

## Dolomita natural argentina como alternativa de bajo costo para la remoción de cadmio desde soluciones acuosas

### Natural Argentine dolomite as a low-cost alternative for cadmium removal from aqueous solutions

Gisele Portela<sup>1,2,\*</sup>, Malena S. Iberra<sup>2</sup>, Ornella Y. Gomez<sup>1,2</sup>, Diego F. Lionello<sup>3</sup>, Julia E. Tasca<sup>1,2</sup>, Claudia C. Wagner<sup>1,2</sup>

(1) Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires (CIFICEN), UNCPBA - CICPBA - CONICET, Pintos 399, Tandil, Buenos Aires, Argentina

(2) Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA), Facultad de Ingeniería, INMAT, Av. del Valle 5737, Olavarría, Buenos Aires, Argentina

(3) Departamento Física de la Materia Condensada, Gerencia de Área Investigación, Desarrollo e Innovación, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida General Paz 1499 (B1650KNA), Villa Maipú, San Martín, Buenos Aires, Argentina

\*autor correspondencia (e-mail: [gportela@fio.unicen.edu.ar](mailto:gportela@fio.unicen.edu.ar))

Recibido 09/08/2025

Evaluado 16/11/2025

Aceptado 16/12/2025

<https://doi.org/10.65093/aci.v16.n4.2025.40>

#### RESUMEN

En este trabajo se estudia la capacidad de una dolomita natural comercial de origen regional para la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$  desde soluciones acuosas. El material fue caracterizado mediante análisis químico, distribución de tamaño de partículas, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis térmico (DTA-TG). Los ensayos de adsorción se realizaron en sistema batch, evaluando el efecto de la concentración inicial de cadmio (concentración inicial de cadmio 2-100 mg/l, tiempo de contacto 180 min, 2 g/l de adsorbente, temperatura ambiente, volumen de solución 100 ml) y ajustando los datos experimentales a los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich. Los resultados muestran una elevada eficiencia de remoción (90-99%), con una capacidad de adsorción que aumenta al incrementarse la concentración inicial del metal. Ambos modelos de isoterma describen adecuadamente el comportamiento experimental ( $Q_m$  de 241,70 mg/g). La caracterización posterior a la adsorción evidencia modificaciones en las bandas FTIR y en el comportamiento térmico del material. Estos resultados indican que la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$  se asocia principalmente a procesos superficiales. El estudio demuestra el potencial de esta dolomita regional como adsorbente de bajo costo para aplicaciones en remediación ambiental.

Palabras clave: minerales naturales, remediación de agua, isotermas de adsorción, caracterización del adsorbente, capacidad de adsorción, metales tóxicos, tratamiento de agua

#### ABSTRACT

This work investigates the capacity of a regional commercial natural dolomite to remove  $\text{Cd}^{2+}$  from aqueous solutions. The material was characterized by chemical analysis, particle size distribution, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermal analysis (DTA-TG). Batch adsorption experiments were carried out to evaluate the effect of the initial cadmium concentration (initial concentration of cadmium 2-100 mg/l, contact time 180 min, 2 g/l of adsorbent, room temperature, solution volume 100 ml), and the experimental data were fitted using Langmuir and Freundlich isotherm models. The results show high removal efficiency (90-99%), with adsorption capacity increasing as the initial metal concentration rises. Both isotherm models adequately describe experimental behavior ( $Q_m$  of 241.70 mg/g). Post-adsorption characterization reveals changes in FTIR bands and thermal behavior. These results indicate that  $\text{Cd}^{2+}$  removal is mainly associated with surface processes. The study highlights the potential of this regional dolomite as a low-cost adsorbent for environmental remediation applications.

Keywords: natural minerals, water remediation, adsorption isotherms, adsorbent characterization, adsorption capacity, heavy metals, water treatment

## INTRODUCCIÓN

La dolomita es una roca sedimentaria, del grupo de los carbonatos, compuesta de carbonato de calcio y magnesio [CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. El yacimiento más grande de Argentina se encuentra en el grupo Sierras Bayas y la formación Cerro Negro en la ciudad de Olavarría (Zalba *et al.*, 2010), zona de influencia de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA).

La zona centro de la provincia de Buenos Aires, región en la que se sitúa la UNCPBA, ha sido afectada por la actividad industrial (cerámicas, agroquímicas, fábricas de explosivos, metalúrgicas, laboratorios químicos y de otras pequeñas y medianas empresas - Pymes) durante años, conduciendo a un aumento en la generación de aguas residuales. Estas actividades, junto con los residuos urbanos, pueden contaminar cuerpos de aguas con elementos tóxicos, amenazando la salud humana y el equilibrio ambiental. Si bien no tienen peligro inmediato sobre la población, pueden acumularse debido a que no son biodegradables, conduciendo a una contaminación irreversible de cursos de agua superficiales, napas y suelo circundante a largo plazo (Caviedes Rubio *et al.*, 2015; Femina Carolin *et al.*, 2017; Uddin, 2017).

A nivel mundial, los elementos de mayor preocupación ambiental en la actualidad son el cadmio, plomo, arsénico, cromo, cobalto, cobre, manganeso, mercurio, níquel y zinc (Bhattacharyya & Gupta, 2008). Se han encontrado presencia de estos elementos tóxicos en aguas residuales generadas en Olavarría (Portela, 2024). Puntualmente el cadmio, se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, 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, electrodos para soldadura, lámparas fluorescentes, metales, baterías de Ni-Cd, fertilizantes de fosfatos y tabaco, pesticidas, 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; SRT, 2019). 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 efectos sobre la salud pueden enumerarse efectos agudos como vómitos, diarrea, dolor abdominal, o insuficiencia renal, efectos crónicos como cáncer de próstata, riñón o pulmón, osteoporosis, fracturas patológicas, daños en los aparatos reproductivos, entre otros (Sen Gupta & Bhattacharyya, 2006; Femina Carolin *et al.*, 2017; Uddin, 2017; SRT, 2019). El cadmio está incluido en la Resolución SRT N° 81/19 en su Anexo I - Listado de sustancias, agentes y circunstancias de exposición cancerígenos.

