



## Conference Paper

# Remoción de iones metálicos de mezclas binarias usando dolomita

Erika Beatriz Ruiz Paternina<sup>1</sup>, Maria Natalia Piol<sup>2</sup>, Andrea Beatriz Saralegui<sup>2</sup>, Néstor Caracciolo<sup>2</sup>, and Susana P. Boeykens<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Cartagena, Colombia

<sup>2</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Laboratorio de Química de Sistemas Heterogéneos, Argentina

## Abstract

In the present work we evaluated the use of dolomite as an alternative for the adsorption of lead and copper ions from their aqueous solutions. The possible interferences between them and the selectivity of the process were studied working with mixtures of these two ions in adsorption processes. From the analysis of the results it can be inferred that the adsorption of lead is not affected by the presence of copper, since no changes in its adsorption capacity are observed as the concentration of the other ion changes. Copper adsorption is not affected by the presence of lead up to a copper level of 130 mg / L. For higher concentrations of copper, the antagonistic competition of Pb is manifested. From the kinetic studies performed at an equimolar concentration of Pb (400 mg / L) and Cu (130 mg / L), it was observed that the presence of copper increases the time required to reach the equilibrium of lead adsorption, but its adsorption capacity is unchanged. For the adsorption of copper the equilibrium time was not modified by the presence of lead.

**Keywords:** Competitive adsorption, binary mixtures, copper, lead.

## Resumen

En el presente trabajo se evaluó el uso de dolomita como alternativa para la adsorción de iones plomo y cobre de sus soluciones acuosas. Se trabajó con la mezcla de estos metales para estudiar las posibles interferencias entre ellos y la selectividad del proceso. Del análisis de los resultados se puede inferir que la adsorción de plomo no resulta afectada por la presencia simultánea de cobre, dado que no se observan cambios en su capacidad de adsorción al variar la concentración del otro ion. La adsorción de cobre no se ve afectada por la presencia de plomo hasta alcanzar un nivel de cobre de 130 mg/L. Para mayores concentraciones de cobre, se manifiesta la competencia antagónica del Pb. De los estudios cinéticos realizados a una concentración equimolar de Pb (400 mg/L) y de Cu (130 mg/L), se observó que la presencia del cobre aumenta

Corresponding Author:

Susana P. Boeykens  
sboeyke@gmail.com

Received: 15 November 2017

Accepted: 5 January 2018

Published: 4 February 2018

Publishing services provided  
by Knowledge E

© Erika Beatriz Ruiz Paternina  
et al. This article is distributed  
under the terms of the

Creative Commons Attribution

License, which permits  
unrestricted use and  
redistribution provided that  
the original author and source  
are credited.

Selection and Peer-review  
under the responsibility of the  
ESTEC Conference Committee.



el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción de plomo, sin que su capacidad de adsorción se vea afectada. Para la adsorción de cobre, el tiempo de equilibrio no resultó modificado por la presencia de plomo.

**Palabras claves:** Adsorción competitiva, mezclas binarias, cobre, plomo.

---

## 1. Introducción

La Conferencia de las Naciones Unidas para el medio ambiente y desarrollo, celebrada en Río de Janeiro en julio de 1992, entre otros logros, sirvió para circunscribir la visión del desarrollo sostenible y la responsabilidad de los empresarios y la comunidad en general con el ambiente, además de lograr el compromiso de todos por el cuidado de las fuentes de agua. En este sentido, es bien conocido que la industria y el uso de metales pesados ha sido fundamental para el progreso y el éxito de la civilización humana, pero sus descargas en cuerpos de agua naturales ha implicado además de la contaminación, una amenaza para la salud pública (Gil, 1999). Así, los metales pesados como una clase importante de sustancias tóxicas y contaminantes presentan claramente muchos retos para la investigación, además, en los sistemas naturales existen en simultáneo más de un contaminante, lo que hace diferente el comportamiento de estos en solución dependiendo de la interacción que tengan con el otro contaminante presente en el sistema. En ambientes naturales, las interacciones competitivas de iones a menudo controlan su biodisponibilidad y su movilidad (Rathore et al., 2016), lo que se convierte en un reto agregado a la hora de tratar alternativas para la remoción de los metales. En este sentido, la adsorción es actualmente reconocida como un efectivo y económico método para el tratamiento de aguas residuales manteniendo un efluente tratado con contenido de metales dentro de los límites dispuestos, destacando la ventaja que permite el uso de materiales que en muchos casos son considerados como desechos (Fu and Wang, 2011; Carolin et al., 2017). En este contexto, en recientes décadas algunas rocas naturales y minerales han sido utilizadas por varios investigadores para remover metales pesados. Estas rocas a diferencia del carbón activado, uno de los adsorbentes más empleados, no necesitan de altos costos para su obtención, generando una alternativa sostenible y factible de ser aplicada; así arcilla y minerales de carbonato son los más usados en esta categoría de adsorbentes. Algunos estudios han usado dolomita para la remoción de iones metálicos, demostrando las excelentes propiedades de intercambio iónico que posee (Ivanets et al., 2016). Sin

