



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES

Tesis presentada para optar por el título de Magíster de la
Universidad de Buenos Aires en Ciencias Ambientales.

**Adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos mediante
el uso de filtros basados en minerales arcillosos**

Heidi Karol Aranibar Bejar

DIRECTORA: Dra. Analia Iriel

CO-DIRECTOR: Dr. José Luis Marco Brown

Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2019

Fecha de Defensa: 16/12/19

ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS E INORGÁNICOS MEDIANTE EL USO DE FILTROS BASADOS EN MINERALES ARCILLOSOS

RESUMEN

Los colorantes y metales pesados están usualmente presentes en los efluentes industriales de las actividades de minería, textil, papel, cuero, imprenta, etc. La utilización de adsorbentes de bajo costo se propone como una técnica eficiente, sencilla y económica para la remoción de colorantes y metales pesados presentes en las descargas industriales. En el caso particular de esta tesis se planteó la evaluación del uso de filtros de arcilla natural con alto contenido del mineral arcilloso montmorillonita, en sistemas de flujo continuo para la remediación de un contaminante orgánico catiónico, Cristal Violeta (CV), proveniente de una solución sintética y de metales pesados presentes en un efluente real de la empresa Minera Raura S.A. ubicada en Perú. En este trabajo se utilizaron arcillas provenientes de Perú y Argentina, que fueron caracterizadas y modificadas previamente a la construcción de los filtros. Para la remoción de CV se construyeron filtros en pequeña escala (trabajo en laboratorio) y se evaluó la eficiencia del material filtrante (filtros calcinadas) en distintas condiciones de operación como ser, caudal de alimentación, concentración inicial de colorante y altura de la columna. Las muestras fueron analizadas mediante espectroscopía visible a intervalos definidos de tiempos. Para el análisis de datos se utilizaron los modelos de Adams-Bohart y Thomas predecir las curvas de ruptura y con ello establecer los parámetros característicos del proceso. Los resultados obtenidos a diferentes alturas de lecho (3,4 y 6,5 cm), flujos volumétricos (33,3 y 133,3 mLmin⁻¹) y concentración inicial (10 y 50 mgL⁻¹) indican que el tiempo de servicio de la columna y la capacidad de remoción mejoran cuando se incrementa la altura del lecho y disminuye el flujo volumétrico. Con respecto a los modelos el de Thomas presentó el mejor ajuste para la descripción de las curvas de ruptura en las condiciones experimentales y el modelo de Adams-Bohart resultó adecuado para el comportamiento dinámico inicial.

Los ensayos de remediación llevados a cabo sobre el efluente minero fueron realizados *in situ* en la bocamina Gayco en la Compañía Minera Raura (Perú).

La arcilla utilizada para construir el material filtrante fue previamente tratada (termoactivación ácida) y calcinada logrando una mejora en su capacidad de adsorción para los metales presentes. Las aguas del efluente minero se hicieron circular a través de 4 bloques secuenciales de arcilla modificada en una canaleta, manteniendo un tiempo de contacto de 5 días. Se analizó de manera diaria el contenido de metales pesados disueltos y totales (Cu, Zn y Fe), pH y sólidos en suspensión del efluente, antes y después del filtrado. Según los resultados, los filtros de arcilla modificada y calcinada tienen la capacidad de reducir la concentración de metales totales y disueltos, los sólidos en suspensión y el pH en las aguas del efluente minero (bocamina Gayco). Debido a estos resultados se decidió realizar un análisis preliminar para evaluar la eficiencia del material para la descontaminación Pb, Hg, Cd, As, Mn y Cr. Los resultados indicaron que los filtros utilizados retienen más del 40% de la concentración inicial. Los valores obtenidos después del tratamiento estuvieron por debajo de lo estipulado por la legislación vigente a excepción del Hg.

Los resultados encontrados en este trabajo de tesis resultan de suma importancia para el tratamiento de flujo continuo de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos. La implementación de estos materiales pudo mostrarse efectiva no solo en una escala piloto sino también, a escala industrial.

Palabras clave: Arcilla, montmorillonita, colorante catiónico, curvas de ruptura, adsorción en columna, termoactivación, metales pesados, contaminación, minería, remediación.

ADSORPTION OF ORGANIC AND INORGANIC POLLUTANTS BY USING FILTERS BASED ON CLAY MINERALS

SUMMARY

Dyes and heavy metals are usually present in industrial effluents from mining, textiles, paper, leather, printing, etc. The use of low-cost adsorbents is proposed as an efficient, simple and economical technique for the removal of dyes and heavy metals present in industrial discharges. In the particular case of this thesis, the evaluation of the use of natural clay filters with a high content of the montmorillonite clay mineral was proposed, in continuous flow systems for the remediation of a cationic organic pollutant, Crystal Violet (CV), from a solution Synthetic and heavy metal present in a real effluent of the company Minera Raura SA located in Peru. In this work, clays from Peru and Argentina were used, which were characterized and modified prior to the construction of the filters. For the removal of CV, small-scale filters (laboratory work) were constructed and the efficiency of the filtering material (calcined filters) was evaluated under different operating conditions such as, feed flow, initial dye concentration and column height. The samples were analyzed by visible spectroscopy at defined time intervals. For the data analysis, Adams-Bohart and Thomas models were used to predict the break curves and thereby establish the characteristic parameters of the process. The results obtained at different bed heights (3.4 and 6.5 cm), volumetric flows (33,3 and 133,3 mLmin⁻¹) and initial concentration (10 and 50 mgL⁻¹) indicate that the service time of the column and the capacity of removal improve when the bed height is increased and the volumetric flow decreases. With respect to the models, Thomas presented the best fit for the description of the break curves in the experimental conditions and the Adams-Bohart model was adequate for the initial dynamic behavior.

Remediation tests carried out on the mining effluent were carried out *in situ* at the Gayco mine in the Raura Mining Company (Perú). The clay used to build the filter material was previously treated (acid heat activation) and calcined, achieving an improvement in its adsorption capacity for the metals present. The waters of the mining effluent were circulated through 4 sequential blocks of modified clay in a

gutter, maintaining a contact time of 5 days. The content of dissolved and total heavy metals (Cu, Zn and Fe), pH and suspended solids of the effluent was analyzed daily, before and after filtration. According to the results, the modified and calcined clay filters have the ability to reduce the concentration of total and dissolved metals, suspended solids and pH in the waters of the mining effluent (Gayco bocamina). Due to these results it was decided to carry out a preliminary analysis to evaluate the efficiency of the material for decontamination Pb, Hg, Cd, As, Mn and Cr. The results indicated that the filters used retain more than 40% of the initial concentration. The values obtained after the treatment were below what was stipulated by current legislation with the exception of Hg.

The results found in this thesis work are of paramount importance for the treatment of continuous flow of both organic and inorganic contaminants. The implementation of these materials could prove effective not only on a pilot scale but also on an industrial scale.

Key words: Clay, montmorillonite, cationic dye, rupture curves, column adsorption, thermoactivation, heavy metals, pollution, mining, remediation.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi directora y codirector de tesis quienes con sus conocimientos y su gran trayectoria, han logrado en mí culminar mi meta con éxito.

Agradezco al proyecto PICT 2015-2010 “Remoción de As, F, V y B en agua de bebida mediante el uso de suelos y arcillas modificadas” dirigido por la Dra. Analía Iriel y por el PICT Joven 2015-1260 dirigido por el Dr. Marco Brown y a la Compañía Minera Raura por el financiamiento brindado para la ejecución de esta investigación.

DEDICATORIA

A mis padres Nilda y Jorge quienes con su amor, paciencia y esfuerzo me han permitido llegar a cumplir hoy un sueño más, gracias por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo y valentía, de no temer las adversidades porque Dios está conmigo siempre.

A mis hermanos Paola y Ben porque son los mejores hermanos, su cariño y apoyo incondicional, durante todo este proceso, por estar conmigo en todo momento gracias.