Se han desarrollado métodos químicos, físicos y biológicos para remover los metales mencionados, pero muchos son costosos o poco sostenibles, sobre todo en países en desarrollo. En este contexto, el uso de minerales naturales como materiales adsorbentes ha cobrado relevancia por su bajo costo, disponibilidad local y bajo impacto ambiental (Litter *et al.*, 2010). Frente a la gran diversidad de adsorbentes, la correcta selección de éste toma un papel importante a la hora de optimizar el proceso de adsorción y maximizar el número de iones metálicos adsorbidos (Femina Carolin *et al.*, 2017, Mnasri-Ghniimi & Frini-Srasra, 2019). Se ha estudiado la utilización de minerales carbonatados (dolomita, calcita y magnecita), minerales de silicatos naturales (montmorillonita, caolinita, illita) y óxidos metálicos (óxido de silicio, óxido de hierro (III), óxido de aluminio), cómo adsorbentes de bajo costo. Estos adsorbentes naturales no están presentes de forma pura, por lo que su capacidad de remoción es muy variable (Al-Degs *et al.*, 2006). Su efectividad depende de su composición mineralógica, granulometría, impurezas y, además, de las condiciones del ensayo de tratamiento. Existen estudios de utilización de dolomitas locales en otras regiones, para remover e inmovilizar elementos tóxicos desde soluciones acuosas (Pehlivan *et al.*, 2009; Gruszecka-Kosowska *et al.*, 2017; Imen *et al.*, 2019; Shah *et al.*, 2019; Khoshraftar *et al.*, 2023). La amplia disponibilidad de dolomita en la zona centro de la Provincia de Buenos Aires y su actual explotación para uso como material de construcción, aplicaciones viales y fundente, lo hacen un material de fácil acceso. El estudio como adsorbente revalorizaría este recurso local, teniendo en cuenta que la cercanía del yacimiento del mineral a la zona donde se requiere el tratamiento de agua es un factor relevante para la viabilidad del proyecto.

En función de lo mencionado anteriormente, cobra relevancia el estudio de este recurso local natural como adsorbente de metales tóxicos bajo determinadas condiciones de ensayo. El objetivo del presente trabajo es

evaluar la capacidad de una dolomita regional comercial para remover cadmio desde soluciones acuosas, aportando además a la revalorización de este recurso local.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Materiales*

Se utilizó una dolomita natural de una fracción  $\leq 125 \mu\text{m}$ , provista por la empresa Polysan S.A. (Polysan M.R., Sierras Bayas, BS. AS., Argentina). Se preparó una solución estándar de  $\text{Cd}^{+2}$  (100 mg/L) a partir de disolver  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para análisis (Stanton) en agua bidestilada.

### *Caracterización de la dolomita natural*

El análisis químico de la dolomita utilizada fue realizado por Grasselli (2010), que indicó un 81,55% de pureza, siendo sus principales impurezas  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{K}_2\text{O}$  (Tabla 1).

Tabla 1: Composición Química de la dolomita expresada en porcentaje en masa de sus óxidos y pérdida por calcinación.

Arcilla	D
$\text{SiO}_2$ (%)	6,56
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	1,47
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	1,63
$\text{CaO}$ (%)	26,90
$\text{MgO}$ (%)	17,83
$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	<0,01
$\text{K}_2\text{O}$ (%)	0,43
$\text{TiO}_2$ (%)	0,11
$\text{MnO}$ (%)	0,08
$\text{P}_2\text{O}_5$ (%)	0,03
$\text{SO}_3$ (%)	<0,01
PxC (%)	42,07

La determinación de la distribución del tamaño de partículas, DTP, se realizó utilizando un equipo de difracción láser (Malvern Mastersizer 2000-E) con unidad de dispersión en seco (Sirocco 2000-M). La DTP se caracterizó con los parámetros  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$ , que corresponden al tamaño de partículas en micrones por debajo del cual queda el 10, 50 y 90 % del volumen de la muestra.

La identificación de las fases mineralógicas y de la estructura de la dolomita natural se realizó por Difracción de Rayos X (DRX). Los difractogramas se obtuvieron con un difractómetro PANalytical Empyrean con fuente Cu operando a una tensión de 40 kV y una corriente de 30 mA. Se utilizó una rendija de divergencia de  $0,5^\circ$  en el haz primario, rendijas Soller de 0,04 radianes, filtro de Ni y un detector PIXCel 3D. Todas las muestras se midieron a temperatura ambiente y los datos de difracción se adquirieron en el rango  $2\theta$  de  $10-80^\circ$ , con un paso de  $0,0263^\circ$  y un tiempo de adquisición de 200 s, empleando radiación Cu Ka ( $1,54184 \text{ \AA}$ ).

Los minerales presentes se corroboraron por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). Los espectros FTIR se obtuvieron con un espectrofotómetro Nicolet (Magna-IR 550) utilizando la técnica de pellet con KBr como diluyente (Merck, Alemania), escaneando las muestras 32 veces entre  $4000$  y  $250 \text{ cm}^{-1}$  y una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Se realizó un análisis DTA-TG de la dolomita utilizando un equipo SHIMADZU DTG-60/60H y DTG-60A/60AH en atmósfera de nitrógeno. Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min desde temperatura ambiente hasta 950 °C. La muestra se colocó en un crisol de alúmina y el material de referencia también fue alúmina.

#### *Procedimiento de adsorción*

El proceso de adsorción se estudió colocando en cada Erlenmeyer 0,2 g de dolomita (adsorbente) con 100 ml (2 g/litro) de una solución acuosa de Cd<sup>2+</sup> de concentración entre 2 - 100 mg/litro (C<sub>0</sub>: 2, 5, 10, 20, 30, 50, 75 y 100 mg/l) con un tiempo de contacto de 180 min (agitador de Kline Viking) a temperatura ambiente. Las condiciones experimentales se fijaron en función de estudios previos para remoción de cadmio desde soluciones acuosas, utilizando otros adsorbentes disponibles localmente (Portela, 2024; Portela, *et al.*, 2023, Portela *et al.*, 2020). Posteriormente, las mezclas se dejaron decantar, se filtraron (papel de filtro Quanta JP42) y el Cd<sup>2+</sup> remanente en las soluciones acuosas (C<sub>e</sub>) 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).

La eficiencia de adsorción de la dolomita se determinó a partir del porcentaje de adsorción ((C<sub>0</sub>-C<sub>e</sub>)/C<sub>0</sub>\*100) para las concentraciones iniciales de Cd<sup>2+</sup> estudiadas (Joseph *et al.*, 2020).

#### *Isotermas de adsorción*

El proceso de adsorción se estudió con modelos de isotermas de dos parámetros ampliamente utilizados en adsorción de metales sobre dolomita: el modelo de Isoterma de Freundlich y el modelo de isoterma de Langmuir (Gruszecka-Kosowska *et al.*, 2017; Imen *et al.*, 2019; Shah *et al.*, 2019).

El modelo de isoterma de Langmuir asume que la adsorción ocurre sobre una monocapa en sitios equivalentes con energía de adsorción homogénea, que no existe impedimento estérico e interacción lateral entre las moléculas/iones/átomos adsorbidos, inclusive en sitios adyacentes y que todos los sitios tienen la misma afinidad hacia el adsorbato. La expresión matemática lineal del modelo puede escribirse como sigue (ec. 1) (Foo & Hameed, 2010; Imen *et al.*, 2019; Al-Ghouti & Da'ana, 2020):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \left(\frac{1}{Q_m}\right)C_e \quad (1)$$

donde: q<sub>e</sub> es la cantidad de iones metálicos adsorbidos por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio (mg/g), Q<sub>m</sub> es la capacidad máxima de adsorción de la monocapa (mg/g), b es la constante de isoterma de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (litro/mg) y C<sub>e</sub> es la concentración de equilibrio de los iones metálicos en el seno de la solución (mg/litro).