embargo, son pocos los estudios que se han realizado para determinar condiciones óptimas y la cinética del proceso con este tipo de materiales. Se propone, entonces, el estudio de la dolomita para su uso en la remoción de cobre y plomo en solución acuosa, en un sistema multicomponente, debido a que tanto para las descargas industriales como para los vertimientos de aguas residuales, generalmente los contaminantes se encuentran como un componente más del sistema, debiéndose estudiar la interacción entre estos. Esta es una opción sostenible para la descontaminación de aguas que puede ser aplicada en reactores rellenos en pequeñas comunidades que necesiten generar un tratamiento de sus aguas, y es además una alternativa para el aprovechamiento de nuevos materiales.

## 2. Metodología

### 2.1. Preparación de adsorbente

Como material adsorbente se utilizó dolomita, carbonato doble de calcio y magnesio,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Este material fue tomado como piedra partida proveniente de canteras del Partido de Olavarría, Provincia de Buenos Aires. La preparación de la dolomita incluyó un lavado con agua desionizada, para luego ser molidas y tamizadas. La estandarización del tamaño de partícula entre 53 y 74 micrones, se realizó con un tamiz N° 270 de U.S Standard Sieve Series.

### 2.2. Caracterización del adsorbente

Algunas características fisicoquímicas de los sistemas utilizados fueron estudiadas mediante análisis de curvas de adsorción por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y de composición multielemental por Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF). Importantes para conocer tanto la estructura de los materiales como las interferencias que puedan aparecer o incluso impurezas que pudieran ser liberadas durante los ensayos de adsorción.

### 2.3. Pruebas de adsorción

Los experimentos binarios fueron llevados a cabo en modo batch con agitación constante (agitador orbital Vicking<sup>®</sup>M-23) a 200 rpm, temperatura  $25 \pm 1^\circ \text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$  y relación masa de adsorbente (g)/volumen de solución (mL) de 0,1/50. Cada

ensayo fue realizado al menos por duplicado. Se fijó la concentración de uno de los iones metálicos, mientras se fue variando la cantidad del metal interferente para así determinar el efecto sobre la adsorción del primero. Se realizaron ensayos de interferencia para el sistema plomo-cobre. Las concentraciones estudiadas se muestran en la Tabla 1, donde la variable de respuesta en cada uno de los ensayos fue capacidad del adsorbente ( $q_e$ ).

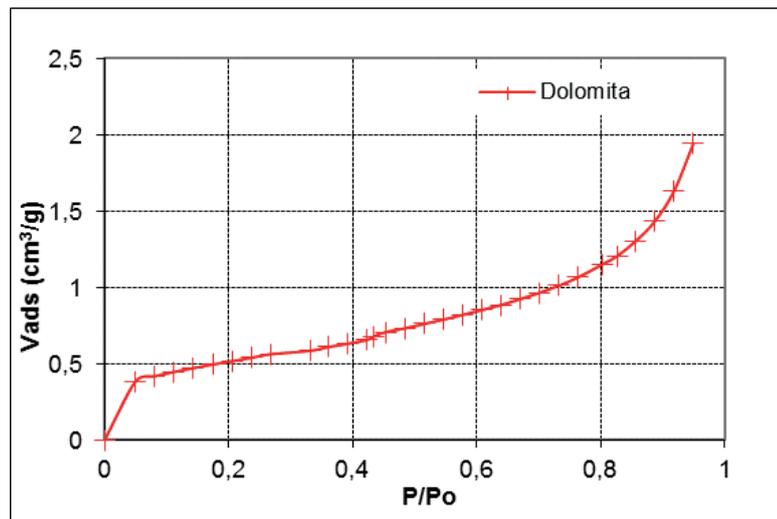


Figura 1: Isotherma de adsorción de  $N_2$  para la dolomita.