Finalmente quiero dedicar esta tesis a todas mis amigas, Anyi, Evelyn, Sofia y Xiomara por apoyarme cuando más las necesito, por extender su mano en momentos difíciles y por el amor brindado cada día.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	i
SUMMARY	iii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	2
2. ADSORCIÓN	5
2.1. Fisiadsorción o Adsorción Física.	6
2.2. Quimiadsorción o Adsorción Química.	6
2.3. Factores que intervienen en los mecanismos de adsorción en fase líquida.	8
2.4. Adsorción en Columna.	8
3. MINERALES ARCILLOSOS	9
3.1. Estructura de los minerales arcillosos.	10
3.2. Clasificación de los minerales arcillosos.	12
3.3. Propiedades fisicoquímicas de las arcillas.	14
3.3.1. Área Superficial.	15
3.3.2. Capacidad de Intercambio catiónico.	16
3.4. Usos Industriales de las arcillas.	17
3.5. Bentonita.	17
3.5.1. Usos Industriales de las bentonitas.	17
3.5.2. Bentonitas como adsorbentes de contaminantes.	18
3.5.3. Arcillas Activadas.	19

3.6.	Arcillas en Argentina.	20
3.7.	Arcillas en Perú.	20
4.	COLORANTES	21
4.1.	Los Colorantes y el Medio Ambiente.	22
4.2.	Cristal Violeta.	23
5.	METALES	24
5.1.	Metales Pesados.	25
5.2.	Toxicidad de los Metales Pesados.	26
5.3.	Los Metales Pesados en Aguas Superficiales.	28
6.	BIBLIOGRAFÍA	29
	CAPÍTULO II. Remoción de Cristal Violeta.	37
1.	INTRODUCCIÓN	38
2.	MATERIALES Y MÉTODOS	40
2.1.	Lugar de trabajo.	40
2.2.	Adsorbato.	40
2.3.	Adsorbente.	40
2.4.	Preparación de los filtros.	41
2.5.	Caracterización de los materiales.	41
3.	ESTUDIO DINÁMICO DE LA COLUMNA	42
3.1.	Capacidad de Adsorción en la Columna.	43
3.2.	Modelamiento de las Curvas de Ruptura.	44
3.2.1.	Modelo de Adams-Bohart.	45

3.2.2. Modelo de Thomas.	45
3.3. Análisis estadístico.	46
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
4.1. Caracterización de los materiales.	46
4.2. Estudio Dinámico de la Columna.	49
4.2.1. Efecto de la concentración inicial de colorante CV.	49
4.2.2. Efecto de la altura del lecho.	51
4.2.3. Efecto del flujo volumétrico.	52
4.2.4. Capacidad de adsorción en columna a las distintas condiciones operativas.	53
4.2.5. Aplicación de los modelos.	54
4.3. Mecanismo Propuesto de Adsorción.	58
5. CONCLUSIONES	59
6. BIBLIOGRAFÍA	61
CAPÍTULO III. Remoción de Metales Pesados.	66
1. INTRODUCCIÓN	67
2. MATERIALES Y MÉTODOS	69
2.1. Lugar de trabajo.	69
2.2. Efluente Minero a remediar.	70
2.3. Adsorbente: extracción, caracterización, purificación y activación.	70
2.3.1. Extracción.	70
2.3.2. Caracterización.	71
2.3.3. Purificación y activación de la arcilla.	71

2.4.	Preparación y disposición de los filtros.	72
2.5.	Remoción de contaminantes <i>in situ</i> .	73
2.6.	Análisis de los resultados.	74
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	74
3.1.	Caracterización de los materiales.	74
3.2.	Caracterización del efluente minero.	77
3.3.	Evaluación de la eficiencia del sistema filtrante para la remoción de Fe, Cu y Zn.	77
3.4.	Evaluación de la eficiencia del sistema filtrante para la remoción de Pb, As, Cd, Cr, Mn y Hg.	82
4.	CONCLUSIONES	84
5.	BIBLIOGRAFÍA	86
	CAPÍTULO IV. Conclusiones Generales	88
	CAPÍTULO V. Anexo	92

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I. Introducción

Tabla 1.1. Diferencias entre Fisiadsorción y Quimiadsorción.	7
Tabla 1.2. Características estructurales de los principales grupos de minerales arcillosos.	13
Tabla 1.3. Fórmulas representativas de los minerales arcillosos indicados.	13
Tabla 1.4. Clasificación de las esmectitas.	14
Tabla 1.5. Áreas Superficiales típicas de los minerales indicados.	15
Tabla 1.6. Capacidad de intercambio catiónico de minerales arcillosos.	16
Tabla 1.7. Propiedades del colorante Cristal Violeta.	24

CAPÍTULO II. Remoción de Cristal Violeta (CV).

Tabla 2.1. Propiedades texturales de Montmorillonita (MMT) y MMT+Material Sintético+Calcinado.	49
Tabla 2.2. Resumen de las condiciones operativas de los ensayos de adsorción de CV en columnas.	53
Tabla 2.3. Parámetros del Modelo de Adams- Bohart para la adsorción de CV.	56
Tabla 2.4. Parámetros del Modelo de Thomas para la adsorción de CV.	58

CAPÍTULO III. Remoción de Metales Pesados.

Tabla 3.1. Comparación de la legislación Argentina y Peruana para los límites permitidos en el vertido de Metales Pesados.	68
Tabla 3.2. Colección de muestras de agua de la bocamina Gayco antes y después del filtrado.	73

Tabla 3.3. Propiedades Texturales del Material Arcilloso utilizada como material de partida en la preparación de los filtros. 76

Tabla 3.4. Adsorción y remoción de metales pesados por los filtros de arcilla termoactivada durante el primer día de filtración de agua. 83

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I. Introducción.

- Figura 1.1.** Curva de ruptura típica del carbón activado mostrando el movimiento de la zona de transferencia de masa. 9
- Figura 1.2.** a) Estructura de la capa tetraédrica (T). b) Estructura de la capa octaédrica (O). 10
- Figura 1.3.** a) Estructura 1:1 ó T-O de la arcilla b) Estructura 2:1 ó T-O-T de la arcilla. 11
- Figura 1.4.** Colorante Cristal Violeta. 23
- Figura 1.5.** Estructura molecular del colorante Cristal Violeta. 23
- ### CAPÍTULO II. Remoción de Cristal Violeta.
- Figura 2.1.** a) Molde de filtro (material sintético), b) MMT+Material sintético c) MMT+Material sintético+calcinada (Calc). 41
- Figura 2.2.** Arreglo Experimental del Estudio Dinámico. 43
- Figura 2.3.** Difractograma de DRX obtenido para MMT y MMT+ Material sintético+Calc. 47
- Figura 2.4.** Isotermas de adsorción (—) y desorción (.....) de N₂ sobre MMT y MMT+Material Sintético+Calc. 48
- Figura 2.5.** Curvas de ruptura para la adsorción de CV en una columna empacada de arcilla $Z=3,5$ cm, $Q_v=33,3$ mL min⁻¹ a las concentraciones iniciales de 10 y 50 mg L⁻¹. 50
- Figura 2.6.** Curvas de ruptura para la adsorción de CV en una columna empaca de arcilla MMT a: $C_0 = 50$ mg L⁻¹, $Q_v=33,3$ mL min⁻¹ a diferentes alturas de la columna 3,6 y 6,5 cm. 51
- Figura 2.7.** Curvas de ruptura para la adsorción de colorante CV en una columna de arcilla MMT a $C_0=10$ mgL⁻¹, $Z= 3,5$ a diferentes flujos volumétrico de 33,3 y 133,3 mL min⁻¹. 52
- Figura 2.8.** Modelo de Adams-Bohart aplicado al sistema a) Efecto de la altura del lecho (donde C_0 y caudal son constantes) b) Efecto del caudal de entrada (donde C_0 y altura del lecho son constantes) y c) Efecto de la concentración inicial (donde caudal de entrada y altura del lecho son constantes). 55

Figura 2.9. Modelo de Thomas aplicado al sistema a) Efecto de la altura del lecho (donde C_0 y caudal son constantes) b) Efecto del caudal de entrada (donde C_0 y altura del lecho son constantes) y c) Efecto de la concentración inicial (donde caudal de entrada y altura del lecho son constantes). 57

CAPÍTULO III. Remoción de Metales Pesados.

Figura 3.1. Ubicación de la Compañía Minera Raura. 70

Figura 3.2 Filtros de Arcilla Calcinados. 72

Figura 3.3. Difractograma de DRX obtenido para la arcilla utilizada como material de partida en la preparación de los filtros. *In set:* composición mineralógica de la arcilla determinada por *Rietveld*. 75

Figura 3.4. Isotermas de adsorción (—) y desorción (...) de N_2 del material arcilloso. 76

Figura 3.5. Concentración de metales pesados en el efluente minero. 79

Figura 3.6. Diferencia en la concentración de los metales estudiados en función del tiempo de tratamiento. 81

CAPÍTULO I.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La degradación de ambientes hídricos por el ingreso de contaminantes, tanto en cuerpos de agua superficial como subterráneos, es cada vez mayor, lo que hace que la accesibilidad a fuentes de agua de buena calidad para consumo se convierta en un problema cada día más difícil y costoso de resolver [1]. Diversas actividades antropogénicas, tales como las industrias, la minería, textil, papel, etc. generan una cantidad considerable de aguas residuales contaminadas que se descargan al ambiente sin el tratamiento adecuado. Entre los principales contaminantes se encuentran colorantes y metales pesados [2]; siendo la contaminación por dichas sustancias uno de los problemas ambientales más importantes en estos días. Para dar un ejemplo, en la industria textil se utilizan a nivel mundial más de 10 000 variedades de colorantes textiles y se estima que un 30% de éstos son usados en exceso. Aproximadamente 1 000 toneladas por año se descargan directamente al ambiente junto con una gran variedad de sustancias químicas que no se fijan en las fibras. La presencia de estos colorantes en los cursos de agua causa problemas tales como la disminución de la actividad fotosintética debido a la interferencia en la penetración de la luz [3] y la inhibición de la reacción de agentes oxidantes [4]. Además, es importante señalar, que algunos colorantes poseen efectos tóxicos, cancerígenos y mutagénicos por la tendencia a formar quelatos de iones metálicos resultando perniciosos para la vida acuática como humana [5, 6, 7, 8]. Cabe destacar que no solo la industria textil hace uso de colorantes, sino también las papeleras, industrias dedicadas a cosméticos, impresiones, tapices y aquellas industrias que producen plásticos [9].