El modelo de isoterma de Freundlich se utiliza para predecir adsorción en multicapas con distribución no uniforme de afinidades por los sitios y energía de adsorción (Foo & Hameed, 2010; Shah *et al.*, 2019; Al-Ghouti & Da'ana, 2020). La expresión del modelo de isoterma de Freundlich, refleja la heterogeneidad de la superficie. Primero se ocuparán los sitios con fuerzas de enlace más fuertes; luego, la energía de adsorción irá disminuyendo exponencialmente hasta completarse el proceso de adsorción. Por lo tanto, la cantidad adsorbida es la suma de la adsorción en cada sitio activo (cada uno con energía de enlace diferente) (Al-Ghouti & Da'ana, 2020). La expresión matemática lineal del modelo puede escribirse como sigue (ecuación 2) (Imen *et al.*, 2019):

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n}\ln(C_e) \quad (2)$$

donde: q<sub>e</sub> es la cantidad de iones metálicos adsorbidos por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio (mg/g), k<sub>F</sub> es la constante de la isoterma de Freundlich indicativa de la capacidad de adsorción relativa del adsorbente (mg/g), C<sub>e</sub> es la concentración de equilibrio de los iones metálicos en el seno de la solución

(mg/litro) y  $1/n$  es la constante de la isoterma de Freundlich indicativa de la intensidad de adsorción, de la heterogeneidad superficial de los sitios activos y de la distribución relativa de la energía de adsorción (Al-Ghouti & Da'ana, 2020). Algunos autores (Liu & Wang, 2013; Al-Ghouti & Da'ana, 2020) indicaron que cuando  $1/n$  toma valores entre 0 y 1, el proceso de adsorción se consideraría favorable; mientras que, si toma valores superiores a 1, se consideraría un proceso desfavorable. Valores de  $1/n$  iguales a 1 implicarían un proceso de adsorción irreversible. Por su parte, Foo & Hameed (2010), indicaron que cuando el valor de  $1/n$  se encuentra entre 0 y 1, podría considerarse al proceso de adsorción como una quimiadsorción; mientras que, si toma valores superiores a 1, el proceso de adsorción sería cooperativo (el sitio activo puede albergar más de un adsorbato). Además, indicaron que cuanto más cercano a 0 es el valor de  $1/n$ , más heterogénea se puede considerar la superficie del adsorbente (Foo & Hameed, 2010).

Tanto las constantes del modelo de isoterma de Freundlich ( $k_F$  y  $1/n$ ) como las del modelo de isoterma de Langmuir ( $Q_m$  y  $b$ ) se calcularon con un programa libre para análisis de datos.

#### *Caracterización de la dolomita post ensayo de adsorción*

Luego del proceso de adsorción la dolomita se secó a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  en estufa de secado (Velben) por 24 horas y se obtuvieron los difractogramas, los espectros FTIR y el análisis térmico tal cómo se realizó con la dolomita natural.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### *Caracterización de la dolomita natural*

La granulometría muestra una distribución multimodal dominada por partículas entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ , con una fracción fina moderada ( $<10\text{ }\mu\text{m}$ ) y una proporción baja de partículas gruesas ( $>100\text{ }\mu\text{m}$ ), alcanzando su modo principal cerca de 80-100  $\mu\text{m}$  (Figura 1).

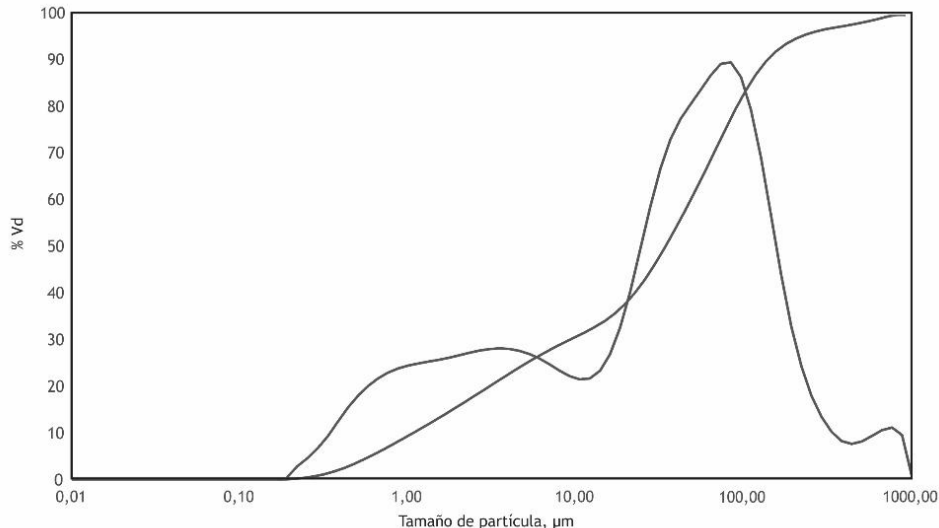


Fig. 1: Distribución granulométrica de la dolomita natural

En el difractograma de la dolomita natural (Figura 2), se observa que la muestra tiene picos asignados al mineral dolomita (D), y picos de baja intensidad asignados a las fases cuarzo (Q) y calcita (C). Esto concuerda con los porcentajes de óxidos de calcio, magnesio y silicio observados en el análisis químico. El pico de mayor intensidad ubicado cercano a  $30.9^\circ$  de  $2\theta$  pertenece a la reflexión (104) y corresponde a los planos de clivaje de la estructura romboédrica (Pina et al., 2010; Zhang et al., 2010; Gregg et al., 2015; Kaczmarek et al., 2017; Chen et al., 2023).

