}$$

donde: R_L es el factor de separación (adimensional), b la constante de Langmuir y C_{ref} es cualquier concentración de adsorción (mg/litro). R_L puede tomar valores entre: $0 < R_L < 1$ para un proceso de adsorción favorable; $R_L > 1$ para una adsorción desfavorable; $R_L = 1$ si el proceso de adsorción es lineal; y $R_L = 0$ para una adsorción irreversible.

Resultados y Discusión

Análisis químico de arcillas naturales

En la Tabla 1 se informa la composición química expresada en óxidos y la pérdida por calcinación de las cuatro arcillas naturales. Se observa que las arcillas están compuestas principalmente por SiO_2 (55 a 67%) y Al_2O_3 (16 a 22%), principales constituyentes de los minerales arcillosos de estudio. En el caso de I, se destaca además un porcentaje relativamente alto de K_2O (5,43%) característico de la illita; y para la arcilla M, porcentajes significativos de MgO (5,00%) y Na_2O (3,01%), propios del mineral arcilloso montmorillonita.

Tabla 1. Composición química de las arcillas naturales expresada en porcentaje en masa de sus óxidos y pérdida por calcinación.

Arcilla	I	M	CO	CD
SiO_2 (%)	64,2	54,8	66,95	65,7
Al_2O_3 (%)	16,3	15,75	21,58	21,1
Fe_2O_3 (%)	7,72	1,26	0,58	0,85
CaO (%)	0,54	1,76	0,51	0,26
MgO (%)	1,42	5,00	0,13	0,22
Na_2O (%)	0,12	3,01	0,04	0,07
K_2O (%)	5,43	0,96	0,81	0,68
TiO_2 (%)	0,77	0,21	0,89	0,43
BaO (%)	0,09	0,02	0,02	<0,01
Cr_2O_3 (%)	0,01	0,01	<0,01	<0,01
MnO (%)	0,01	0,05	<0,01	<0,01
P_2O_5 (%)	0,09	0,06	0,07	0,94
SO_3 (%)	0,01	-	0,01	<0,01
SrO (%)	0,01	0,05	0,02	<0,01
PxC (%)	3,58	7,05	7,53	7,77
Total	100,3	89,99	99,16	98,02

DRX de arcillas naturales

El DRX de la arcilla I (Fig. 1), presenta picos asignados a los minerales illita (I) y cuarzo (Q) bien definidos y picos de menor intensidad asignados a la fase hematita (H). Esto último en concordancia con el porcentaje relativamente alto de Fe_2O_3 (7,72%, Tabla 1) determinado mediante análisis químico. Para la arcilla M (Fig. 1) se identifican picos asignados al mineral montmorillonita (M), y picos de baja intensidad asignados al cuarzo y a feldspatos (F). Los difractogramas de las arcillas CO y CD (Fig. 1), presentan picos de gran

intensidad asignados a los minerales caolinita (K) y cuarzo. Además, se observa que el pico principal de la caolinita ($2\theta = 12,34^\circ$) en CD es más amplio y difuso que el mismo pico en CO, lo que indica un aumento en el desorden estructural: CD presenta caolinita con estructura desordenada y CO presenta caolinita con estructura ordenada. La identificación de caolinita en las arcillas CO y CD, se corresponde al mayor contenido de Al_2O_3 (Tabla 1) característico de este mineral.

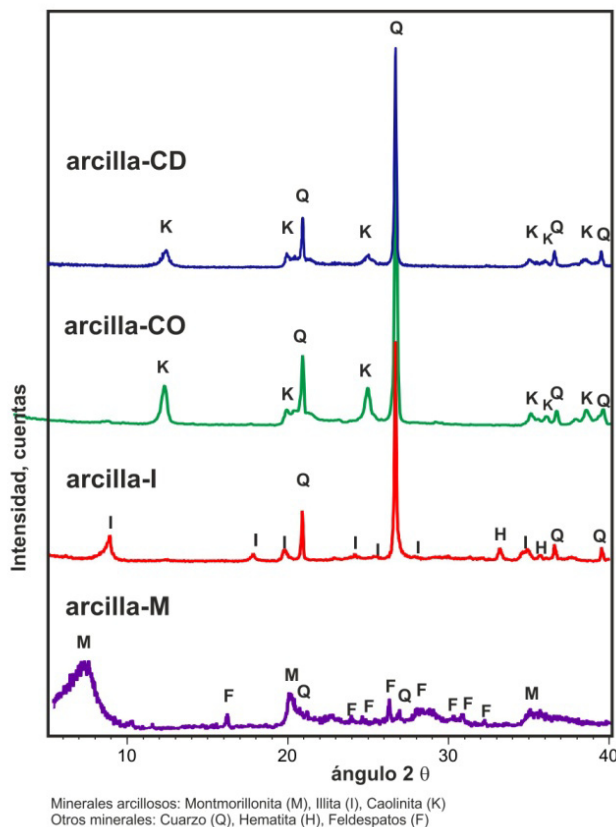


Figura 1. DRX arcillas naturales

El pico de menor ángulo identificado para cada mineral arcilloso, corresponde a la difracción del plano basal, pudiendo determinar a partir de este valor, el espaciado basal (d): ángulos más bajos corresponden a un espaciado basal más grande. Utilizando la Ley de Bragg se determinó que: el espaciado basal para la arcilla que contiene illita es $10,02 \text{ \AA}$ ($8,71^\circ 2\theta$), para la que contiene montmorillonita es $15,00 \text{ \AA}$ ($7^\circ 2\theta$) y para las arcillas que contienen caolinita es de $7,13 \text{ \AA}$ ($12,34^\circ 2\theta$). La montmorillonita tiene el espaciado basal más grande, seguida por la illita y por último las caolinitas.