TABLA 1: Condiciones experimentales para ensayos multicomponentes.

Isotermas Pb	Concentración (mg/L)					
	Cu	65/130				
	Pb	200	300	400	600	800
Isotermas Cu	Pb	200/400				
	Cu	15	30	65	130	260

Los modelos usados para describir los datos en el equilibrio fueron: Langmuir extendido, Freundlich extendido, y Langmuir-Freundlich.

Los ensayos cinéticos del sistema plomo-cobre fueron realizados a una concentración equimolar de Cu y Pb 130-400 mg/L.

### 2.3.1. Modelo de Langmuir extendido

De acuerdo a las suposiciones de esta isoterma, todos los sitios del adsorbente están disponibles para ambos adsorbatos y no hay interacción entre tales iones (Fritz and Schlunder, 1974), así el equilibrio de cualquier especie puede ser escrito como:

$$q_{e,i} = \frac{q_{max} b_i C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{e,j}}$$

### 2.3.2. Modelo de Freundlich extendido

Es una extensión del modelo de isoterma simple, donde todos los parámetros  $K_{Fi}$ ,  $n_i$ ,  $x_i$ ,  $y_i$  y  $z_i$  son determinados a través de los datos para el sistema multicomponente (Sheindorf *et al.*, 1981), se describe mediante la ecuación siguiente:

$$q_{ei} = \frac{K_{Fi} C_{ei}^{\frac{1}{n_i} + x_i}}{C_{ei}^{x_i} + y_i C_{ej}^{z_i}}$$

### 2.3.3. Modelo Langmuir-Freundlich

Es una combinación de los dos modelos, que permite una mayor amplitud en el estudio a distintas concentraciones. En la ecuación siguiente, todos los parámetros son obtenidos de los datos de adsorción multicomponente (Sips, 1948).

$$q_{e,i} = \frac{Q_0 K_{LF,i} C_{ei}^{1/m_i}}{1 + \sum_{j=1}^2 K_{LF,j} C_{ej}^{1/m_j}} \text{ para } i = 1, 2$$

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1. Caracterización del adsorbente

#### 3.1.1. Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno sobre dolomita (Figura 1) se establece como de tipo II, característica de sólidos no-porosos o macroporosos, donde la total reversibilidad de la isoterma es una condición que se cumple. De acuerdo al valor del área superficial específica, que fue de 1,829 m<sup>2</sup>/g, y al volumen total de microporos de la muestra, que fue de 0,0030 cm<sup>3</sup>/g, se puede establecer que la dolomita es un material macroporoso (Ivanets *et al.*, 2016).

### 3.1.2. Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF).

Con el objeto de estudiar las posibles impurezas que contaminaran el agua que surja del proceso, se realizaron análisis de las aguas después del contacto durante 24h con el adsorbente. De los resultados de TXRF se observa que solo iones calcio son liberados a la solución; esto es compatible con la estructura de la dolomita. Además, se observa que no se liberan otras impurezas.

### 3.2. Adsorción competitiva de plomo y cobre

En la Figura 2 se muestra la adsorción de plomo en presencia de cobre (0, 65 y 130 mg/L o ppm), a distintas concentraciones iniciales de plomo. Se puede observar que la adsorción de plomo no es afectada significativamente por la presencia de cobre en la solución, y que tampoco se observan cambios significativos al variar la concentración del metal interferente.

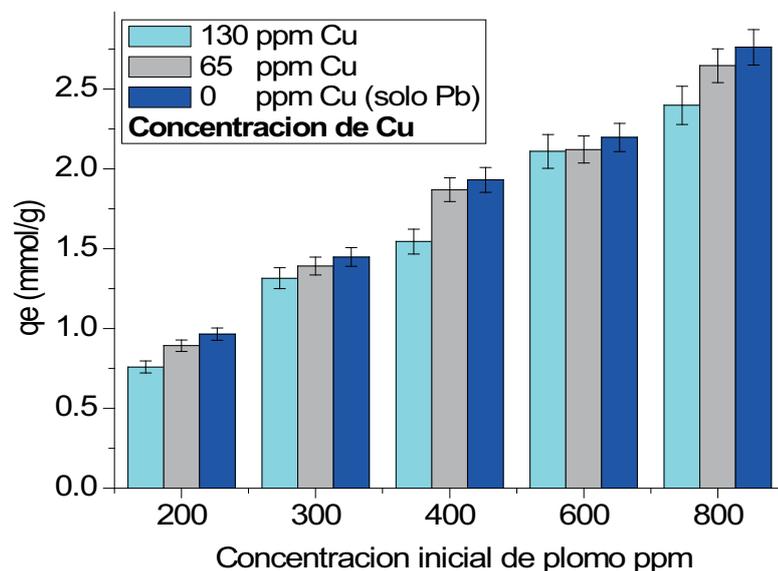


Figura 2: Adsorción de Pb en presencia de Cu.