Otra industria que genera gran contaminación es la minería donde los efluentes de bocaminas representan un problema de contaminación ambiental sino son tratados debidamente. Estos drenajes pueden contener metales pesados como el metaloide arsénico, mercurio, cadmio, plomo, zinc, etc, los cuales al ser descargados en los ambientes acuáticos representan un peligro real para la vida, disminuyendo la productividad ecosistémica [10].

El estudio de nuevos y más eficientes métodos de remediación de sistemas acuáticos contaminados, a partir del diseño de materiales capaces de separar el agente contaminante de forma rápida, sencilla, eficiente y económicamente rentable es vital para asegurar la sustentabilidad de las actividades que llevamos a cabo. Los métodos utilizados para la remoción de contaminantes de una solución acuosa consisten principalmente en procesos físicos, químicos y biológicos (biosorción, bioprecipitación). Algunos de los procesos utilizados son precipitación, evaporación, filtración, intercambio iónico, floculación, adsorción, tecnologías de oxidación avanzada, bioremediación y procesos acoplados (que pueden incluir dos o más de los procesos indicados). Sin embargo, la mayoría de ellos poseen grandes limitaciones e implican procedimientos que requieren en mano de obra capacitada volviéndose económicamente inviables [11].

Los métodos de tratamiento de efluentes basados en mecanismos de adsorción de los contaminantes por parte de un material adsorbente han sido estudiados y puestos en práctica en varios países. Por ejemplo, se han utilizado membranas de nanofiltración, llegando a obtener resultados de hasta un 97% de recuperación de colorantes [12], este procedimiento puede ser viable en la industria solo en el caso de ser justificado, por lo que puede ser, un costo alto del colorante, o bien, que este se encuentre en concentraciones que lleguen a justificar la inversión. Si bien las investigaciones citadas arrojaron resultados positivos en cuanto a la remediación de aguas contaminadas con tintes, el llevar a la práctica estas tecnologías requiere de un gran costo, y suelen ser inalcanzables para pequeñas y medianas industrias. Por esto es importante realizar estudios empleando materiales menos costosos y con los cuales se obtengan resultados satisfactorios.

Se han realizado investigaciones para adsorber metales y colorantes mediante la utilización del carbón activado [13, 14], zeolitas naturales y sintéticas y minerales arcillosos [15, 16]. En su estado natural estos materiales tienen propiedades adsorbentes, aunque existen tratamientos fisicoquímicos como la activación ácida y la purificación que mejoran su capacidad de retención de metales pesados [17].

Una revisión de la literatura indica que la capacidad de adsorción de las arcillas naturales (como por ejemplo montmorillonita), activadas o modificadas puede ser muy elevada, con un costo mucho menor para la adsorción de determinados tintes y otros contaminantes orgánicos e inorgánicos [18, 19, 20, 21, 22]. En el ámbito del territorio Argentino podemos encontrar diversas rocas compuestas por una gran gama de minerales arcillosos. Las montmorillonitas reúnen propiedades naturales destacables para su empleo como adsorbente, propiedades que provienen de su reducido tamaño de partícula, estructura laminar y capacidad de intercambio catiónico. Una caracterización exhaustiva del mineral arcilloso: composición química, mineralógica, comportamiento térmico, morfología, etc., permitirá evaluar las propiedades que presenta y junto a ensayos de adsorción de laboratorio y en pruebas piloto en campo, bajo condiciones específicas, se determinará su potencial uso como adsorbentes de los tintes y metales pesados. De acuerdo a datos bibliográficos la retención de colorantes orgánicos presentes en medio acuoso dependerá no solo de sus propiedades fisicoquímicas sino también de las propiedades de quien actúa como adsorbente.

El objetivo general del trabajo de tesis fue evaluar el uso de filtros construidos a partir de minerales arcillosos para la remoción de cristal violeta (colorante catiónico) y metales pesados provenientes de un efluente minero.

Por otro lado, los objetivos específicos fueron: a) Caracterización de los materiales arcillosos provenientes de yacimientos de Argentina y Perú, b) Preparación del material filtrante en distintos tamaños para ser usado en escala piloto e industrial, c) Construcción de las columnas en escala piloto para el estudio de la remoción de CV en flujo continuo, d) Evaluación de los parámetros de funcionamiento de la columna de flujo continuo (caudal, concentración inicial de CV y altura de lecho), e) Determinación de los parámetros cinéticos de funcionamiento. Modelado de los datos experimentales (Adams Bohart y Thomas), f) Caracterización fisicoquímica del efluente minero de Bocamina Gayco (Minera Raura – Perú), g) Preparación del material filtrante (purificación y termoactivación) y construcción de los filtros, h) Comparación de las propiedades

fisicoquímicas del efluente minero antes y después del filtrado (*in situ*), i) Cálculo de la remoción (%) de los metales pesados presentes en el efluente minero.

2. ADSORCIÓN

El término adsorción fue introducido por primera vez por Kayser en 1881 para describir sus observaciones sobre la condensación de gases sobre una superficie [10]. Por otro lado, Dabrowski (2010) [3] plantea que el fenómeno fue descubierto por Sheele quien observó que el carbón tomaba varias veces su propio volumen de aire y que este fenómeno era reversible: al calentarse, el aire se expulsaba del carbón y al enfriarse volvía a ser adsorbido.

De acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) la definición de adsorción es el enriquecimiento, en uno o más componentes, de la región entre dos fases, conocida como interfase o superficie interfacial [23].

El fenómeno de adsorción surge como resultado de la presencia de fuerzas de interacción en la superficie de los sólidos. Así, cuando un sólido se pone en contacto con un gas o un líquido, se produce una interacción con la superficie del mismo que tiende a compensar las fuerzas residuales, provocadas por la atracción y retención sobre su superficie, de las moléculas del gas o del líquido. Como resultado se observa una mayor concentración del gas o del líquido, denominado adsorbato, en la superficie del sólido o adsorbente, que en el seno de la fase gaseosa o líquida que contenía el adsorbato. La fase fluida, disolución o mezcla de gases, puede estar constituida por más de un componente. Las fuerzas intermoleculares implicadas en el proceso de adsorción son de la misma naturaleza que las fuerzas existentes en el seno de un líquido o de un sólido. En el interior de una fase, las fuerzas que mantienen unidas las diferentes partes de la misma se encuentran compensadas en todas direcciones, excepto en la superficie, donde aparece una fuerza atractiva neta, normal a la superficie. Esta fuerza es responsable del acercamiento de las moléculas del adsorbato, produciéndose el fenómeno de adsorción [4].

La diferente naturaleza de las fuerzas de atracción adsorbato-adsorbente, puede ser de dos tipos de adsorción: adsorción física (Fisiadsorción): las moléculas del adsorbato se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas intermoleculares relativamente débiles de tipo Van der Waals y adsorción química (Quimiadsorción): se produce una reacción química en la superficie del sólido, y el adsorbato se mantiene unido a la misma a través de enlaces químicos fuertes [24, 25].

2.1. Fisiadsorción o Adsorción Física

En la Fisiadsorción (adsorción física), se produce una interacción de Van der Waals (por ejemplo, una adsorción de dispersión o dipolar) entre el adsorbato y el sustrato. Se trata de una interacción de largo alcance, pero débil, y la energía desprendida cuando se adsorbe una partícula físicamente es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación [25].

La entalpía de Fisiadsorción se puede medir observando el aumento de temperatura de una muestra de capacidad calorífica conocida, sus valores típicos son del orden de 20 kJ mol^{-1} . Esta energía es insuficiente para producir la rotura de un enlace, por lo que una molécula adsorbida físicamente mantiene su identidad, aunque podría estar distorsionada debido a la presencia de la superficie [24].

La adsorción física es la que se utiliza a nivel industrial como operación de separación, porque las fuerzas de atracción relativamente bajas que existen entre el adsorbente y el adsorbato hacen que sea posible, mediante técnicas sencillas, la desorción y por lo tanto la recuperación tanto del gas adsorbido como del adsorbente, que se puede utilizar para una nueva operación [4].

2.2. Quimiadsorción o Adsorción Química

En Quimiadsorción (adsorción química) las partículas se unen a la superficie formando un enlace químico (normalmente covalente) y tienden a buscar posiciones que maximicen sus números de coordinación con el sustrato. La

entalpía de Quimiadsorción es mucho mayor que la de Fisiadsorción; los valores típicos están en torno a 200 kJ mol^{-1} . Una molécula adsorbida químicamente se puede disociar ante la demanda de las valencias no saturadas de los átomos superficiales. La existencia de fragmentos moleculares en la superficie como resultado de la quimiadsorción es una de las razones por las que las superficies catalizan reacciones [25]. En la Tabla 1.1 se aprecian las principales diferencias entre ambos fenómenos.