FTIR de las arcillas naturales y calcinadas

En la Figura 2a, se identificaron para las cuatro arcillas las bandas de absorción correspondientes al estiramiento y flexión del grupo Si-O, en un rango de $1200 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Los espectros de las arcillas CO y CD mostraron varias bandas fuertes bien resueltas en esa región, mientras que los espectros de las arcillas I y M presentan amplias bandas de estiramiento de Si-O (Wilson, 1987). Además, los espectros de las arcillas M, CO y CD presentan bandas de absorción por vibraciones de estiramiento y flexión de Si-O-Al cerca de 800 cm^{-1} y 450 cm^{-1} respectivamente (Huang *et al.*, 2020).

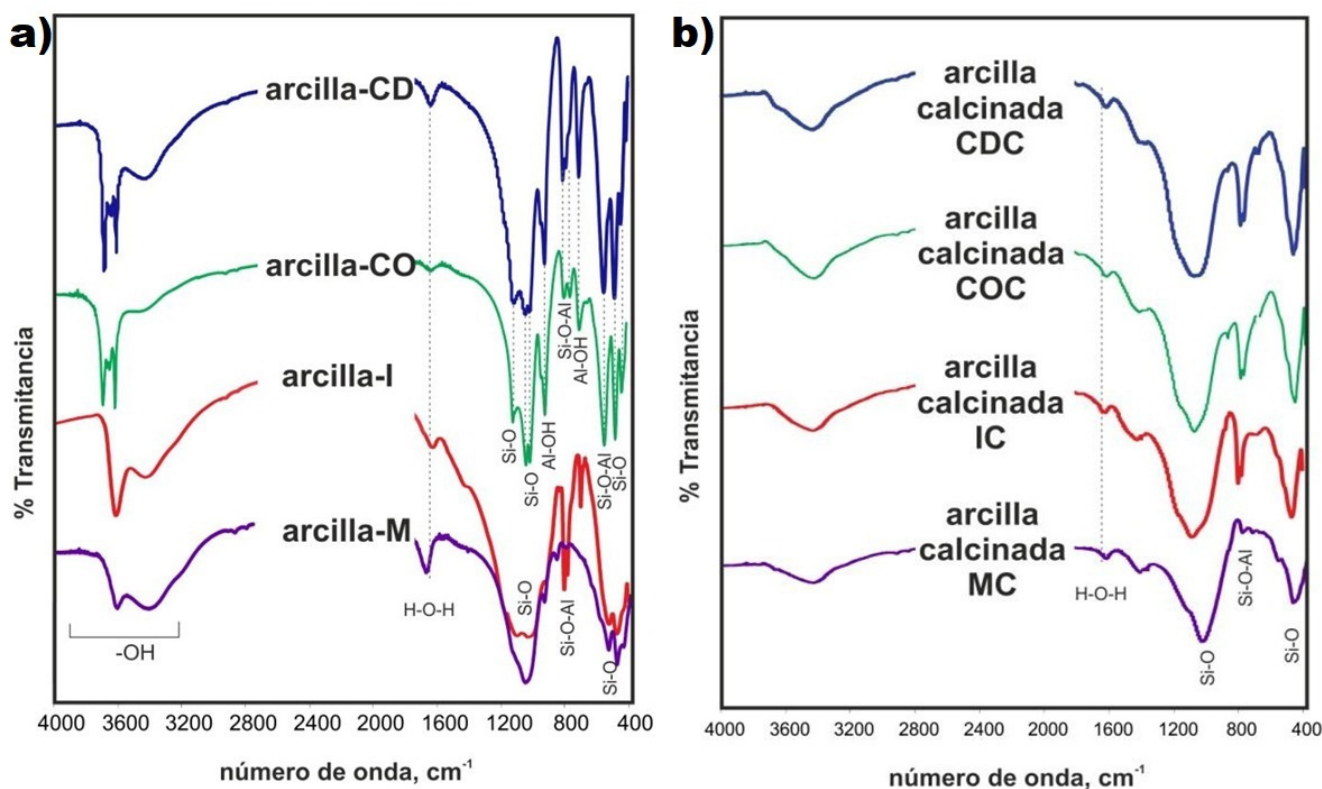


Figura 2. Espectros FTIR para (a) arcillas naturales y (b) arcillas calcinadas.

El espectro FTIR de la arcilla I (Fig. 2a) muestra una banda pronunciada seguida de una amplia banda de estiramiento del grupo OH cerca de $3620 - 3625 \text{ cm}^{-1}$, que junto con la doble banda en 825 cm^{-1} y 750 cm^{-1} , se utilizan para identificar la illita (Wilson, 1987). La banda cercana a 1600 cm^{-1} corresponde a la flexión del grupo OH del H_2O .