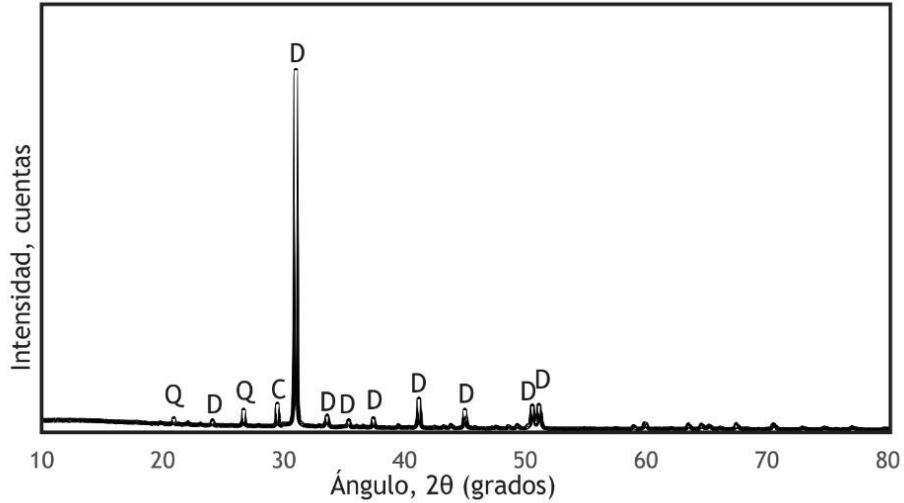


Fig. 2: DRX de la dolomita natural

El espectro FTIR de la muestra (Figura 3), muestra las bandas características del mineral dolomita en longitudes de onda de  $729\text{ cm}^{-1}$ ,  $879\text{ cm}^{-1}$ ,  $1440\text{ cm}^{-1}$ ,  $2520\text{ cm}^{-1}$  y  $2626\text{ cm}^{-1}$  (Graselli, 2010; Soço *et al.*, 2023). Las bandas ubicadas en  $729\text{ cm}^{-1}$  y  $879\text{ cm}^{-1}$  se asignan al estiramiento simétrico de los enlaces Ca-O-Ca, Mg. La banda ubicada en  $1440\text{ cm}^{-1}$  se asigna al estiramiento asimétrico del enlace C-O, confirmando la presencia de compuestos como los carbonatos. Las bandas ubicadas en  $2520\text{ cm}^{-1}$  y  $2626\text{ cm}^{-1}$  son bandas combinadas características de las dolomitas (Soço *et al.*, 2023). Se observa también una banda en  $3423\text{ cm}^{-1}$ , característica del estiramiento del enlace O-H, indicando la presencia de agua en la dolomita. Las bandas de la calcita ( $714\text{ cm}^{-1}$ ,  $878\text{ cm}^{-1}$  y  $1428\text{ cm}^{-1}$ ) no se distinguen porque se encuentran en longitudes de onda semejantes a las de la dolomita, mineral mayoritario. Sí se identifican bandas asociadas al cuarzo ( $\text{SiO}_4$ ) en longitudes de onda de  $1040\text{ cm}^{-1}$  y  $1130\text{ cm}^{-1}$  (Graselli, 2010).

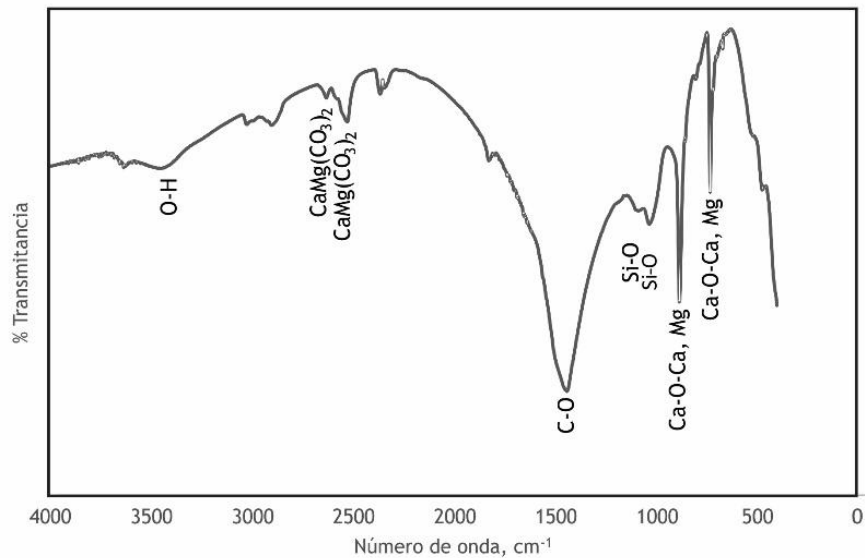


Fig. 3: FTIR de la dolomita natural

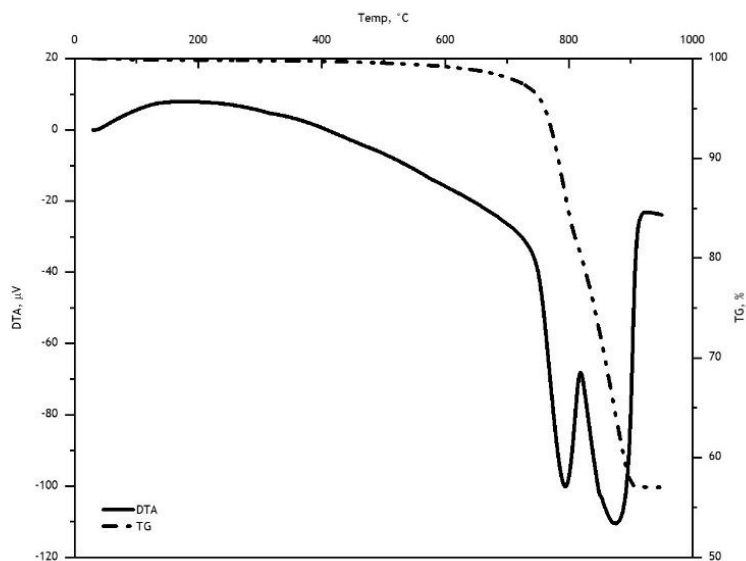


Fig. 4: DTA-TG de la dolomita natural

La Figura 4 muestra las curvas DTA y TG de la dolomita natural. En la curva DTA, se observaron dos picos correspondientes a dos reacciones endotérmicas principales a temperaturas de aproximadamente 795 °C y 877 °C. El pico endotérmico a 795 °C implicaría la descomposición de la fase dolomítica en MgO y CaCO<sub>3</sub>. Mientras que el segundo pico, correspondería a la descomposición de la calcita en CaO. Otros autores encontraron resultados similares cuando realizaron la caracterización térmica de dolomita, pudiendo observarse corrimientos del segundo pico a mayores o menores valores de temperatura cuando se lo compara con la muestra utilizada en el presente trabajo (Qinfang *et al.*, 2011; Shah *et al.*, 2019). Por otro lado, la curva TG muestra una pérdida de masa significativa de aproximadamente 40% entre 700 y 900 °C, asociada a la liberación de CO<sub>2</sub> por la descomposición de dolomita y de la calcita (Fadhel Ali *et al.*, 2024), pudiendo apreciarse además el ligero cambio en la pendiente, producto de cada descomposición.

