

Adsorción binaria de tetraciclina y cadmio (II) en solución acuosa sobre bentonita natural

Binary adsorption of tetracycline and cadmium (II) from aqueous solution on natural bentonite

Uziel Ortiz Ramos¹, Roberto Leyva Ramos¹, Esmeralda Mendoza Mendoza^{1,2}

¹Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), Dr. Manuel Nava 6, 78210, San Luis Potosí, S.L.P., México.

²Cátedras-CONACYT, México.

Palabras clave: adsorción, bentonita, cadmio(II), tetraciclina.

Keywords: adsorption, bentonite, cadmium(II), tetracycline.

INTRODUCCIÓN

Por décadas, la presencia de una gran variedad de contaminantes en fuentes de agua ha atraído gran preocupación. La adsorción, por su facilidad de operación, bajo costo y alta eficiencia, es un método muy prometedor para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados. En este método se utilizan una gran variedad de adsorbentes, desde minerales naturales micrométricos hasta materiales avanzados nanoestructurados. Entre los adsorbentes naturales, las arcillas destacan por su capacidad para intercambiar cationes, hidratación, hinchamiento, estabilidad química, cargas superficiales negativas y dimensiones coloidales, lo que permite la adsorción de una amplia gama de contaminantes. En las condiciones actuales, los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales están contaminados con múltiples compuestos, que pueden interactuar entre sí. Ante este contexto, es fundamental abordar estudios de adsorción de contaminantes en sistemas multicomponente. La adsorción de compuestos orgánicos en presencia de compuestos inorgánicos, en particular, los metales pesados, es un campo de investigación que ha sido poco estudiado.

La tetraciclina (TC) es un antibiótico de amplio espectro usado en la medicina veterinaria. Por otro lado, el Cd(II) es considerado uno de los metales más tóxicos y es usado en la minería. Como resultado de estas actividades, se han detectado en fuentes de agua causando severos efectos a la salud, por lo cual, es crítico removerlos de los sistemas acuáticos. El objetivo principal de este trabajo es estudiar la adsorción individual y binaria de TC y Cd(II) sobre la arcilla bentonita natural (B-Nat) en función del pH de la solución. Asimismo, elucidar los mecanismos de adsorción individual y binaria de TC y Cd(II) sobre B-Nat.

METODOLOGÍA

La B-Nat, recolectada de un yacimiento mineral localizado en S.L.P., México, se caracterizó por las técnicas de potencial Zeta, DRX y FT-IR. Los datos experimentales del equilibrio de adsorción binaria de TC y Cd(II) sobre B-Nat se llevaron a cabo en un adsorbedor de lote. En matraces volumétricos de 50 mL se prepararon soluciones que contenían ambos contaminantes con concentraciones entre 15 y 500 mg/L. Las soluciones se prepararon con una solución de fuerza iónica constante (0.01 N) y a un pH determinado. Se añadieron 40 mL de las soluciones a viales de centrifuga de 50 mL, los cuales contenía 0.05 g de B-Nat. Los adsorbedores se colocaron en un baño de temperatura constante y se agitaron a diario por 40 min. El pH se midió y ajustó diariamente empleando soluciones de HCl y NaOH de diversas normalidades. Transcurridos 8 días, se determinaron las concentraciones al inicio y al final del experimento de adsorción para cada contaminante. Finalmente, la masa adsorbida de cada compuesto se calculó a partir del balance de masa representado por la ecuación (1) y los datos experimentales del equilibrio de adsorción se interpretaron por los modelos extendidos y modificados de las isothermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson.

$$q = \frac{V}{m} (C_o - C_e) \quad (1)$$

donde q es la masa adsorbida de cada contaminante, mmol/kg; V es el volumen de la solución, L; m es la masa de adsorbente, kg; C_o y C_e son la concentración inicial y final de cada contaminante, respectivamente, mmol/L.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos experimentales y las superficies de adsorción determinadas por el Modelo de Redlich-Peterson Multicomponente Modificado con un Factor de Interacción $n_{i,j}$ (MRPM $n_{i,j}$) y el Modelo de Freundlich Multicomponente Extendido (FME) para la adsorción binaria de TC y Cd(II) sobre B-Nat a pH de 3 y 7 se presentan en las Figuras 1 y 2, respectivamente. Los marcadores de color rojo representan las isothermas de adsorción individual.