El espectro FTIR de la arcilla M (Fig. 2a) muestra bandas más anchas que el espectro FTIR de la arcilla I. Debido a las sustituciones isomórficas, el orden cristalino de la montmorillonita se reduce y aparecen imperfecciones estructurales, produciéndose un ensanchamiento de las bandas de absorción IR (Wilson, 1987). La banda cercana a 3620 cm^{-1} , se asigna a la vibración de estiramiento de los grupos OH. La forma y posición de estas bandas están influenciadas por la naturaleza de los átomos octaédricos, a los que se coordinan los grupos hidroxilo y en menor medida por los cationes intercambiables (Wilson, 1987, Madejova, 2003). Se asigna una banda ancha cercana a los 3500 cm^{-1} a las vibraciones H-O-H del agua adsorbida (Madejova, 2003; Huang *et al.*, 2020). El espectro de la arcilla M muestra una vibración de flexión OH del H_2O cercana a 1600 cm^{-1} (Huang *et al.*, 2020).

En los espectros FTIR de las arcillas CO y CD (Fig. 2a), se identificaron las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de los grupos constituyentes de la caolinita (OH, Al-OH, Si-O, Si-O-Al, H-O-H). En la región de 3700 a 3600 cm^{-1} se observan las cuatro bandas características del grupo OH. La banda cercana a 3620 cm^{-1} se asigna a los grupos OH internos que se encuentran entre las láminas tetraédrica y octaédrica de la caolinita. Las bandas cercanas a 3700 cm^{-1} , se asignan a los otros tres grupos OH ubicados en la superficie octaédrica de las capas; estos forman enlaces puente de hidrógeno débiles con los oxígenos del grupo Si-O-Si ubicado en la superficie de la siguiente capa (Madejova, 2003). El grado de desorden estructural de la caolinita se calcula a partir de la intensidad de las bandas OH; sin embargo, con el aumento del desorden todas las bandas del espectro se ensanchan (Tironi *et al.*, 2012). Para la determinación cuantitativa del orden/desorden de la estructura de la caolinita, se calculó el índice P_0 como la relación entre las intensidades de las bandas a 3620 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} . Según Bich *et al.* (2009), la caolinita tiene una estructura bien ordenada cuando $P_0 > 1$. La arcilla CO, presentó un P_0 de 1,11 que se traduce en una estructura ordenada; mientras que la arcilla CD, de

0,72, es decir estructura desordenada. La banda cercana a 1600 cm^{-1} se asigna a la vibración de flexión OH del H_2O ; mientras que las bandas de flexión Al-OH de la caolinita cerca de 915 cm^{-1} se asignan a vibraciones del grupo OH interno (Wilson, 1987; Madejova, 2003).

El espectro FTIR de la arcilla calcinada IC (Fig. 2b), muestra la ausencia de la banda pronunciada en la región del estiramiento del grupo OH, confirmando la completa deshidroxilación del mineral arcilloso. La transformación de las bandas correspondientes al estiramiento del grupo Si-O alrededor de $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$ en una sola banda de absorción, indica la formación de fase amorfa (Tironi, 2015). En el espectro FTIR de la arcilla calcinada MC (Fig. 2b), se muestra la ausencia de la banda ubicada alrededor de 3620 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento de los grupos OH. En los espectros FTIR de las arcillas calcinadas COC y CDC (Fig. 2b), se observa: la desaparición de las bandas correspondientes a los grupos característicos OH y Al-OH; la transformación de las bandas por el estiramiento del grupo Si-O presentes alrededor de $1115, 1032$ y 1009 cm^{-1} , en una única banda, característica de la sílice amorfa; la desaparición de la banda Al-O-Si ubicada alrededor de 534 cm^{-1} ; y el desplazamiento de la banda correspondiente a la vibración Si-O ubicada alrededor de 470 cm^{-1} , a menores valores de números de onda. Estos cambios confirmarían la formación de fase amorfa.

BET de las arcillas naturales y calcinadas

La Tabla 2 muestra las superficies específicas BET de las arcillas naturales y calcinadas. Se observa que M que contiene montmorillonita, con el mayor espaciado basal, presenta la mayor superficie específica; y que, la calcinación genera una disminución del área superficial de las cuatro arcillas.

Los minerales arcillosos se pueden describir como estructuras de capas de $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ tetraédricas (T) en combinación con capas octaédricas de $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{+2}$ (Gibbsita) o $\text{Mg}_3(\text{OH})_4^{+2}$ (Brucita) (O). Las arcillas que tienen una capa tetraédrica y una capa octaédrica son las 1:1 (T-O) y las que tienen una capa octaédrica entre dos tetraédricas son las 2:1 (T-O-T) (Gutiérrez Ríos, 1978). Tanto la illita como la montmorillonita son del grupo T-O-T, con sustituciones isomorfas que contribuyen a la disminución del orden estructural, factor que aporta a una mayor superficie específica. Esto junto con el mayor espaciado basal, justifica la mayor superficie específica de la arcilla que contiene montmorillonita (M). Sin embargo, no explica porque las arcillas que contienen caolinita presentan mayor y menor superficie específica que la arcilla que contiene illita (I). Las láminas de las arcillas caolínicas (grupo T-O), se mantienen unidas por interacciones débiles; lo que causa que su estructura pueda ser ordenada o desordenada, según su origen geológico. A mayor grado de desorden estructural, mayor será la superficie específica; esto explica por qué la caolinita con estructura desordenada (CD) y menor espaciado basal, presenta mayor superficie específica que la arcilla que contiene illita, con mayor espaciado basal; mientras que cuando la caolinita tiene estructura ordenada (CO) posee menor superficie específica que la illita, en concordancia con los valores de espaciado basal.