#### *Efecto de la concentración inicial de Cadmio*

El efecto de la concentración de Cd<sup>2+</sup> sobre la capacidad de remoción de la dolomita (mg/g), se estudió variando la concentración inicial de Cd<sup>2+</sup> entre 2 y 100 mg/l. Se observa (Figura 5) que la capacidad de remoción aumenta con el aumento en la concentración inicial de cadmio. Resultados similares encontraron Shah *et al.* (2019), cuando estudiaron la remoción de As<sup>3+</sup> con dolomita natural para concentraciones iniciales de ion arsénico entre 2 y 10 mg/l. Asimismo, estudios previos realizados con arcillas argentinas (montmorillonita, caolinitas e illita) para la remoción de Cd<sup>2+</sup> bajo las mismas condiciones de ensayo del presente trabajo, mostraron un comportamiento similar (Portela *et al.*, 2023; Portela *et al.*, 2020). Los resultados obtenidos podrían atribuirse a la presencia de mayor cantidad de Cd<sup>2+</sup> en el seno de la solución, generando mayor efectividad en la colisión entre estos iones y la superficie del adsorbente (Shah *et al.*, 2019).

Respecto al porcentaje de adsorción, se encontró que este disminuye brevemente (99 a 90%) con el aumento en la concentración inicial de Cd<sup>2+</sup>. Joseph *et al.* (2020), encontraron resultados similares cuando estudiaron la adsorción de Cd<sup>2+</sup> sobre zeolitas. Este comportamiento indicaría una disminución en la disponibilidad de sitios activos de la dolomita a medida que se adsorben más iones Cd<sup>2+</sup> (Adebowale *et al.*, 2006; Jiang *et al.*, 2010). Cuando se comparan los porcentajes de adsorción de la dolomita con los de arcillas argentinas, bajo las mismas condiciones de ensayo (Portela *et al.*, 2023, Portela *et al.*, 2020), se encontró que la dolomita alcanza una eficiencia de adsorción del orden de la presentada por la arcilla montmorillonítica, reconocida por su gran capacidad para remover iones tóxicos.

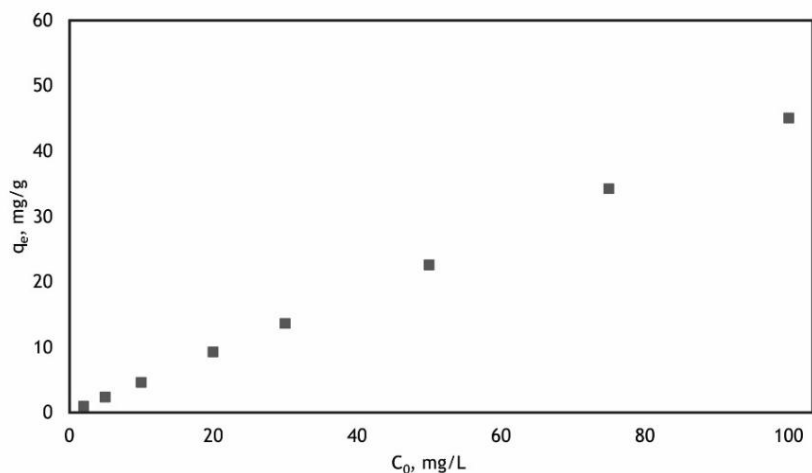


Fig. 5: Efecto de la concentración inicial de cadmio

### Isotermas de adsorción

El proceso de adsorción de  $Cd^{2+}$  sobre la dolomita natural puede estudiarse con los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich ( $R^2$ , Tabla 2). Otros autores encontraron resultados similares cuando estudiaron la adsorción de  $Cd^{2+}$  sobre dolomita natural (Kocaoaba, 2007; Gruszecka-Kosowska et al., 2017). El ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir implicaría que la adsorción ocurre sobre una monocapa en sitios localizados definidos, equivalentes y similares, con energía de sorción uniforme en la superficie del adsorbente y que todos los sitios tienen la misma afinidad hacia el  $Cd^{2+}$ . Que pueda estudiarse además con el modelo de isoterma de Freundlich, indicaría que hay más de un tipo de sitio activo involucrado en la adsorción de  $Cd^{2+}$ , con energías de adsorción equivalentes.

Tabla 2: Coeficientes de los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich.

Isoterma de Langmuir		Isoterma de Freundlich	
$Q_m$ (m/g)	241,70	$K_f$ (mg/g)	6,06
$b$ (l/mg)	0,023	$1/n$	0,88
$R^2$	0,99	$R^2$	0,99

Los parámetros de la isoterma de Freundlich  $K_f$  y  $1/n$ , son indicativas del grado de adsorción y de la linealidad entre la solución y la concentración (Kocaoaba, 2007). Kocaoaba (2007), mencionó que un mayor valor de  $K_f$  sería indicativo de una mayor capacidad de adsorción. En comparación con otros estudios, la dolomita utilizada tendría una capacidad media de remoción bajo las condiciones de trabajo utilizadas ( $K_f$ : 0,4606 mg/g para Kocaoaba, 2007, operando bajo condiciones experimentales similares;  $K_f$ : 46,5 mg/g para Gruszecka-Kosowska et al., 2017).

Como se mencionó anteriormente, cuando el valor de  $1/n$  se ubica entre 0 y 1, puede considerarse al proceso de adsorción como favorable ( $1/n$ , Tabla 2, Al-Ghouti & Da'ana, 2020; Liu & Wang, 2013) y puede clasificarse como una quimiadsorción (Foo & Hameed 2010). Además, el valor no tan cercano a 1, no nos permitiría definir a la superficie cómo heterogénea (Foo & Hameed, 2010).

En la Figura 6, se muestra la cantidad de  $Cd^{2+}$  adsorbida por unidad de masa de adsorbente,  $q_e$  (mg/g), en función de la concentración de equilibrio,  $C_e$  (mg/litro). Se incluyen, además, los ajustes a los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich, corroborando que los modelos representan en buena medida la adsorción de  $Cd^{2+}$  sobre la dolomita natural.



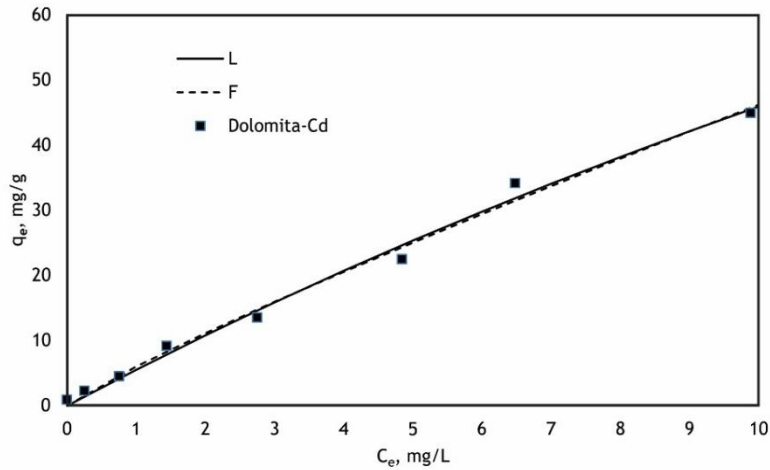


Fig. 6: Cantidad de  $Cd^{2+}$  adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio ( $q_e$ ) en función de la concentración de  $Cd^{2+}$  en el equilibrio ( $C_e$ ): Modelo de isoterma de Langmuir (L) y Modelo de isoterma de Freundlich (F).