Tabla 1.1. Diferencias entre Fisiadsorción y Quimiadsorción

Fisiadsorción	Quimiadsorción
<ul style="list-style-type: none"> • Enlaces débiles. Interacciones de van der Waals • Fenómeno no específico • Entalpía de adsorción está entre los 10 y 20 kJ mol^{-1}. • Al incrementar la temperatura, se reduce la adsorción. Es un proceso reversible. • La adsorción toma lugar en cualquier punto del adsorbente. • Se lleva a cabo en una monocapa o en multicapa. • No existen reacciones superficiales tales como neutralización, descomposición, etc. • El adsorbato mantiene su identidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Enlaces fuertes de corto alcance (verdaderos enlaces químicos) • Fenómeno específico • Entalpía de adsorción se encuentra entre 40 y 400 kJ mol^{-1}. • Un incremento de temperatura puede favorecer a la adsorción. Puede ser un proceso irreversible • La adsorción se lleva a cabo en puntos específicos en la superficie. • Se realiza la adsorción en una monocapa. • Pueden darse reacciones superficiales (disociación, catálisis, reconstrucción, etc) • El adsorbato puede cambiar su estructura química respecto al precursor.

Fuente: [24,25]

En los procesos donde el adsorbato es de origen orgánico, la adsorción se produce como resultado de interacciones específicas entre elementos

estructurales identificables del adsorbato y del adsorbente, es así que éste tipo de adsorción, al no ser netamente física o química, se la conoce como adsorción específica [26, 27].

2.3. Factores que intervienen en los mecanismos de adsorción en fase líquida

Si nuestro sistema de adsorción se encuentra en fase líquida, las interacciones que se pueden generar no son sólo aquellas producidas por el adsorbato y el adsorbente, sino también las que provienen de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente con el disolvente [8]. Es por lo expuesto que la retención de una sustancia determinada en fase líquida, dependerá de las propiedades de textura del adsorbente tales como área específica, diámetro promedio de los poros y volumen de los poros; las propiedades fisicoquímicas del adsorbente tales como la carga de la superficie, concentraciones y tipos de sitios activos (complejos superficiales); y la composición química del adsorbente, entre otros. Así como también de las características químicas y físicas del adsorbato, entre éstas destacan el tamaño de la molécula, polaridad, solubilidad, composición química y concentración del adsorbato en la solución y las características de la fase líquida, tales como pH, temperatura, fuerza iónica y polaridad [8, 21].

2.4. Adsorción en Columna

Los estudios de adsorción en disolución mediante experimentos en columnas proporcionan una medida de la eficacia de la adsorción en la eliminación de sustancias específicas, así como de la capacidad máxima de adsorción. Tales experimentos consisten en colocar una cantidad determinada de adsorbente en contacto con la solución de alimentación que ingresa a la columna estableciéndose un proceso de transferencia de masa continuo entre una fase móvil que contiene el adsorbato (sustancia a remover) y la fase sólida del lecho adsorbente. Los procesos industriales generalmente trabajan bajo condiciones continuas, por lo tanto este tipo de estudios proporciona una evaluación más realista de lo que será el tratamiento de aguas residuales [28].

En la figura 1.1 se muestra el esquema de una columna empacada con un material adsorbente en contacto con un líquido que contiene un soluto (adsorbato) de concentración C_0 . Inicialmente la parte inferior del adsorbente remueve rápidamente el soluto, así que el fluido que sale de la columna está prácticamente libre del adsorbato. Como el volumen de líquido que atraviesa la columna aumenta, la zona de transferencia de masa (MTZ) comienza a desplazarse y la concentración del adsorbato a la salida aumenta con el tiempo. La curva que resulta de graficar la relación C/C_0 en función del tiempo se conoce como curva de ruptura o *breakthrough curve*. A partir del modelado de esta curva se pueden obtener parámetros relativos al proceso [29,30].

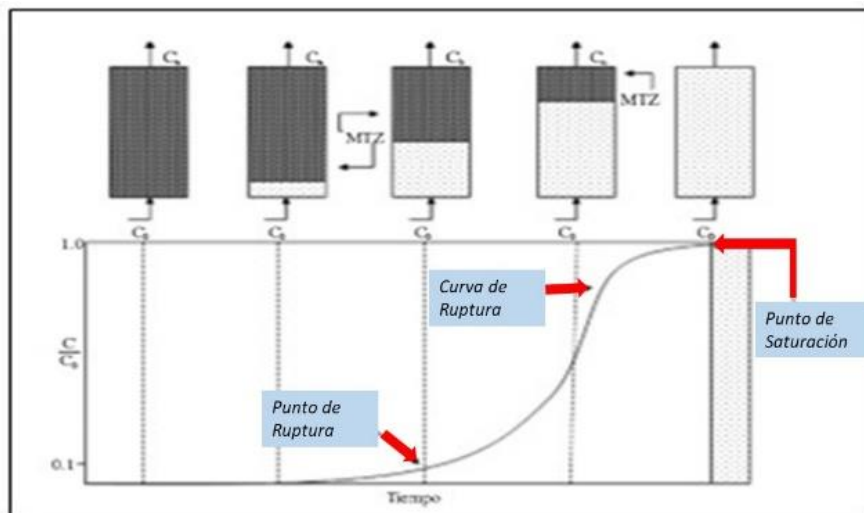


Figura 1.1 Curva de ruptura típica del carbón activado mostrando el movimiento de la zona de transferencia de masa. **Fuente:** [29]

3. MINERALES ARCILLOSOS

Las arcillas forman parte de una gran familia de minerales constituidas por minerales arcillosos acompañados por impurezas tales como cuarzo, feldespato, y/o yeso, entre otros. El significado del término “mineral arcilloso” depende de la disciplina de la que se esté tratando, aunque como denominador común podemos clasificar a éstos materiales según su tamaño de partícula, cantidad de fracción arcillosa, constitución química y propiedades específicas. De ésta

manera es posible definir arcilla como material natural compuesto por partículas de grano fino menor a 2 μm con propiedades plásticas, que contienen agua en su estructura y poseen la propiedad de endurecer al ser secadas y/o calcinadas [31, 32].

3.1. Estructura de los minerales arcillosos

Los minerales arcillosos poseen estructura laminar, y es por ésta razón que son incluidos dentro de los denominados “filosilicatos”. La estructura de las arcillas está formada básicamente en el apilamiento de hojas tetraédricas (T) y octaédricas (O) (Ver Figura 1.2) Las hojas tetraédricas se forman uniendo los grupos tetraédricos Si^{4+} cuyos iones pueden ser reemplazados por Al^{3+} , Fe^{3+} y Fe^{2+} y otra capa formada por grupos octaédricos, principalmente Al^{3+} , con un cierto grado de sustitución isomórfica por iones Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} [33, 34].

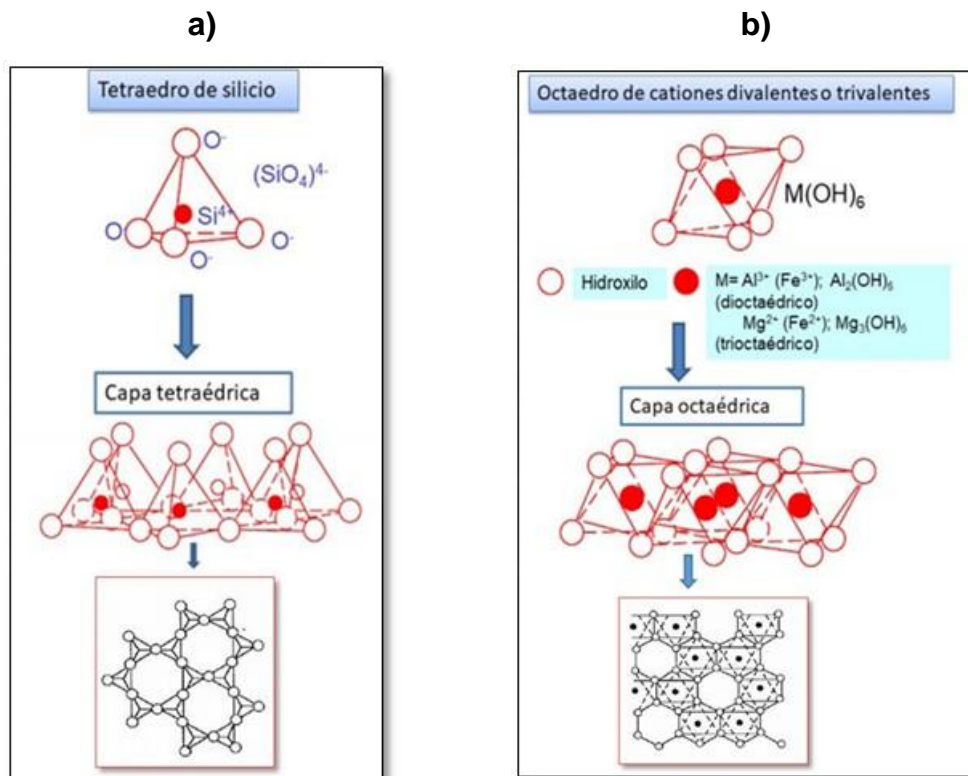


Figura 1.2. a) Estructura de la capa tetraédrica (T). **b)** Estructura de la capa octaédrica (O). Fuente: [33]

Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando planos de tetraedros y de octaedros. La separación entre los iones externos de las láminas tetraédricas y octaédricas es suficiente para que ambas láminas puedan unirse por medio de átomos de oxígeno o grupos oxhidrilo mutuamente; esto hace posible la formación de estructuras laminares de dos o de tres láminas. Los filosilicatos bilaminares (empaquetamiento) están formados por dos capas una capa tetraédrica y una capa octaédrica se conoce como Tipo 1:1 ó T-O, Figura 1.3a, mientras que, dos capas tetraédricas separadas por una capa octaédrica se la llama Tipo 2:1 ó T-O-T, Figura 1.3b [35, 36].