En la Figura 3 se muestra la adsorción de cobre en presencia de plomo (200 y 400 mg/L ó ppm), a distintas concentraciones iniciales de cobre. Se puede observar que esta adsorción no es afectada significativamente por la presencia de plomo, hasta alcanzar una concentración de 130 mg/L de cobre, donde se evidencia su competencia. Así, se decidió realizar una prueba adicional, determinando la interferencia de varias concentraciones de plomo para una concentración fija de 130 ppm (mg/L) de cobre (Figura 4). Se observa que en todos los casos existe un efecto antagónico, con el consecuente decrecimiento en la adsorción de cobre. Esto puede explicarse

considerando que a bajas concentraciones hay un mayor número de sitios disponibles para la adsorción, en comparación con la cantidad de iones en la solución. Por lo tanto, la competencia por estos sitios se intensifica al aumentar la concentración de cobre. Sin embargo, debido a la mayor afinidad del plomo (ver Tabla 3), su remoción no se ve afectada. Esto concuerda con observaciones realizadas por otros autores sobre la competitividad del plomo (Hernández-Montoya et al., 2013).

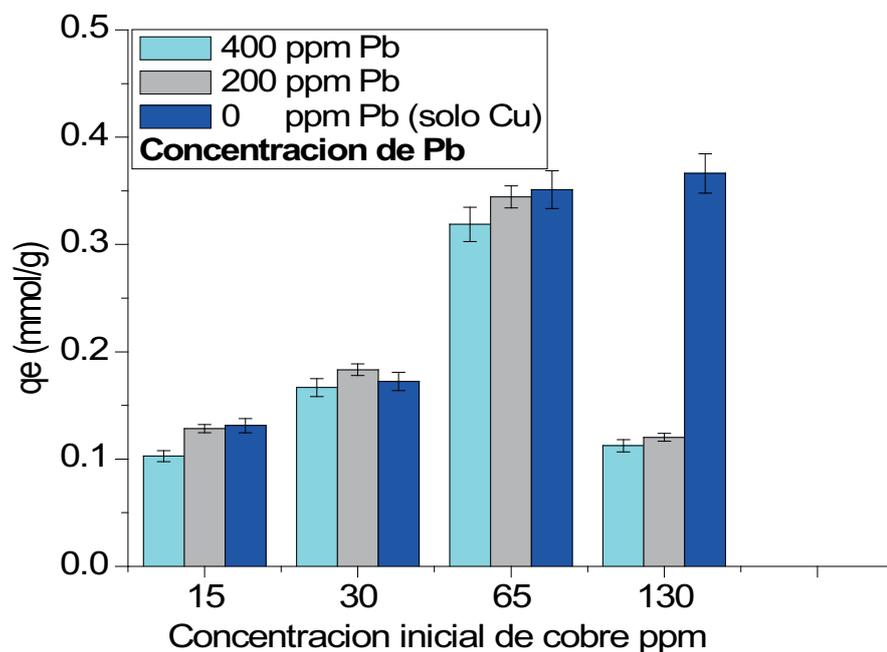


Figura 3: Adsorción de Cu en presencia de Pb.

Los distintos modelos utilizados y sus ajustes a los datos en el equilibrio para el sistema competitivo Pb-Cu, se muestran en la Tabla 2. Se observa que la capacidad máxima del material es mayor para el plomo que para el cobre. Al comparar con las  $q_e$  halladas para sistemas simples publicadas en trabajos anteriores (Ruiz et al., 2016) se observa que los valores hallados para sistemas bicomponentes son menores para ambos iones, siendo mayor la disminución para el cobre que para el plomo.