### Caracterización de la dolomita post ensayo de adsorción

Numerosos investigadores han estudiado los mecanismos de adsorción de metales tóxicos sobre dolomita o materiales similares, encontrando que la remoción puede darse por: intercambio iónico, atracción electrostática, complejación superficial, adsorción física y precipitación (Al Degs *et al.*, 2006; Qiu *et al.*, 2015; Zuo *et al.*, 2017; Omar & Vilcáez, 2022). Para estudiar el mecanismo de adsorción de  $Cd^{2+}$  con dolomita natural, se realizaron los difractogramas, los espectros FTIR y el análisis térmico de la muestra de dolomita luego del proceso de adsorción, para una concentración inicial de  $Cd^{2+}$  de 20 mg/l.

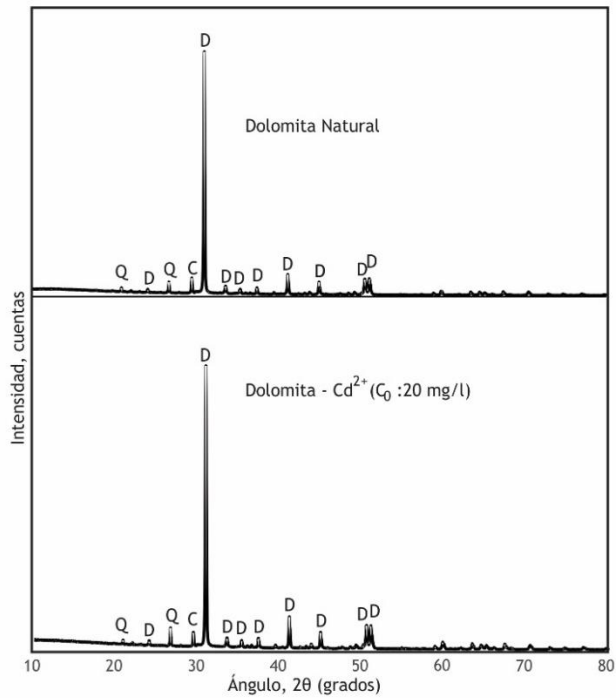


Fig. 7: Comparación DRX antes y después del proceso de adsorción.

En los DRX (Figura 7), se observa que los picos asignados a la dolomita luego del proceso de adsorción son los mismos que los asignados a la dolomita natural. Zuo *et al.* (2017), encontraron resultados similares cuando analizaron los difractogramas de una muestra de calcita modificada utilizada para adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$ , atribuyéndolo a un mecanismo de remoción superficial por intercambio iónico o precipitación superficial.

Luego del proceso de adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  se observa en los espectros FTIR, una disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a los  $\text{CO}_3^{2-}$  (729, 879 y  $1440\text{ cm}^{-1}$ , Figura 8), hecho que pudiese explicarse si se considera la participación activa de la dolomita para la adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  mediante intercambio iónico o precipitación superficial (Zou *et al.*, 2017, Sočo *et al.*, 2023).

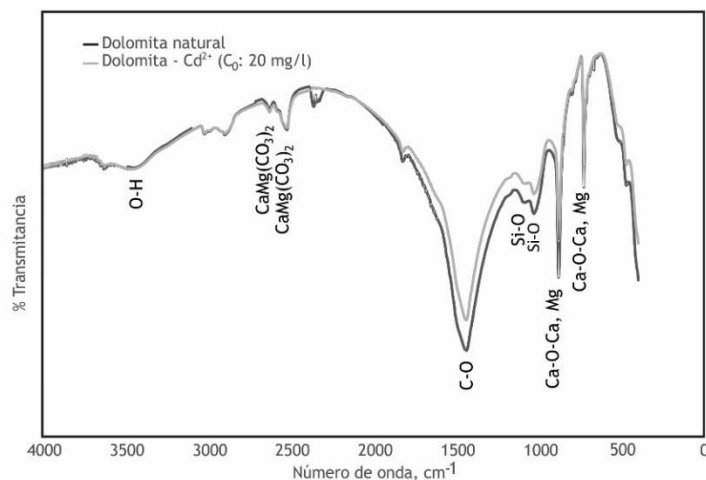


Fig. 8: Comparación espectros FTIR antes y después del proceso de adsorción.

Por último, del análisis de los gráficos comparativos DTA-TG (Figura 9) se desprende que antes y después de la adsorción el material presenta las mismas señales y perfiles gráficos muy similares. Esto permite deducir que se mantienen las dos reacciones endotérmicas correspondientes a la descomposición de la fase dolomítica en  $\text{MgO}$  y  $\text{CaCO}_3$  y la descomposición de la calcita en  $\text{CaO}$ . Sin embargo, se evidencia un corrimiento de ambos picos a temperaturas levemente menores ( $787$  y  $860\text{ °C}$  respectivamente). También es posible observar que luego del proceso de adsorción, disminuye la intensidad del primer pico endotérmico. El área de un pico entre la curva y la línea de base es proporcional al cambio de entalpía de la muestra, por lo que es posible interpretar que la presencia de los iones adsorbidos origina cambios entálpicos en ese primer proceso de descomposición de la dolomita. Kristóf-Makó & Juhász (1999), estudiaron puntualmente el efecto de la molienda en la descomposición térmica de la dolomita, encontrando cambios en la intensidad y la forma de los picos atribuibles a modificaciones estructurales. Por lo que se podría inferir, que el cadmio adsorbido modifica superficialmente la estructura, asociable al cambio de intensidad de este primer pico. En tanto que las curvas TG, muestran para ambos casos una pérdida de masa de 40% entre  $700$  y  $900\text{ °C}$ , asociada a la liberación de cantidad equivalentes de  $\text{CO}_2$ , pero con un leve cambio en la pendiente. Estos cambios significativos entre ambas curvas DTA-TG, podrían implicar una interacción química entre el  $\text{Cd}^{2+}$  y la superficie carbonatada, posiblemente asociada a intercambio iónico y/o formación de especies carbonatadas de cadmio (precipitación superficial), en concordancia con lo observado en los análisis DRX y FTIR.