Tabla 2. Área superficial BET (m^2/g).

Arcillas	Superficie BET (m^2/g)
I	13,97
M	39,78
CO	6,75
CD	26,41
IC	5,35
MC	13,78
COC	5,56
CDC	18,28

Efecto de la concentración inicial de Cd(II)

En la Figura 3 se observa la cantidad de Cd(II) adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q_e) en función de la concentración inicial (C_0), para arcillas naturales y calcinadas. Se encontró que la cantidad de Cd(II) adsorbida aumenta con la concentración inicial de Cd(II). Adebowale *et al.* (2006) y Sen Gupta & Bhattacharyya (2006), encontraron resultados similares al estudiar la remoción de Cd(II) de soluciones acuosas utilizando arcillas caoliníticas y montmorilloníticas; atribuyendo este comportamiento a un aumento en la fuerza impulsora de los iones Cd(II) hacia los sitios activos de las arcillas.

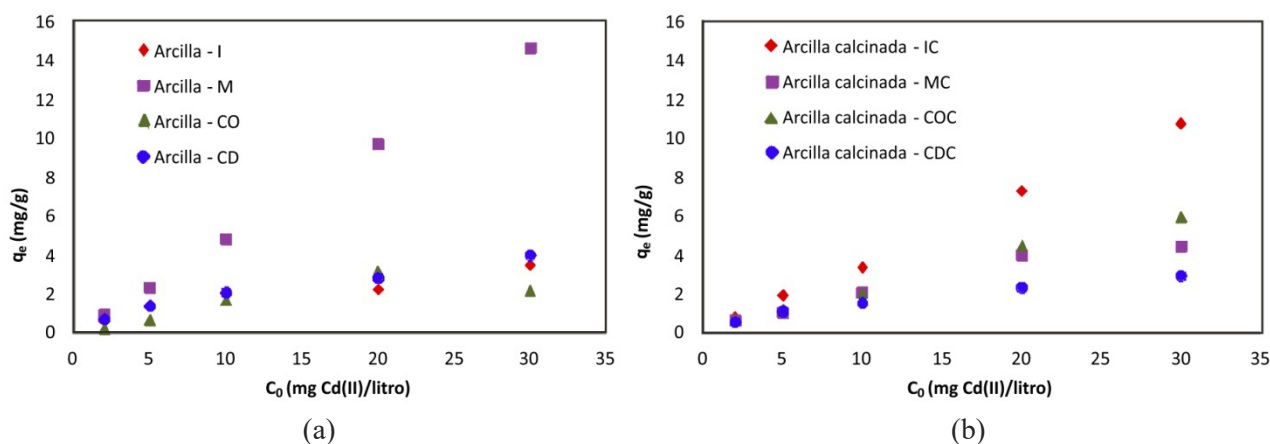


Figura 3. Variación de la cantidad de Cd(II) adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q_e) en función de la concentración inicial de Cd(II) (C_0) para (a) arcillas naturales y (b) arcillas calcinadas.

Para las arcillas naturales, aquella que contiene montmorillonita mostró la mayor capacidad de adsorción; mientras que para las arcillas calcinadas la que tiene mayor capacidad de adsorción es aquella con mediano contenido de illita inicial.

La eficiencia de adsorción para las arcilla naturales y calcinadas se evaluó analizando el rango correspondiente al porcentaje de adsorción para las concentraciones iniciales de Cd(II) estudiadas. Se observa que para M e IC, el porcentaje de adsorción no varía en gran medida (95% y 76%); sin embargo, para el resto de las arcillas, este porcentaje disminuyó con el aumento de la concentración inicial de Cd(II): de 61 a 23% para I, de 21 a 14% para CO, de 68 a 27% para CD, de 61 a 30% para MC, de 67 a 50% para COC y de 54 a 19% para CDC. Este comportamiento indicaría una disminución en la disponibilidad de sitios activos en la arcilla a medida que se adsorben más iones Cd(II) (Adebowale *et al.*, 2006; Jiang *et al.*, 2010).

Con respecto a la calcinación, se observa que, el tratamiento térmico, favorece el porcentaje de adsorción de I y CO, y no lo favorece para M y CD (arcillas con mayor superficie específica). Para todas las arcillas el tratamiento térmico disminuye la superficie específica, factor que no contribuiría al aumento del porcentaje de adsorción. Sin embargo, en las arcillas con menor superficie específica inicial (I y CO, Tabla 2) a pesar de que dicha superficie disminuyó con la calcinación (IC y COC, Tabla 2), el porcentaje de adsorción aumentó; permitiendo concluir que la formación de fase amorfa habilitaría el acceso a sitios activos para la complejación del Cd(II).