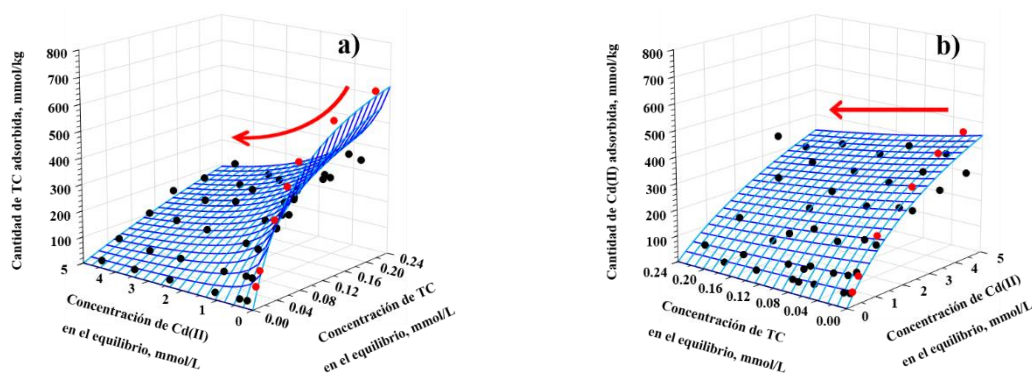


Figura 1. Superficies de adsorción de a) TC en presencia de Cd(II) y b) Cd(II) en presencia de TC sobre B-Nat a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{pH} = 3$. Las superficies representan el modelo MRPM $n_{i,j}$.

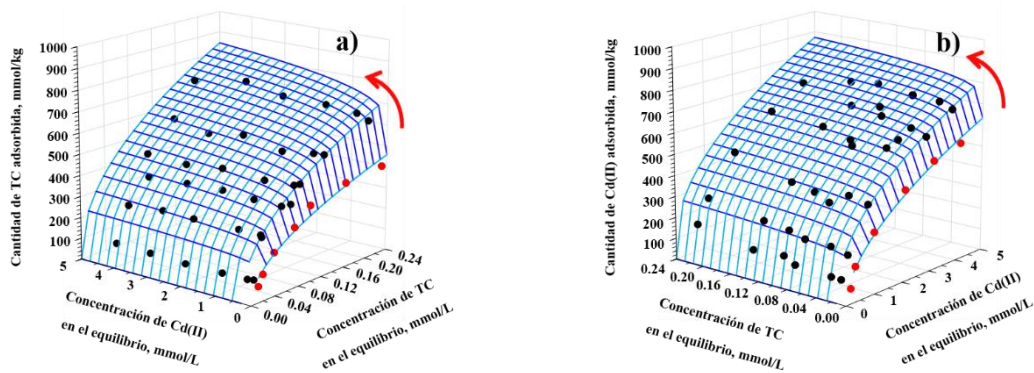


Figura 2. Superficies de adsorción de a) TC en presencia de Cd(II) y b) Cd(II) en presencia de TC sobre B-Nat a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{pH} = 7$. Las superficies representan el modelo FME.