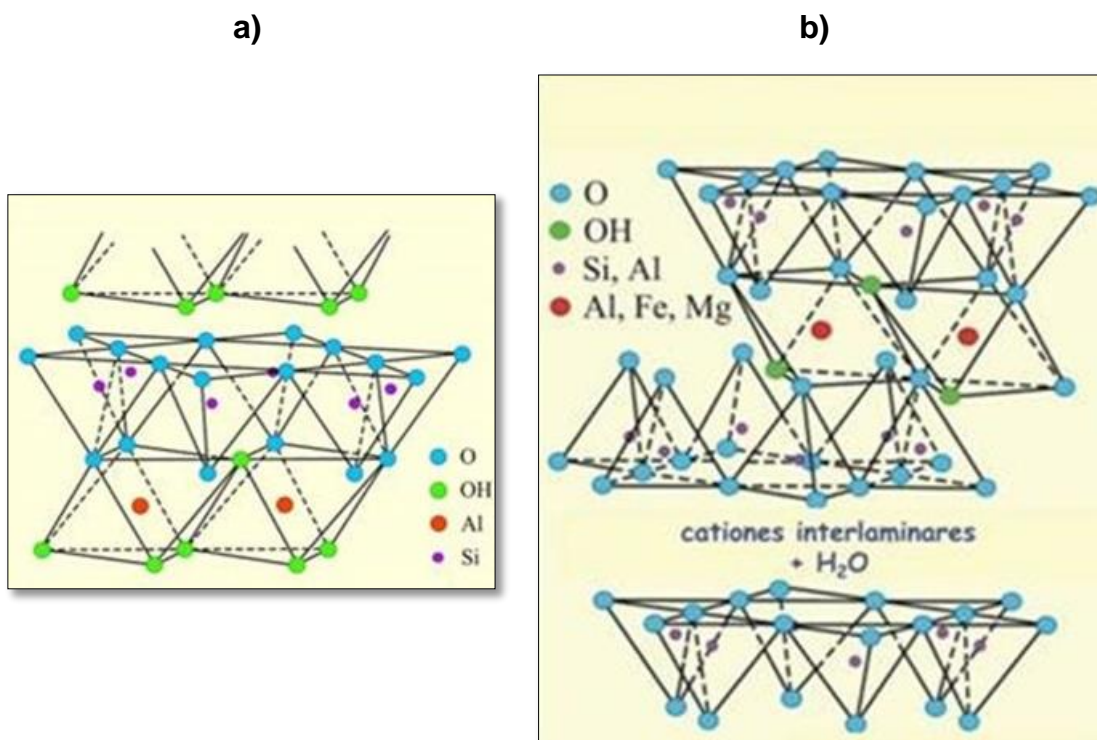


Figura 1.3. a) Estructura 1:1 ó T-O de la arcilla **b)** Estructura 2:1 ó T-O-T de la arcilla. **Fuente:** [36]

La variedad de los minerales arcillosos depende de la distribución de apilamiento de estas estructuras laminares, así como también, del tipo de iones que proveen el enlace de las mismas.

3.2. Clasificación de los minerales arcillosos

La abundante variedad de minerales arcillosos se encuentra relacionada a la disposición de las estructuras detalladas anteriormente y a los cationes presentes entre las láminas, es así que es posible reconocer cuatro grupos de minerales: Caolinita/Haloisita, Illita, Esmectita y Vermiculita [3, 10]:

- *Caolinita*: Es una arcilla blanca muy pura que se utiliza para la fabricación de porcelanas, también es utilizada en ciertos medicamentos y como agente adsorbente [32]. Cuando la materia no es pura es utilizada para la fabricación de papel. Se presentan en forma de hojas hexagonales pequeñas distribuidas en dos capas de sílice y otra gibsita ($\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$) fuertemente enlazadas. Son producto de meteorización del feldespato ortoclasa proveniente de granitoides/riolitas y se encuentra frecuentemente en suelos formados por sedimentos. La Diquita y Haloisita son minerales arcillosos pertenecientes a éste grupo, la diferencia entre ellas es que la Diquita tiene la misma composición que la Caolinita, pero diferente orden en sus láminas y la Haloisita posee láminas en forma tubular enlazadas por moléculas de agua [35].

- *Illita*: Se presenta en forma de hojas y su estructura se encuentra formada por láminas tipo 2:1, una capa tipo gibsita entre dos de sílice con los iones potasio ubicados entre las láminas, ampliamente distribuidas en sedimentos arcillosos, particularmente en lutitas arcillosas y en los suelos derivados de ellas [32]. La Illita contiene menos potasio y más agua en su composición que las micas, y más potasio que la caolinita y las montmorillonitas, y ocupa un lugar intermedio entre estos dos grupos en su capacidad de intercambio catiónico, en su capacidad de adsorber y retener agua, y en otras características físicas relacionadas con la actividad [35].

- *Esmectita*: La estructura fundamental está constituida por láminas tipo 2:1, una capa octaédrica, normalmente gibsita o en algunos casos brucita ($\text{Mg}_3(\text{OH})_4^{2+}$); entre dos capas tetraédricas de sílice. Forma enlaces con metales como potasio, generando enlaces débiles entre las láminas. La

capacidad que poseen las esmectitas de adsorber moléculas de agua hacen que su volumen aumente considerablemente. Éste mineral arcilloso es el constituyente principal de las bentonitas y otras variedades similares, y son el resultado de la meteorización del feldespato plagioclasa en depósitos de cenizas volcánicas [36,37].

- *Vermiculita*: La estructura de este mineral de arcilla es muy similar a la estructura de la esmectita, se diferencia de ésta al poseer mayor contenido de magnesio en la estructura [36].

En la tabla 1.2 se describen las principales características estructurales de cada uno de los grupos de minerales arcillosos mencionados y en la tabla 1.3 se muestran las fórmulas representativas de cada tipo de arcilla [37].

Tabla 1.2. Características estructurales de los principales grupos de minerales arcillosos.

	CAOLINITA HALOISITA	ILLITA	ESMECTITA	VERMICULITA
Estructura	1:1 Dioctaédrica	2:1 Principalmente dioctaédrica	2:1 Di y trioctaédrica	2:1:1 Trioctaédrica
Espaciado	7,1 10	10	Variable, mayormente 15	14,2
Cationes Interlaminares	Ninguno	K ⁺	Ca ⁺ y Na ⁺	Ninguno
Agua Interlaminar	Ninguna para Caolinita. Una lámina para Halosita		Variable	Ninguno
Capacidad de Intercambio Catiónico	10meq/100g ⁻¹	10-40 meq/100g ⁻¹	80-150 meq/100g ⁻¹	

Tabla 1.3. Fórmulas representativas de los minerales arcillosos indicados

Mineral arcilloso	Fórmula
Caolinita Haloisita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$
Illita	$K_{0,8}Al_2(Si_{3,2}Al_{0,8})O_{10}(OH)_2$
Esmectita	$Si_8Al_4O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$
Vermiculita	$(Mg, Fe, Mn, Al)_{12}(Si,Al)_8 O_{20}(OH)_{16}$

Fuente: [37]

En la presente tesis, el mineral arcilloso principal en los adsorbentes utilizados es montmorillonita, perteneciente al grupo de la esmectita. Por lo tanto, se expone en la tabla 1.4 una breve clasificación de éste grupo.

Tabla 1.4. Clasificación de las esmectitas

Estructura Laminar	Grupo	Subgrupo	Especies representativas
2:1	Esmectita	Esmectita Trioctaédrica	Saponita Hectorita Sauconita
		Esmectita Dioctaédrica	Montmorillonita Beidellita Nontronita

Fuente: [37]

3.3. Propiedades Fisicoquímicas de las arcillas

Las propiedades fisicoquímicas particulares de los minerales de arcillas, hacen de éstas, materiales sumamente importantes en diferentes industrias. Dichas propiedades derivan, principalmente, de [35, 36]:

- Su reducido tamaño de partícula (menor a $2\mu m$).
- La morfología laminar (filosilicatos)
- La capacidad de poseer déficit de cargas producto de las sustituciones isomórficas de cationes interlaminares débilmente ligados.