En la Figura 5 se comparan los resultados en los ensayos individuales y competitivos de cinética para la misma dosis de adsorbente, a una concentración equimolar de ambos iones (130 mg/L de cobre y 400 mg/L de plomo). Se encontró que aunque el proceso tarda aproximadamente el mismo tiempo en alcanzar el equilibrio de adsorción del cobre, la capacidad del material se vio afectada por la presencia de plomo en la solución. Estudiando la cinética de adsorción del plomo, se observa que el proceso tarda aproximadamente 5 horas más en alcanzar el equilibrio. Sin embargo, la capacidad final del material no se ve significativamente afectada por la presencia del otro ion. Esto puede ser debido a que el plomo presenta una mayor afinidad que el

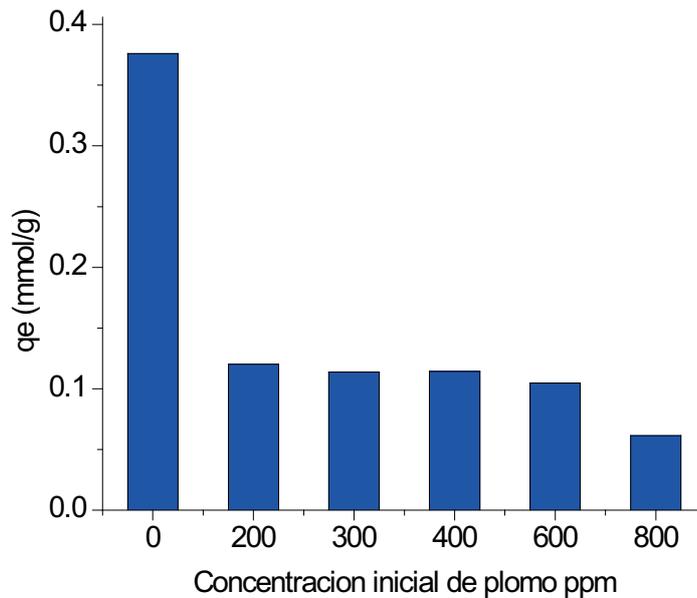


Figura 4: Interferencia del Pb en la adsorción de Cu a 130 ppm

cobre por los grupos carbonatos (ver Tabla 3). Además, se establece que la afinidad de adsorción hacia el plomo puede estar relacionada con el hecho de que la remoción de cationes metálicos aumenta con el aumento del radio iónico, efecto encontrado por otros autores (Ivanets et al., 2016; Nightingale, 1959).

TABLA 2: Parámetros de isothermas para la adsorción competitiva de cobre y plomo.

Metal/Isoterma	Modelo de Langmuir extendido	Modelo de Freundlich extendido	Modelo Langmuir-Freundlich
<b>Cobre</b>	$q_{max}:0,31$	$K_{F1}:0,16$ $n_1:0,77$	$Q_0:0,38$ $K_{LF1}:0,13$
	$b_1:0,0016$	$x_1:2,5$ $y_1:14$	$n_1:0,62$ $K_{LF2}:170$
	$b_2:14$	$z_1:3,8$ $R^2:0,9940$	$n_2:0,19$ $R^2:0,9980$
	$R^2:0,9870$		
<b>Plomo</b>	$q_{max}:2,2$	$K_{F1}:0,70$ $n_1:0,31$	$Q_0:2,0$ $K_{LF1}:1620$
	$b_1:6,3$	$x_1:3,5$ $y_1:7770$	$n_1:0,33$ $K_{LF2}:0,13$
	$b_2:0,25$	$z_1:0,98$ $R^2:0,9010$	$n_2:1,8$ $R^2:0,5290$
	$R^2:0,6927$		

## 4. Conclusiones

En este trabajo se evaluó el uso de dolomita como adsorbente de iones plomo y cobre de sus soluciones acuosas. Se trabajó con variaciones en la composición de mezclas