Isotermas de adsorción

En la Tabla 3 se presentan los coeficientes de la Isoterma de Langmuir. Tanto para las arcillas naturales como calcinadas, el modelo ajusta aceptablemente. Resultados similares fueron reportados por Adebowale *et al.* (2006), Gupta & Bhattacharyya (2006) y Jiang *et al.* (2010), concluyendo que el modelo de Langmuir puede utilizarse para estudiar la adsorción de Cd(II) sobre minerales arcillosos.

Liu *et al.* (2013), determinaron que a pH entre 5 – 7, las formas desprotonadas de los grupos que contienen Si, Al y Mg se vuelven predominantes ($\equiv\text{Si-O}$, $\equiv\text{Al-(OH)}_2$ y $\equiv\text{Mg-(OH)}_2$), respecto de las protonadas ($\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Al-OHOH}_2$ y $\equiv\text{Mg-OHOH}_2$), transformándose en sitios potenciales para la complejación de cationes de metales pasados. Para el Cd(II), los complejos formados luego de la adsorción serían: $\equiv\text{Si-O-Cd(H}_2\text{O)}_5$, $\equiv\text{Al-(OH)}_2\text{-Cd(H}_2\text{O)}_4$ y $\equiv\text{Mg-(OH)}_2\text{-Cd(H}_2\text{O)}_4$. Dado que el modelo de Langmuir establece que todos los sitios son equivalentes y similares, que la energía de sorción es uniforme en la superficie del adsorbente y que todos los sitios tienen la misma afinidad hacia el adsorbato (Cd(II)), el ajuste de los datos experimentales a este modelo (R^2 , Tabla 3) permite concluir que estos postulados se cumplen para los tres sitios activos para la complejación del Cd(II), identificados por Liu *et al.* (2013).

Se determinó que la activación térmica favorece la capacidad de adsorción (mayor Q_m , Tabla 3) para illita y caolinita con estructura ordenada, arcillas con menor superficie específica inicial (Tabla 2); mientras que, para las arcillas con mayor superficie específica inicial (caolinita con estructura desordenada o mineral arcilloso montmorillonita), la disminución de la superficie específica luego de la calcinación disminuyó la capacidad de adsorción; de acuerdo con lo determinado para los porcentajes de adsorción. Se concluye que para arcillas con baja superficie específica, a pesar de que la calcinación genera una disminución de la misma, facilita el acceso a sitios activos para la complejación del Cd(II) mejorando la capacidad de adsorción; mientras que para aquellas arcillas con mayor superficie específica, la disminución de la misma se vuelve relevante frente a la facilidad de acceso a los sitios activos, viéndose reflejado en una disminución de la capacidad de adsorción.

Tabla 3. Coeficientes del modelo de Isoterma de Langmuir.

Arcillas	Q_m (mg/g)	B	R^2
I	3,50	0,25	0,83
M	29,24	0,76	0,92
CO	8,74	0,02	0,82
CD	6,32	0,08	0,95
IC	21,02	0,09	0,95
MC	7,93	0,07	0,95
COC	9,42	0,07	0,94
CDC	3,80	0,12	0,96

Por otro lado, del análisis de los valores de R_L (factor de separación, Fig. 4), se desprende que la adsorción de Cd(II) sobre las arcillas naturales y calcinadas, es favorable porque toma valores entre 0 y 1 (0,14 – 0,96). En la Figura 4, se observa que R_L disminuye con la concentración inicial de Cd(II). Esto indicaría que la adsorción de Cd(II) sobre los minerales arcillosos de estudio, es más favorable para altas concentraciones iniciales del ión metálico que para bajas concentraciones, ya que requeriría menos energía (Adebowale *et al.*, 2006; Sen Gupta & Bhattacharyya, 2006). Para completar el análisis del proceso de adsorción, debe tenerse en cuenta que R_L , solo considera el factor de energía del modelo de Langmuir, y no contempla el efecto de la monocapa, que puede estudiarse a partir de los valores de Q_m (capacidad de adsorción de la monocapa).

En la Figura 5, 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/litro). Se incluyen también los ajustes a la isoterma de Langmuir (R^2 :0,82-0,96), corroborando que el modelo representa en buena medida la adsorción de Cd(II) sobre las arcillas naturales y calcinadas. Los modelos teóricos se muestran extendidos hasta concentraciones superiores en la Figura 6. Se observa que el modelo de Langmuir muestra el efecto de la monocapa: M e IC con las mayores capacidades de adsorción de la monocapa (Q_m , Tabla 3), tienen las mayores capacidades de adsorción en todo el rango de concentraciones iniciales de Cd(II) estudiadas. Para las arcillas naturales (Fig. 6a), se observa que a bajas concentraciones de equilibrio, I tiene mayor capacidad de adsorción que CO y CD, que poseen una capacidad de adsorción similar; sin embargo, para un C_e de 15 mg/litro, la tendencia se invierte: CO y CD superan la capacidad de adsorción de I. Cuando C_e aumenta de 0 a 15 mg/litro, q_e aumenta de 0 a 2,5

mg/g para las tres arcillas; luego, cuando C_e aumenta de 15 a 30 mg/litro, q_e se mantiene prácticamente constante para I, mientras que para CO y CD aumenta de 2,5 a 3,8 mg/g. Esto demuestra que CO y CD tienen mayores capacidades de adsorción que I, a mayores concentraciones y que el rendimiento disminuye a medida que aumenta la concentración inicial y por ende C_e . Para las arcillas calcinadas (Fig. 6b), se observa que la tendencia respecto a la capacidad de adsorción se mantiene tanto a bajos como a altos valores de C_e y refleja los valores de las capacidad de adsorción de la monocapa (Tabla 3).