Como consecuencia de estos factores, presentan por una parte un valor elevado del área superficial y a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por esta razón pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial con compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla/agua con elevada proporción solido/líquido y son capaces de hinchar en suspensiones acuosas [35].

Por otra parte, el valor elevado de área superficial y sitios activos provocan que éste material posea una gran capacidad de intercambio catiónico, como resultado de tener a compensar el déficit de cargas generadas en el espaciado interlaminar de cationes débilmente ligados, con variado estado de hidratación [34, 35].

3.3.1 Área Superficial

El área superficial específica de una arcilla se expresa en unidad de m^2/g , siendo esta área la correspondiente superficie exterior del material cuando el gas utilizado para su determinación es una molécula no polar como el N_2 . En la Tabla 1.5, se exponen algunos valores de área superficial de diversos minerales arcillosos [38].

Tabla 1.5. Áreas Superficiales típicas de los minerales indicados

Arcilla	Área Superficial (m^2/g)
Caolinita de elevada cristalinidad	<15
Caolinita de baja cristalinidad	<50
Haloisita	<60
Illita	50-200
Montmorillonita	80-300

Fuente: [38]

3.3.2 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

Es una propiedad fundamental de las esmectitas. Son capaces de cambiar, fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes [38]. La capacidad de Intercambio catiónico (CIC) se define a la suma de todos los cationes de intercambio que un mineral puede intercambiar a un pH dado siendo equivalente a la suma de todas las cargas negativas de la arcilla. La CIC se expresa, en general, en unidades de miliequivalentes (meq) de cationes intercambiables por 100 g de arcilla, es decir la unidad es meq/100g.

Esta propiedad es una de las principales dentro del grupo de las esmectitas, mineral arcilloso constituyente de las bentonitas. La tabla 1.6 exhibe los valores de CIC de algunos de los principales minerales arcillosos.

Tabla 1.6. Capacidad de intercambio catiónico de minerales arcillosos

Arcilla	CIC (meq/100g)
Caolinita	3-5
Haloisita	10-40
Illita	10-50
Clorita	10-50
Vermiculita	100-200
Montmorillonita	80-200

Fuente: [38]

Esta propiedad da una idea cuantitativa y cualitativa de la tendencia del mineral a la intercalación, siendo este factor muy importante en la capacidad de adsorción del mineral.

3.4. Usos Industriales de las Arcillas

Hoy en día las arcillas comerciales que sirven como materia prima industrial figuran entre los recursos minerales más importantes, tanto por el volumen explotado como por el valor de la producción. Un 90% de la producción se destina a la fabricación de materiales de construcción y agregados (ladrillos, cerámicos, tejas, baldosas, losas, etc.). Se trata de arcillas normalmente formadas por dos o más minerales arcillosos, generalmente caolinita, Illita y/o esmectita, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos (carbonatos, cuarzo, etc). El 10% restante se dedica a otras industrias: fabricación de papel, caucho, pinturas, adsorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, etc. [38, 39]. A pesar de ser mucho menos importantes en volumen, suponen más del 70% del valor de las arcillas comerciales. Estas arcillas incluyen los caolines, arcillas caoliníferas, bentonitas, sepiolita y paligorskita [39].

3.5. Bentonita

El término bentonita hace referencia a una roca compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, con independencia de su génesis y modo de aparición [40]. Además de la fracción mayoritaria de mineral arcilloso esmectítico, la bentonita posee como constituyentes minoritarios, en ocasiones denominados impurezas, minerales tales como: yeso, feldespato y cuarzo. La industria clasifica a las bentonitas teniendo en cuenta sus propiedades físico-químicas (relacionadas con hinchamiento en agua), es así entonces que es factible hablar de bentonitas altamente hinchables o sódicas, bentonitas poco hinchables o cálcicas y bentonitas moderadamente hinchables o intermedias [38].

3.5.1. Usos Industriales de las Bentonitas

Debido a su gran área superficial, homogeneidad en la distribución de los centros superficiales y su elevada capacidad de adsorción son materiales empleados como catalizadores y adsorbentes principalmente en la industria del

petróleo. En catálisis heterogénea se han empleado arcillas desde hace muchos años [41, 42].

Además, se utilizan en la producción y fabricación de detergentes, pinturas, grasas, plásticos, como emulsionante y ablandador de agua, como agente gelificante, tixotrópico o emulsionante (modificadas orgánicamente), en agricultura activadas con sodio para recubrir ciertas semillas aumentando su tamaño y mejorando así su distribución y a la vez facilitando la germinación de éstas. También para mejorar las propiedades de suelos arenosos, como membranas para desalinizar agua; en la fabricación de cosméticos; material de sellado de residuos tóxicos; entre otros [41].

3.5.2. Bentonitas como adsorbentes de contaminantes

Debido a la mayor actividad industrial, producto de la demanda creciente de diversos productos manufacturados, aumenta año a año la generación de contaminantes de diferentes orígenes. Es por esto que se han visto en aumento los estudios referentes al campo ambiental. Las investigaciones referidas al uso de minerales arcillosos como descontaminantes, emplean estos materiales como adsorbentes de sustancias nocivas para la salud y el medioambiente; pudiendo clasificar a las mencionadas investigaciones en dos grandes ramas: empleo de las arcillas naturales y de arcillas modificadas. Según *Tuesta et al.*, (2005) [43], quienes emplearon una esmectita modificada mediante un tratamiento termoácido, para la retención de Rojo 80 y Azul 71, la activación termoácida incrementa la adsorción de los colorantes empleados, en referencia a la esmectita sin tratamiento, logrando remover 70 mg.g^{-1} con una concentración inicial de los colorantes en solución monosoluto de 5 mg L^{-1} .

Martinez Stagnaro et al., (2012) [44] estudiaron un sistema multicomponente conformado por una solución de cationes de Cd, Pb y Zn en contacto con una bentonita tratada térmicamente en un rango de temperaturas de 150°C a 750°C . Se alcanzaron valores de adsorción de los cationes de Zn, Cd y Pb de $0,11 \text{ mmol g}^{-1}$, $0,065 \text{ mmol g}^{-1}$ y $0,05 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente; manteniéndose, relativamente constantes, hasta una temperatura de tratamiento del mineral

adsorbente de 450°C. Además se encontró que el orden de adsorción de los potenciales contaminantes (Zn>Cd>Pb) se encuentra relacionada con el radio iónico de estas especies. Así también concluyeron que a temperaturas superiores a 450°C, la adsorción de los cationes disminuye drásticamente, debido al colapso de la estructura arcillosa, por la pérdida de los hidroxilos en ésta. En el caso de los colorantes orgánicos, las arcillas naturales son usualmente empleadas para la remoción de colorantes catiónicos, como por ejemplo el azul de metileno colorante catiónico, mostrando un grado de capacidad de intercambio catiónico, debido a las cargas negativas naturales del mineral, sin embargo, las modificaciones a nivel superficial, empleando surfactantes, pueden cambiar la carga superficial de las arcillas, de negativa a positiva, para así desarrollar una mayor afinidad por los tintes aniónicos [9].

3.5.3. Arcillas Activadas

Algunas arcillas en su estado natural contienen limitadas propiedades como adsorbente. Diversas publicaciones científicas reportan que se logra potenciar dichas propiedades mediante diferentes tratamientos fisicoquímicos tales como, pilarización, activación termoácida, homoionización, intercalación de surfactantes, entre otros, practicados con la finalidad de mejorar la capacidad de retención [45, 46, 47, 48].

Las arcillas presentan una mayor densidad de carga negativa con respecto a otros materiales como la silica [49]. Las arcillas son hidrofílicas debido a que los iones intercambiables se hidratan [50]. Por esta razón, las arcillas naturales son sorbentes ineficientes para remover contaminantes orgánicos no iónicos y no polares [51] y oxianiones en soluciones acuosas [52]. Esta característica limita la adsorción de compuestos orgánicos sobre las arcillas, debido a la carga negativa de la superficie. Sin embargo, últimamente se han realizado estudios acerca de la modificación de la superficie de la arcilla, mediante el intercambio iónico de surfactantes catiónicos, obteniendo de este modo una organoarcilla. La superficie de la organoarcilla está cargada positivamente y por lo tanto facilita la adsorción de compuestos orgánicos.

La activación termoácida ocasiona la disolución de impurezas y el reemplazo de los cationes intercambiables (Na^+ , Ca^{2+}) ubicados en los espacios interlaminares de la arcilla natural por hidronio. Durante la activación termoácida, se elimina también parte del Al^{3+} , Fe^{3+} , y Mg^{2+} de la estructura cristalina, dando lugar a una arcilla más porosa y electroquímicamente más activa [53, 54].