Al Degs *et al.* (2006), reportaron que la eliminación de metales tóxicos desde soluciones acuosas utilizando calcita como adsorbente, ocurriría mediante dos mecanismos principales. A bajas concentraciones de ion metálico, el mecanismo predominante sería el intercambio iónico, en donde el  $\text{Cd}^{2+}$  reemplazaría al  $\text{Ca}^{2+}$ , por su similitud en los radios iónicos. A altas concentraciones de ion metálico, el mecanismo de remoción sería por precipitación. En función de esto, y a partir de los resultados obtenidos en la caracterización de la dolomita luego del proceso de adsorción, podríamos inferir que bajo las condiciones de ensayo los dos mecanismos

estarían presentes. La caracterización mineralógica confirmó que la dolomita es la fase cristalina dominante, lo que indica que la remoción de cadmio se rige por procesos superficiales más que por transformaciones estructurales del adsorbente. La preservación de la estructura de la dolomita tras la adsorción sugiere que la captación de  $\text{Cd}^{2+}$  se produce principalmente mediante interacciones en la interfaz mineral-solución. En minerales carbonatados como la dolomita, estas interacciones se asocian comúnmente con el intercambio catiónico que involucra sitios  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  y precipitaciones superficiales, más que con los mecanismos de adsorción entre capas, típicos de los minerales arcillosos. Los mecanismos de remoción mencionados anteriormente controlados por la química superficial, están directamente relacionados con las características mineralógicas y fisicoquímicas del material, respaldando la estabilidad mineralógica de la dolomita, observada luego del proceso de adsorción.

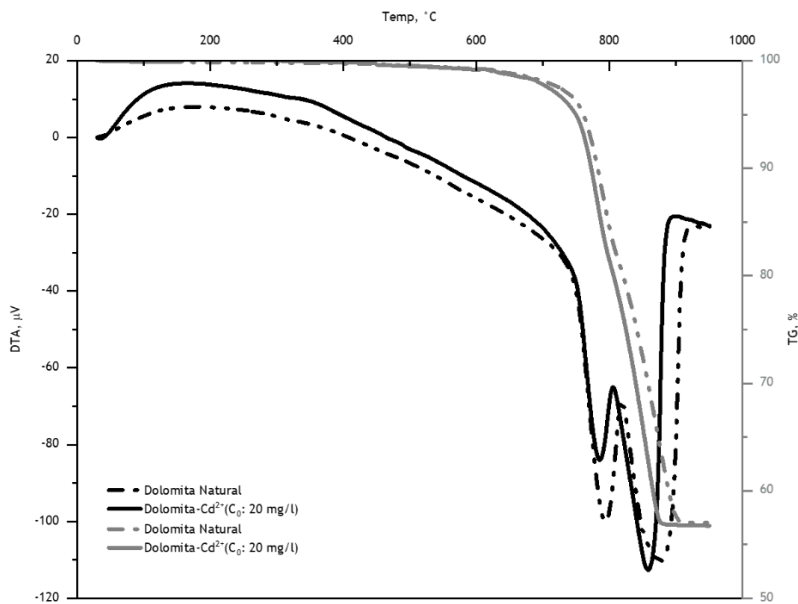


Fig. 9: Comparación DTA-TG antes y después del proceso de adsorción.

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demuestran que la dolomita natural estudiada presenta una alta capacidad para la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$  en solución acuosa (porcentaje de remoción de 90 a 99%), la cual se encuentra directamente relacionada con sus características mineralógicas y fisicoquímicas.

La estabilidad mineralógica mostrada por la dolomita luego del proceso de adsorción indicaría que la remoción de cadmio está dominada por mecanismos de naturaleza química, principalmente asociados a la interacción del  $\text{Cd}^{2+}$  con grupos carbonato presentes en la superficie de la dolomita (precipitación superficial) y a procesos de intercambio catiónico con  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

Desde el punto de vista de la aplicación, la amplia disponibilidad, bajo costo y simplicidad del material estudiado posicionan a la dolomita como una alternativa prometedora para el tratamiento de aguas contaminadas con cadmio. No obstante, la extrapolación de los resultados obtenidos en sistemas batch a condiciones de operación a mayor escala requiere estudios adicionales que contemplen sistemas continuos, evaluación de la estabilidad del material y su desempeño frente a matrices acuosas más complejas, aspectos fundamentales para analizar su viabilidad tecnológica.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Ing Beatriz Silverii (CPA, CIFICEN-CONICET) por su colaboración en las medidas de FTIR y DTA-TG.

## REFERENCIAS

- 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 [versión electrónica]. *J. Hazard. Mater.*, *B134*, 130-139. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.056>.
- Al-Degs, Y.S, El-Barghouthi, M.I., Issa, A.A., Khraisheh, M.A. & Walker, G.M. (2006). Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies [versión electrónica]. *Water Research*, *40*, 2645 - 2658. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.05.018>.
- Al-Ghouti, M.A. & Da'ana, D.A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review [versión electrónica]. *J. Hazard. Mater.*, *B393*, 122383. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- Bhattacharyya, K.G. & Sen Gupta, S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review [versión electrónica]. *Advances in Colloid and Interface Sci.*, *140*, 114-131. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>.
- 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 [versión electrónica]. *Revista Ingeniería y Región*, *13* (1), 73-90. <https://doi.org/10.25054/22161325.710>
- Chen, C., Zhong, H., Wang, X., Ning, M., Wang, X., Ge, Y., et al. (2023). Thermodynamic and Kinetic Studies of Dolomite Formation: A Review [versión electrónica]. *Minerals*, *13*, 1479. <https://doi.org/10.3390/min13121479>.
- Espósito, M., Blanco, M.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 [versión electrónica]. *GEOACTA*, *42* (1), 24-37. <https://revistas.unlp.edu.ar/geoacta/article/view/13443>
- Fadhel Ali, F., Al-Rawi A.S, Aljumialy, A.M. & Oday Ezzat, M. (2024), Dolomite utilization for removal of Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions from wastewater before determination by flame atomic absorption spectroscopy [versión electrónica]. *Anal. Methods Environ. Chem. J.*, *7* (2), 74-88. <https://doi.org/10.24200/amecj.v7.i02.311>.
- Femina Carolina, C., Senthil Kumara, P., Saravanana, A., Janet Joshibaa, G. & Naushadb, Mu. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review [versión electrónica]. *J. Environ. Chem. Eng.*, *5*, 2782-2799. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>.
- Foo, K.Y. & Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems [versión electrónica]. *Chem. Eng. J.*, *156*, 2-10. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- Grasselli, M.C. (2010). *Ventajas y desventajas de utilizar dolomitas de la zona de inserción del proyecto en la síntesis de materiales con propiedades refractarias, con referencia a las fases formadas*. Especialista en Industria Cerámica Orientación: Procesos, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Argentina.
- Gregg, J.M., Bish, D.L., Kaczmarek, S.E. & Machel, H.G. (2015). Mineralogy, nucleation and growth of dolomite in the laboratory and sedimentary environment: A review [versión electrónica]. *Sedimentology*, *2015*, 1-21. <http://doi.org/10.1111/sed.12202>.