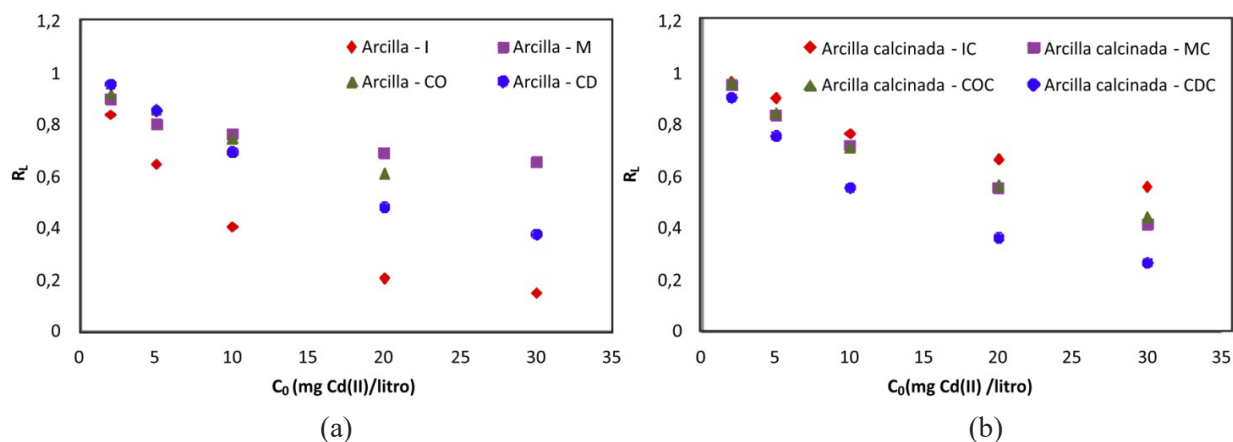


Figura 4. Efecto de la concentración inicial de Cd(II) (C_0) sobre el factor de separación (R_L) para (a) arcillas naturales y (b) arcillas calcinadas.

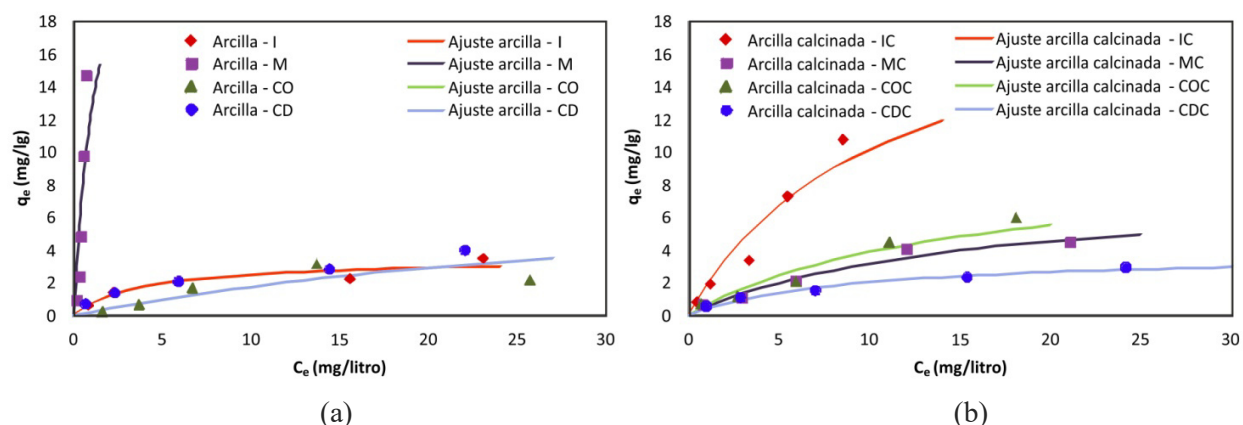


Figura 5. Cantidad de Cd(II) adsorbida por unidad de masa de adsorbente (q_e) en función de la concentración de equilibrio (C_e). Isotherma de Langmuir para (a) arcillas naturales y (b) arcillas calcinadas.