3.6. Arcillas en Argentina

En la República Argentina se extraen diversos minerales, alrededor de 25% a 30% de la producción minera total está representada por rocas de aplicación, y un 9-10% por minerales no metalíferos o industriales, dentro de las cuales se encuentran los minerales arcillosos. En la actualidad, Argentina es la segunda productora mundial de bentonita, debido a la pureza que presentan éstos materiales en el territorio argentino. De acuerdo con los datos estadísticos publicados por el INDEC en el año 2010, la extracción de minerales arcillosos alcanzó las 1, 221,874 toneladas, de las cuales 270,013 toneladas fueron exclusivamente bentonita, alcanzando un valor de producción a precio de productor por mineral en yacimiento de \$ 9, 392,369 [55].

Se encuentran arcillas en la producción de los yacimientos de las provincias de Buenos Aires, Córdoba, Chubut, Entre Ríos, Jujuy, La Rioja, Mendoza, Misiones, Neuquén, Salta, San Juan, San Luis, Santiago del Estero y Tucumán. Estos constituyen en algunos casos productos con marca o identificación propia, que se comercializan tanto en terrones como triturados o molidos. Su calidad permite usos variados, entre ellos: la fabricación de sanitarios, pisos y revestimientos, aisladores, refractarios, cerámica artística, esmaltes, gomas y plásticos. La demanda principal proviene de los materiales que derivan hacia la industria de la construcción, como es el caso de cerámica para revestimientos, pisos cerámicos esmaltados y porcelanato. Se destacan las plantas elaboradoras de cerámicos y porcelanatos que consumen minerales de origen nacional, entre ellas las ubicadas en la provincia de Neuquén. Dentro de la amplia gama de depósitos de arcillas plásticas existentes, los de origen sedimentario son los que constituyen el mayor volumen y sustentan el flujo de materia prima hacia las principales plantas instaladas en la Argentina [56].

3.7. Arcillas en el Perú

De acuerdo a la información consultada a la Dirección de Energía y Minas, el mercado de la arcilla se desarrolla en base de un gran potencial de estos recursos en el país, cuya explotación es una de las más voluminosas entre las materias primas no metálicas del Perú. Así, en el período 1995-2017 se extrajeron entre 5, 600,000 y 14, 000,000 toneladas anuales, y el 100% se utiliza en el mercado interno para la fabricación ladrillos, tejas, cemento y diversos productos cerámicos que intervienen directamente en la industria de la construcción. Este crecimiento está relacionado con la expansión urbana a lo largo y ancho del territorio peruano, es por ello que es un indicador muy preciso para medir el estado de su economía y desarrollo socioeconómico es el PBI de la construcción. Existe en el Perú un panorama favorable para la explotación de las arcillas debido a su relación con el subsector construcción, principal consumidor de estos recursos, y que en los últimos años ha demostrado ser el sector más dinámico de la economía peruana, tanto por el efecto multiplicador sobre el resto de la economía, como por su capacidad de generación de empleo en todo el país. Las arcillas de la costa tienen por lo general origen pluvial, mientras que en los Andes se forman por la alteración de rocas ricas en aluminio como pizarras, lutitas, volcánicos ácidos, etc. Las arcillas se encuentran en la producción de los yacimientos de los departamentos de Cajamarca (bancos de cuarcitas, areniscas y lutitas), Ica (areniscas gruesas, arcillas rojizas y conglomerado fino; hacia la parte superior está formado por conglomerados gruesos). En el departamento de Ayacucho (arcillas de color gris amarillento intercaladas con horizontes de lodolitas rojizas), Cuzco, (arenas, gravas y arcillas), Arequipa (depósitos de arcilla se encuentran en horizontes arcillo limosos que presentan diversas tonalidades entre gris oscuro a gris amarillento) [57].

4. COLORANTES

Los colorantes son moléculas generalmente orgánicos que tienen la capacidad de impartir color a fibras de diversos orígenes, ya sea textil, cuero,

papel, plástico e incluso alimentos. Las sustancias coloreadas son las que absorben luz en la región visible del espectro electromagnético (380-750nm) [58]. En el caso de los colorantes orgánicos a medida que aumenta la extensión del sistema conjugado, el tono de color se desplaza a verdes, azules y negros, que contienen principalmente dos grupos: el cromóforo, responsable del color, y el auxócromo, que se encarga de la fijación del compuesto en el material [59].

4.1. Los colorantes y el medio ambiente

Los colorantes y los pigmentos son los principales componentes dentro de la industria textil, de pinturas, plásticos, cuero, comida y minería. Y en una menor proporción a la industria farmacéutica, laboratorios, entre otros [60].

Todo este tipo de industrias son las causantes de generar efluentes con colorantes, los cuales elevan los niveles de contaminación poniendo en peligro la biodiversidad ya que impide la penetración de la luz que es esencial para la salud de los ecosistemas acuáticos [59].

Una de las principales fuentes de contaminación es la industria textil que descarga grandes volúmenes y variedad de tintes orgánicos. Durante el proceso de tinción de fibras se pierde el 10% a 25% de colorantes de los que un 2% a 20% son descargados al ambiente durante el teñido, como efluentes acuosos [61, 62, 63].

Muchos de los tintes presentes en los efluentes liberan subproductos tóxicos, cancerígenos o mutagénicos dañinos para todas las formas de vida; productos tales como: bencidina, naftaleno y otros compuestos aromáticos [64]. Sin un tratamiento adecuado estos colorantes pueden permanecer en el medio durante un largo periodo de tiempo, un ejemplo de ello es el tinte Reactive Blue 19, que posee una vida media aproximada de 46 años a pH 7 y a 25°C [65].

Los efluentes textiles presentan una concentración de colorantes típica de 10 a 200 mg/L, por lo tanto, son aguas teñidas ya que tan solo con 1 mg/L se manifiesta color en el agua [66].

4.2. Cristal violeta

El cristal violeta (crystal violet, CV), también conocido como violeta de genciana o de metilo es un colorante triarilmetano (Figura 1.4), el cual presenta cristales azules verdosos que funden a 137°C [60]. Es un colorante catiónico, ampliamente utilizado como tinte biológico (marcaje) o agente dermatológico. También es utilizado ampliamente en industrias como la textil (algodón, lana, cuero, seda), del papel, medicina veterinaria, aditivos, cosméticos y química analítica [67, 68].

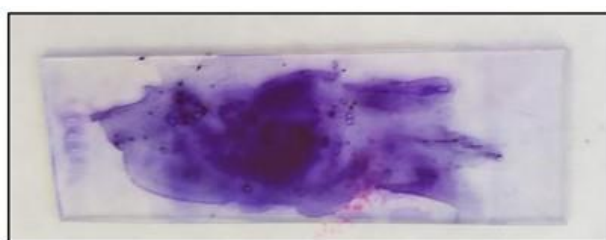


Figura 1.4. Colorante Cristal Violeta. **Fuente:** [67]

Su estructura (Figura 1.5) posee un grupo trifenilmetano, siendo nocivo por inhalación, ingestión o por contacto con la piel; también es conocido como un agente mutagénico, cancerígeno y veneno mitótico [67,69].

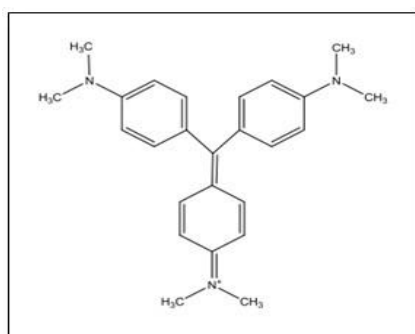


Figura 1.5.Estructura molecular del colorante Cristal Violeta. **Fuente:** [67]

La inhalación de CV produce irritación de las vías respiratorias, vómitos, diarrea, dolor, dolor de cabeza, mareos y, la exposición a largo plazo, puede

causar daños en la membrana mucosa y el tracto gastrointestinal [70, 71]. De aquí la importancia a poder tratar este tipo de colorante. En la siguiente tabla 1.7 se muestran las propiedades de este colorante.

Tabla 1.7. Propiedades del colorante CV.

Clase del colorante	Peso Molecular	Formula Molecular	λ_{max}, nm
Catiónico	407,98	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl	588
Básico			

Fuente: [70]

Debido a los problemas antes citados, es importante realizar el tratamiento adecuado en los vertidos industriales de manera de minimizar el impacto ambiental debido a las altas cargas de colorante. Por ejemplo, la adsorción, la biodegradación, la filtración, la oxidación con aire húmedo, y la oxidación fotocatalítica que han sido ampliamente estudiados para la degradación del colorante orgánico sin resultados totalmente exitosos [72, 73].

Consecuente con esto se deben buscar diversas técnicas que permitan hacer un tratamiento de efluentes de forma eficiente y amigable para el medio en el que todo ser vivo habita, es por esto que se plantea en esta tesis la forma de adsorción de este colorante a través de filtros de arcilla.