Las isothermas de adsorción individual mostraron que la máxima capacidad de B-Nat para adsorber Cd(II), 550.9 mmol/kg, se encontró a $\text{pH} = 7$ y decreció ligeramente al disminuir el pH de la solución. Estos resultados se deben al intercambio catiónico y a la magnitud de las atracciones electrostáticas. (Padilla-Ortega y col., 2014). En el caso de la adsorción de TC sobre B-Nat, las isothermas de adsorción indicaron que la mayor capacidad de adsorción es de 637.9 mmol/kg a $\text{pH} = 3$ y disminuyó al aumentar el pH de la solución. Los estudios de DRX, FT-IR y potencial Z demostraron que la adsorción de TC ocurrió sobre la superficie externa y en el espacio interlaminar de la arcilla, ya que el d_{001} se incrementó de 1.50 a 1.89 nm. A $\text{pH} = 3$, la especie TCH_3^+ predomina y la adsorción se lleva a cabo a través de atracciones electrostáticas entre la especie TCH_3^+ y la superficie negativa de B-Nat y el intercambio catiónico de los cationes interlaminares por TCH_3^+ . Por otro lado, a $\text{pH} = 7$, coexisten las especies TCH_2^{\pm} y TCH^- y ocurren mecanismos de adsorción físicos y químicos. La adsorción de la especie TCH_2^{\pm} está relacionada a atracciones electrostáticas débiles entre el grupo dimetilamino con carga positiva de TCH_2^{\pm} y la superficie negativa de B-Nat. En lo que respecta a TCH^- , la adsorción se efectúa mediante la formación de complejos de coordinación de esfera externa entre esta especie y la esfera interna de hidratación del ion Ca^{2+} interlaminar (Pulicharla y col., 2017).

Las superficies de adsorción revelaron que a $\text{pH} = 3$ (Figura 1), las capacidades de adsorción de TC y Cd(II) disminuyeron 69.3 y 29.1 %, respectivamente, al estar presentes de forma simultánea en solución. En otras palabras, la presencia de Cd(II) afectó antagónicamente la capacidad de adsorción de TC, y viceversa. Esto se explica por el hecho de que a $\text{pH} = 3$ existe una competencia entre la especie TCH_3^+ y Cd^{2+} por los mismos sitios de intercambio catiónico donde ocurre la adsorción. Por otro lado, a $\text{pH} = 7$ (Figura 2) y donde se encuentran presentes las especies TCH^- y Cd^{2+} , la adsorción binaria exhibió un efecto sinérgico, es decir, la capacidad de adsorción de Cd(II) y TC se incrementó drásticamente. Este resultado se atribuye a que la especie TCH^- y el ion Cd^{2+} forman complejos de coordinación de esfera externa, en particular, el complejo CdTCH^+ , el cual beneficia la adsorción de ambas especies.

CONCLUSIONES

La arcilla B-Nat resultó ser un material altamente eficiente en la eliminación individual y simultánea de TC y Cd(II) presentes en solución acuosa. La caracterización por DRX, FT-IR

y potencial Zeta demostró que la adsorción de TC ocurrió en el espacio interlaminar y en la superficie. Además, reveló que la adsorción está controlada por mecanismos físicos y químicos como las atracciones electrostáticas, el intercambio catiónico y la formación de complejos de coordinación de esfera externa Ca^{2+} -TC. Por otra parte, la adsorción de Cd(II) está relacionada a las atracciones electrostáticas y al intercambio catiónico. El equilibrio de adsorción binaria de TC y Cd(II) sobre B-Nat exhibió un efecto antagónico a $\text{pH} = 3$, atribuido a la competencia de la especie TCH_3^+ y el ion Cd^{2+} por los mismos sitios de adsorción. Por otro lado, a $\text{pH} = 7$ ocurrió un efecto sinérgico, debido a que la especie TCH^- y el ion Cd^{2+} forman complejos de coordinación, que promueven la adsorción de ambas especies sobre los sitios de adsorción.

BIBLIOGRAFÍA

Padilla-Ortega, E.; Leyva-Ramos, R.; Mendoza-Barrón, J. (2014); *Role of electrostatic interactions in the adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto vermiculite*. Appl. Clay Sci. 88-89: 10-17

Pulicharla, R.; Hegde, K.; Brar, S.K.; Surampalli, K. (2017); *Tetracyclines metal complexation: Significance and fate of mutual existence in the environment*. Environ. Pollut. 221: 1-14.