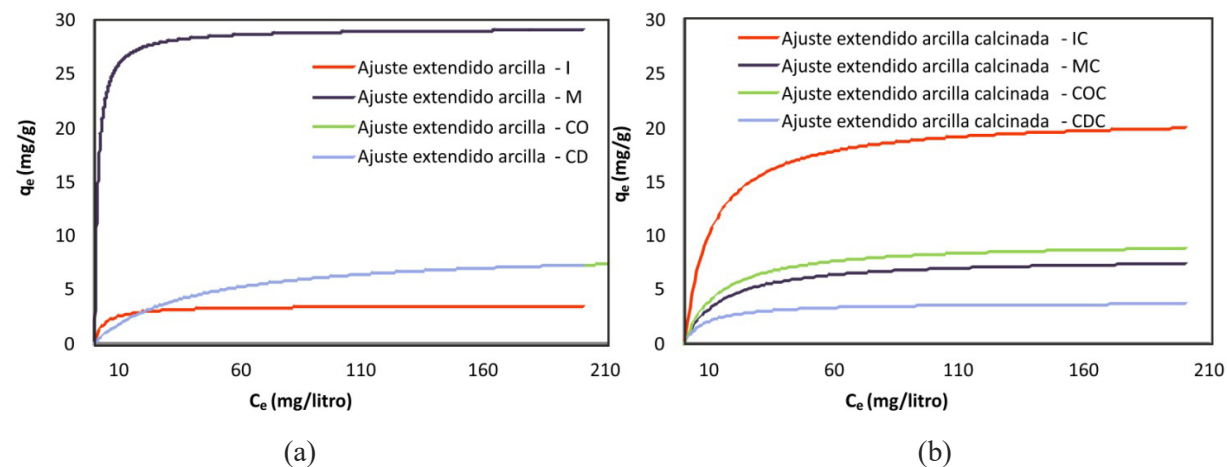


Figura 6. Isotherma de Langmuir extrapolada para mayores valores de concentraciones de equilibrio (C_e) para (a) arcillas naturales y (b) arcillas calcinadas.

Conclusiones

Del presente trabajo se han extraído las siguientes conclusiones:

-La arcilla natural con mediano contenido de montmorillonita mostró la mayor capacidad de adsorción; seguida de la arcilla calcinada con mediano contenido de illita.

-El Modelo de Isotherma de Langmuir puede utilizarse para estudiar la adsorción de Cd(II) en arcillas naturales y calcinadas Argentinas con mediano contenido de mineral arcilloso. Del análisis del factor de separación se desprende que el proceso de adsorción de Cd(II) es más favorable para altas concentraciones del ión metálico, ya que requeriría menos energía.

-El tratamiento térmico, favorece la eficiencia de adsorción de las arcillas illítica y caolinítica con estructura ordenada; y no la favorece en el caso de las arcillas montmorillonítica y caolinítica con estructura desordenada. Hecho que se verifica en los mayores valores de porcentaje de adsorción y capacidad de adsorción de la monocapa (Q_m).

-La disminución de la superficie específica debido al tratamiento térmico y el cambio en la facilidad de acceso a sitios activos para la complejación del Cd(II), son factores a considerar en el momento de seleccionar entre una arcilla natural y una calcinada: para arcillas naturales con baja superficie específica (arcillas con mediano contenido de illita y caolinita ordenada), la calcinación genera una disminución de la misma pero facilita el acceso a sitios activos, mejorando la capacidad de adsorción; mientras que para aquellas arcillas naturales con mayor superficie específica (arcillas con mediano contenido de montmorillonita y caolinita desordenada), la disminución de la misma se vuelve relevante frente a la facilidad de acceso a los sitios activos, viéndose reflejado en una disminución de la capacidad de adsorción.

-El tratamiento término permitiría potenciar un recurso local como son las arcillas con mediano contenido de illita y caolinita con estructura ordenada, y ampliar su utilización al mejorar sus capacidades de adsorción de metales pesados. De la comparación de ambas arcillas locales calcinadas, se desprende que la mayor capacidad de adsorción se obtuvo para la illita calcinada; arcilla actualmente producida en forma industrial por empresas de la región de la UNCPBA.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por FIO-UNCPBA y CONICET. A.T y C.C.W. son miembros de la Carrera de Investigador del CONICET. Los investigadores agradecen el apoyo recibido por el CONICET (PUE-0004CO) y la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (Proyectos PI03/E200 and 03-PIO-67E).

Bibliografía

- 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", *Journal of Hazardous Materials*, B134, pp. 130-139.
- Bhattacharyya, K.G. & Sen Gupta S. (2007) "Influence of Acid Activation of Kaolinite and Montmorillonite on Adsorptive Removal of Cd(II) from Water", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(11), pp. 3734-3742.
- Bich, C., Ambroise, J. & Péra, J. (2009) "Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin", *Applied Clay Science*, 44, pp. 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), pp. 73-90.
- De Almeida Neto, A.F., Adeodato Vieira, M.G. & Da Silva, M.G.C. (2014) Adsorption and desorption processes for copper removal from water using different eluents and calcined clay as adsorbent, *Journal of Water Process Engineering*, 3, pp. 90-97.
- Di Leo, P., Pizzigallo, M., Ditaranto, N. & Terzano, R. (2019) "Cadmium decontamination through ball milling using an expandable clay", *Applied Clay Science*, 182, pp. 105256.