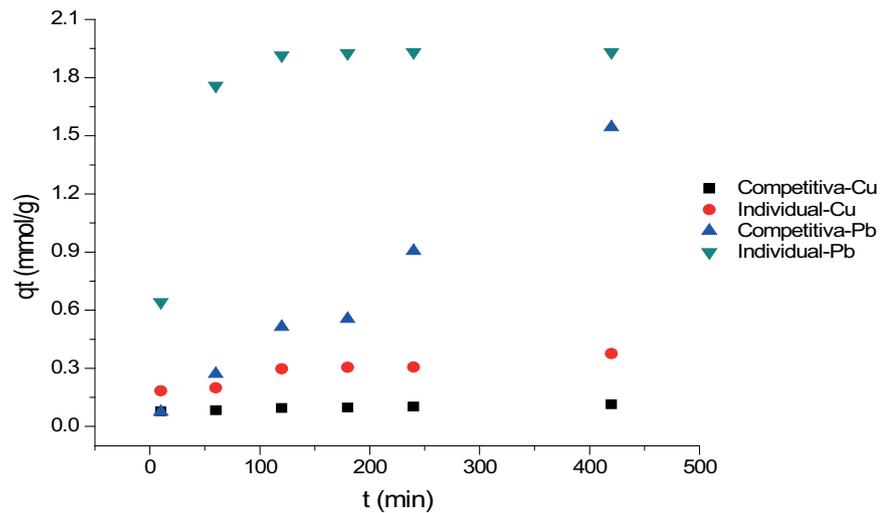


Figura 5: Ensayos de cinética para la adsorción de plomo y cobre.

de estos metales, con el objeto de estudiar las posibles interferencias entre ellos y la selectividad del proceso. Del análisis de los resultados se puede inferir que la adsorción de plomo no resulta afectada por la presencia de cobre. Sin embargo, si bien la adsorción de cobre no se ve afectada por la presencia de plomo hasta alcanzar un nivel de cobre de 130 mg/L, para mayores concentraciones se manifiesta la competencia del Pb. De los estudios cinéticos realizados a una concentración equimolar de Pb (400 mg/L) y de Cu (130 mg/L), se observó que la presencia del cobre aumenta el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción de plomo, sin que su capacidad de adsorción se vea afectada. Para la adsorción de cobre el tiempo de equilibrio no resultó modificado por la presencia de plomo.

En síntesis, la dolomita ha demostrado ser un adsorbente capaz de remover iones de plomo y cobre de manera simultánea de sus soluciones acuosas.

## 5. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por proyectos de la Universidad de Buenos Aires (UBACyT 2017-2019 N° 20020160100143BA; 2016-2017 N° 20020150200151BA y PDE 2016-2017 N° 13), por la Cámara Argentina de la Construcción, mediante convenio FIUBA, Resol. CD N°3.823/16.

## Referencias

- [1] Carolin, C. F.; Kumar, P.S.; Saravanan, A.; Joshiba, G.J.; Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2782-2799.
- [2] Fritz, W., Schlundere, E.U. (1974). Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. *Chemical Engineering Science*, 29, 1279-1282.
- [3] Fu, F., Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418.
- [4] Ruiz P, E., Piol, N., Saralegui, A., Boeykens, S. (2016). Adsorption of heavy metals from aqueous solution using Dolomite. Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Congress on Water, Waste and Energy Management [http://www.scienceknowconferences.com/files/extended\\_abstracts/ewwm2016/](http://www.scienceknowconferences.com/files/extended_abstracts/ewwm2016/)
- [5] Gil, E. (1999). Remocion y recuperacion de metales pesados de aguas residuales industriales. *Revista Facultad de Ingeniería*, 18, 38-48.
- [6] Irani, M., Amjadi, M., Mousavian, M. (2011). Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite. *Chemical Engineering Journal*, 178, 317- 323
- [7] Ivanets, A.I., Kitikova, N.V., Shashkova, I.L., Oleksienko, O.V., Levchuk, I., Sillanpää, M. (2016). Using of phosphatized dolomite for treatment of real mine water from metal ions. *Journal of Water Process Engineering*, 9, 246-253.
- [8] Hernández-Montoya, V. Perez-Cruz, M.A. Mendoza-Castillo, D.I Moreno-Virgen, M.R. Bonilla-Petriciolet, A. (2013). Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures. *Journal of Environmental Management*, 116, 213-221.
- [9] Nightingale, E.R. (1959). Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. *Journal of Chemical Physics*, 63, 1381-8.
- [10] Rathore, V., Dohare, D., Mondal, P. (2016). Competitive adsorption between arsenic and fluoride from binary mixture on chemically treated laterite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 2417-2430.
- [11] Sheindorf, C., Rebhun, M., Sheintuch, M. (1981). Freundlich-Type multicomponent isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79 (1), 136-142.
- [12] Sips, R. (1948). On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16, 490-495.
- [13] Wan, Y.Z., Huang, Y., Yuan, C.D., Raman, S., Zhu, Y., Jiang, H., He, F., Gao, C. (2007). Biomimetic synthesis of hydroxyapatite/bacterial cellulose nanocomposites for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 27, 855-864.



## Authorization and Disclaimer

*Authors authorize ESTEC to publish the paper in the conference proceedings. Neither ESTEC nor the editors are responsible either for the content or for the implications of what is expressed in the paper.*