- Gruszecka-Kosowska, A., Baran, P., Wdowin, M. & Franus, W. (2017). Waste dolomite powder as an adsorbent of Cd, Pb(II), and Zn from aqueous solutions [versión electrónica]. *Environ. Earth Sci.*, 76, 521. <http://doi.org/10.1007/s12665-017-6854-8>.
- Imen, Z., Hassani, A.H. & Borghae, S.M. (2019). Comparison of the effectiveness of natural dolomite and modified dolomite in the removal of heavy metals from aqueous solutions [versión electrónica]. *J. Adv. Environ. Health Res.*, 7, 61-74. <http://doi.org/10.22102/JAEHR.2019.148713.1102>.
- Jiang, M-q., Jin, Z-y., Lu, Z-Q. & Chen, Z-l. (2010). Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay [versión electrónica]. *Desalination*, 252, 33-39. <http://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.005>.
- Joseph, I.V., Tosheva, L. & Doyle, A.M. (2020). Simultaneous removal of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) ions from aqueous solutions via adsorption on FAU-type zeolites prepared from coal fly ash [versión electrónica]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 8, 103895. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103895>.
- Kaczmarek, S.E., Gregg, J.M., Bish, D.L., Machel, H.G. & Fouke, B.W. (2017). *Dolomite, very high-magnesium calcite, and microbes—implications for the microbial model of dolomitization* [versión electrónica]. Characterization and Modeling of Carbonates-Mountjoy Symposium 1. <http://dx.doi.org/10.2110/sepmsp.109.01>.
- Khoshraftar, Z., Masoumi, H. & Ghaemi, A. (2023). An insight into the potential of dolomite powder as a sorbent in the elimination of heavy metals: A review [versión electrónica]. *Case Studies in Chem. and Environ. Eng.*, 7, 100276. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100276>.
- Kocaoba, S. (2007). Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals [versión electrónica]. *J. Hazar. Mater.*, 147, 488-496. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.037>.
- Kristóf-Makó, E.Â. & Juhász, A.Z. (1999). The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal decomposition of dolomite [versión electrónica]. *Thermochimica Acta*, 342, 105-114. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00290-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00290-7)
- Litter, M.I, Shancha, A.M & Ingallinella, A.M. (2010). *Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas*. Programas iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo. Ed. CYTED, Buenos Aires. [https://www.researchgate.net/publication/292257365\\_Tecnologias\\_economicas\\_para\\_el\\_abatimiento\\_de\\_arsenico\\_en\\_aguas](https://www.researchgate.net/publication/292257365_Tecnologias_economicas_para_el_abatimiento_de_arsenico_en_aguas).
- Liu, J. & Wang, X. (2013). Novel Silica-Based Hybrid Adsorbents: Lead(II) Adsorption Isotherms [versión electrónica]. *The Scientific World J.*, 2013, 897159. <http://doi.org/10.1155/2013/897159>.
- Mnasri-Ghnimia, S. & Frini-Srasra, N. (2019). Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays [versión electrónica]. *Applied Clay Science*, 179, 105151. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105151>
- Omar, K. & Vilcáez, J. (2022). Removal of toxic metals from petroleum produced water by dolomite filtration [versión electrónica]. *J. Water Process Eng.*, 47, 102682. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102682>.
- Pehlivan, E., Özkan, A.M., Dinc, S. & Parlayici, S. (2009). Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ion on dolomite powder [versión electrónica]. *J. Hazar. Mater.*, 167, 1044-1049. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.096>.
- Pina, C.M., Pimentel, C. & García-Merino, M. (2010). High resolution imaging of the dolomite (104) cleavage surface by atomic force microscopy [versión electrónica]. *Surface Sci.*, 604, 1877-1881. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2010.07.019>.
- Portela, G. (2024). *Estudio de la aplicación de arcillas para el tratamiento de efluentes líquidos conteniendo Pb(II) y Cd(II)*. Doctor en Ingeniería Mención Tecnología Química, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de los Alimentos, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Argentina.

- Portela, G., Tironi, A. & Wagner, C.C. (2023). Uso de arcillas argentinas naturales y calcinadas para la remoción de Cd(II) de soluciones acuosas [versión electrónica]. *Revista del Museo de La Plata*, 8 (2), 173-185. <https://doi.org/10.24215/25456377e177>
- 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) [versión electrónica]. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 11 (3), 1-10. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7545061>.
- Qinfang, F., Hongwei, Z. & Ying, G. (2011). Thermal Decomposition of Dolomite [versión electrónica]. *Adv. Mater. Research*. 177, 617-619. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.177.617>.
- Qiu, G., Xie, Q., Liu, H., Chen, T., Xie, J. & Li, H. (2015). Removal of Cu(II) from aqueous solutions using dolomite-palygorskite clay: Performance and mechanisms [versión electrónica]. *App. Clay Sci.*, 118, 107-115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.008>.
- 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 [versión electrónica]. *J. Hazar. Mater.*, B128, 247-257. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.008>.
- Shah, K.H., Ayub, M., Fahad, M., Bilal, M., Zafar Amin, B.A. & Hussain, Z., (2019). Natural dolomite as a low-cost adsorbent for efficient removal of As(III) from aqueous solutions [versión electrónica]. *Mater. Res. Express*, 6, 085535. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab24f8>.
- Sočo, E., Domoń, A., Papciak, P., Michel, M.M., Pajak, D., Cieniek, B., et al. (2023). Characteristics of Adsorption/Desorption Process on Dolomite Adsorbent in the Copper(II) Removal from Aqueous Solutions [versión electrónica]. *Materials*, 16, 4648. <https://doi.org/10.3390/ma16134648>.
- SRT - Superintendencia de Riesgo del Trabajo (2019). *Guía de actuación y diagnóstico de enfermedades profesionales. 12. Exposición a cadmio y sus compuestos*. Ministerio de Producción y Trabajo, Presidencia de la Nación. <http://biblioteca.srt.gob.ar/pergamo/documento.php?ui=1&recno=7506&id=SRT.1.7506>
- Uddin, M.K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade [versión electrónica]. *Chem. Eng. J.*, 308, 438-462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>.
- Zalba, P.E., Morosi, M., Conconi, M.S. & Segovia, L. (2010). *Arcillas de Tandilia. Geología, mineralogía y propiedades tecnológicas*, 1a d., Ed. Comisión de Investigaciones Científicas, La Plata.
- Zhang, F., Xu, H., Konishi, H. & Roden, E.E. (2010). A relationship between d104 value and composition in the calcite-disordered dolomite solid-solution series [versión electrónica]. *American Mineralogist*, 95, 1650-1656. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3414>.
- Zuo, W.Q., Chen, C. Cui H-J. & Fu, M-L. (2017). Enhanced removal of Cd(II) from aqueous solution using CaCO<sub>3</sub> nanoparticle modified sewage sludge biochar [versión electrónica]. *RSC Adv.*, 7, 16238. <https://doi.org/10.1039/c7ra00324b>.