- Dominguez, 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, pp. 124-142
- Femina Carolin, C., Senthil Kumar, P., Saravanan, A., Janet Joshiba, G. & Naushad, M. (2017) "Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, pp. 2782-2799.
- Gutierrez Ríos, E. (1978) *Química Inorgánica*, 2^{da} ed., Barcelona, Reverté
- Huang, Z., Jiang, L., Wu, P., Dang, Z., Zhu, N., Liu, Z. & Luo, H. (2020) "Leaching characteristics of heavy metals in tailings and their simultaneous immobilization with triethylenetetramine functioned montmorillonite (TETA-Mt) against simulated acid rain", *Environmental Pollution*, 266, pp. 115236.
- Humberto, M.N., Tironi, A. & Irassar, E.F. (2019) "Arcillas caoliníticas de la Provincia de Buenos Aires: caracterización para su uso como puzolanas", XXIV Congreso Nacional de Estudiantes de Ingeniería Química y II Congreso Binacional Argentina-Chile, San Rafael, 30-31 Septiembre y 01-04 Octubre. Mendoza, Universidad Nacional de Cuyo, Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, pp. 151-157.
- Irassar, E.F., Tironi, A., Bonavetti, V.L., Trezza, M.A., Castellano, C.C., Rahhal, V.F. Donza, H.A. & Scian, A.N. (2019) "Thermal Treatment and Pozzolanic Activity of Calcined Clay and Shale", *ACI Materials Journal*, 116(4), pp: 133-143.
- Jiang, Ming-qin, Jin, Xiao-ying, Lu, Xiao-Qiao & Chen, Zu-liang (2010) "Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay", *Desalination*, 252, pp. 33-39.
- Khalifa, L., Sdiri, A., Bagane, M. & Cervera, M.L. (2021) "A calcined clay fixed bed adsorption studies for the removal of heavy metals from aqueous solutions", *Journal of Cleaner Production*, 278, pp. 123935.
- Madejova, J. (2003) "FTIR techniques in clay mineral studies", *Vibrational Spectroscopy*, 31, pp 1-10.
- Mnasri-Ghnmimi, S. & Frini-Srasra, N. (2019) "Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays", *Applied Clay Science*, 179, pp. 105151.
- Novikau, R. & Lujanienė, G. (2022) "Adsorption behaviour of pollutants: Heavy metals, radionuclides, organic pollutants, on clays and their minerals (raw, modified and treated): A review", *Journal of Environmental Management*, 309, pp. 114685.
- Liu, X., Lu, X. Sprik, M., Cheng, J., Meijer, E.J., Wang, R. (2013) "Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 117, pp. 180-190.
- Liu, T., Lawluyv, Y., Shi, Y., Ighalo, J. O., He, Y., Zhang, Y. & Yap, P. (2022) "Adsorption of cadmium and lead from aqueous solution using modified biochar: A review", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, pp. 106502.
- Lombardi, B., Baschini, M. & Torres Sánchez, R.M. (2003) "Bentonite deposits of Northern Patagonia", *Applied Clay Science*, 22, pp. 309-312.
- Portela, G., Tironi, A. & Wagner, C.C. (2020) "Comparación de la efectividad de arcillas caoliníticas con estructura ordenada y desordenada para la remoción de Cd(II)", *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 11(3), pp. 1-10.
- Portela, G., Tironi, A. & Wagner, C.C. (2019a) "Remoción de Cd(II) de soluciones acuosas utilizando arcillas de mediano grado", 4tas Jornadas Nacionales de Investigación Cerámica, Rosario, 17-18 Octubre. Santa Fe, Universidad Tecnológica de San Nicolás, Asociación Técnica Argentina de Cerámica, pp. 31.
- Portela, G., Wagner, C.C. & Tironi, A. (2019b) "Comparación de la efectividad de illita, caolinita y montmorillonita para remover Cd(II) de soluciones acuosas", IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, Florencio Varela, 2-5 Diciembre. Buenos Aires, Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental, Universidad Nacional Arturo Jauretche, pp. 213.
- Sen Gupta, S. & Bhattacharyya, K.G. (2006) "Removal of Cd(II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly(oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives", *Journal of Hazardous Materials*, B128, pp. 247-257.
- Tironi, A. (2015) *Materiales cementicios de baja energía. Activación térmica de arcillas, relación entre estructura y actividad puzolánica*, Tesis doctoral, La Plata, Universidad Nacional de La Plata.
- Tironi, A., Sposito, R., Córdoba, G.P., Zito, S.V., Rahhal, V.F., Thienel, C. & Irassar, E.F. (2022) "Influence of different calcined clays to the water transport performance of concretes", *Magazine of Concrete Research*, 74(14), pp. 702-714.
- Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N. & Irassar, E.F. (2012) "Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans", *Construction and Building Materials*, 28, pp. 276-281.
- 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, pp. 438-462.
- Unuabonah, 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: Physicochemical and Engineering Aspects*, 292, pp. 202-211.
- Wilson, M.J. (1987) *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*. 1 ed., New York, Chapman and Hall.
- Zalba, P.E., Morosi, M., Conconi, M.S., & Segovia, L. (2010) *Arcillas de Tandilia. Geología, mineralogía y propiedades tecnológicas*. 1^a ed., La Plata, Universidad de La Plata.