5. METALES

Los metales son componentes naturales de la corteza terrestre. Tienen un papel importante en los organismos al ser parte fundamental de sus funciones bioquímicas y fisiológicas [66, 74]. Algunos son oligoelementos imprescindibles para el mantenimiento de los sistemas bioquímicos de los seres vivos, como por ejemplo, el cobre, el manganeso o el zinc, que son esenciales en el metabolismo de los mamíferos [75, 76]. Pueden actuar también como potentes tóxicos, tanto para los seres humanos como para los ecosistemas, según cuáles sean sus vías de exposición, la dosis absorbida, la naturaleza química del metal, etc [77, 78].

Todos ellos, y siempre en función de los niveles a los cuales se detecten, pueden llegar a ser tóxicos, y algunos incluso cancerígenos [79, 80]. La mayoría de los metales de fuentes naturales suelen provenir de la corteza terrestre. Existen, sin embargo, otros procesos de origen antropogénico, como las actividades industriales, agrícolas, mineras y ganaderas, o el propio tráfico, que deben ser considerados también como fuentes de metales pesados [81, 82].

5.1. Metales pesados

El término de metal pesado refiere a cualquier elemento químico metálico que tenga una relativa alta densidad y sea tóxico o venenoso en concentraciones incluso muy bajas. Los ejemplos de metales pesados y metaloides, incluyen el mercurio (Hg), cadmio (Cd), arsénico (As), cromo (Cr), talio (Tl), y plomo (Pb), entre otros [83]. Los metales pesados son peligrosos porque tienden a bioacumularse en los organismos vivos. La bioacumulación significa un aumento en la concentración de un producto químico en un organismo vivo en un cierto plazo de tiempo, comparada a la concentración de dicho producto químico en el ambiente [84].

Como elementos traza, algunos metales pesados por ejemplo, cobre (Cu), selenio (Se), zinc (Zn) son esenciales para mantener un correcto metabolismo en los seres vivos y en particular en el cuerpo humano. Sin embargo, en concentraciones más altas pueden conducir al envenenamiento. El envenenamiento por metales pesados podría resultar, por ejemplo, de la contaminación del agua potable (tuberías de plomo), las altas concentraciones en el aire cerca de las fuentes de emisión o producto, vía la cadena alimenticia [85]. Los metales pesados pueden incorporarse a un sistema de abastecimiento de agua por medio de residuos industriales que son vertidos sin previos tratamientos, los que posteriormente se depositan en lagos, ríos y distintos sistemas acuíferos [86].

5.2. Toxicidad de metales pesados

a) Metaloide Arsénico

El arsénico está muy repartido en la biosfera: las rocas ígnea, su origen es muy discutida (erosión natural, lavado de los sedimentos. Los vertidos de aguas residuales o los depósitos de desechos industriales, pueden ser el origen de contaminantes arsenicales: tratamiento de ciertos minerales del arsénico. Debido a la acumulación del arsénico en el organismo, a su toxicidad en pequeñas dosis y a su eventual acción cancerígena, los contenidos límites son bastante severos. Las normas americanas indican 0,01 mg/l como concentración límite en el agua [87].

b) Cadmio

El cadmio en el agua puede provenir de descargas industriales y de desechos mineros. El cadmio se usa ampliamente en el recubrimiento de metales. Los efectos del envenenamiento agudo con cadmio en humanos son severos; entre ellos está la tensión arterial alta, daño en el riñón, destrucción del tejido testicular y destrucción de glóbulos rojos. Desde el punto de vista acuática, contenidos superiores a 2 mg/l pueden desencadenar fenómenos tóxicos entre ciertas especies de peces [88].

c) Zinc

Para la legislación peruana la concentración límite es de 1 mg/l. para la vida acuática, el zinc presenta una cierta toxicidad, en función de la mineralización del agua, la toxicidad en peces ejerce a partir de algunos miligramos por litro. Para el uso agrícola, el marchitamiento de las plantas puede ocurrir a partir de 5 mg/l.

d) Cobre

El cobre puede encontrarse en forma de trazas, es decir inferior a 1 mg/l en ciertas aguas naturales. Las normas americana y la reglamentación francesa indican como dosis limite la cantidad de 1 mg/l. las normas europeas precisan como concentraciones limite la dosis de 0.05 mg/l. [87]

e) Cromo

El Cromo elemental no se encuentra en la naturaleza, su mineral más importante por abundancia es la cromita, es de interés geoquímico el hecho de que se encuentre 0.47% de Cr_2O_3 en el basalto de la Luna, proporción que es de 3-20 veces mayor que el mismo espécimen terrestre. Las normas americanas desde el punto de vista acuático, los organismos inferiores (limite 0.05 mg/l de cromo total) son más sensibles que los peces (limite 1mg/l de cromo total) [87].

f) Hierro

El hierro desarrolla en el agua una turbidez rojiza poco atractiva para el consumidor. La toxicidad para la vida acuática es difícil de precisar, pues está en función del estado químico del metal y de la presencia del precipitado hidróxido de hierro, que tiende a depositarse en las branquias de los peces y colmatarlas. Las normas europeas han adoptado como concentración límite de 0.1 mg/l, la reglamentación francesa, el de 0.2 mg/l, y las normas americanas 0.3 mg/l [87].

g) Mercurio

Se encuentra como un componente traza en muchos minerales ejemplo las rocas continentales contienen como promedio alrededor de 80 partes por billón, o ligeramente menos de este elemento. Las concentraciones de mercurio encontradas en el agua se deben a que estas penetran en la roca por un tiempo prolongado, siendo en aguas neutras o alcalinas, favorece a la formación de dimetilmercurio, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, este compuesto volátil puede escapar a la atmosfera [88]. La intoxicación crónica por mercurio se presenta temblores, hipertrofia de

tiroides, taquicardia, gingivitis, cambios en la personalidad, eretismo, pérdida de memoria, depresión severa, delirios y alucinaciones. Los tres rasgos más usados para reconocer la enfermedad profesional en la industria son la excitabilidad, los temblores y la gingivitis [87].

5.3. Los metales pesados en aguas superficiales

En la actualidad se estima en más de un millón de sustancias diferentes las que son introducidas en las aguas naturales a través de los vertidos. Muchas de ellas no son consideradas tóxicas, si bien pueden alterar las características organolépticas del agua, perturbar severamente el ecosistema y/o ser directamente nocivas para el hombre [89]. Los problemas de contaminación de las aguas tienen su origen en la revolución Industrial hace aproximadamente unos 200 años y con un rápido aumento de la población mundial. La industrialización condujo a una urbanización muy localizada creando problemas en la calidad y en la cantidad del agua disponible para consumo [90].

Los metales pesados tienen un gran significado como indicadores de la calidad ecológica de todo flujo de agua debido a su toxicidad [90, 91].

Asimismo, los metales pesados tienen tendencia a formar asociaciones, con sustancias minerales (carbonatos, sulfatos, etc) y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante fenómenos de intercambio iónico, adsorción, quelación formación de combinaciones químicas, etc., por lo que se acumulan en el medio ambiente principalmente en los sedimentos de ríos, lagos y mares [89, 90, 92].

Las altas concentraciones de metales pesados en las aguas de corrientes fluviales asociados a sulfuros tales como el As, Cd, Cu, Pb y Zn pueden atribuirse a la minería y son causa del fuerte impacto en el medio ambiente [93]. En cambio, otros metales no sulfurosos como Cr, Ni y Hg posiblemente indican una contaminación antropogénica de metales pesados que están estrechamente asociados con las descargas industriales [90, 94].

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] ONU-Water (2008) *Status report on IWRM and water efficiency plans for CSD16*.
http://www.unwater.org/downloads/UNW_Status_Report_IWRM.pdf.
- [2] Parker C. Baigorrotegui C. & Estenssoro F. (2015). *Agua-Energía-Minería. Consumo sustentable y Gobernanza. En: Gobernanza ambiental en América Latina / de Castro, Fabio (et. al.). - 1ª ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires: CLACSO; ENGOV.*
- [3] Dabrowski, K. (2010). *Ascorbic Acid Aquatic Organisms: Status and Perspectives*. Boca Raton, FL; CRC Press.
- [4] Ruthven, D., (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley, New York.
- [5] Baban, A.; Yediler, A. & Ciliz, N.K. (2010). *Integrated water management and CP implementation for wool and textile blend processes*. *Clean*, Vol.38, No.1, pp. 84-90.
- [6] Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R. & Nigam, P. (2001) *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*. *Bioresource Technology*, vol.77, pp.247-255.
- [7] Soloman, P.A.; Basha C.A.; Ramamurthi, V.; Koteeswaran, K. & Balasubramanian, N. (2009). *Electrochemical degradation of Remazol Black B dye effluent*. *Clean*, Vol.37, N°11, pp 889-900.
- [8] Cooney, D.O. (1998). *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis Publishers, Washington, D.C. USA. 1998 Cooney, D.O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis Publishers, Washington, D.C. USA.
- [9] Dawood, S. & Sen, T.K. (2014). *Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents*. *Journal of Chemical and Process Engineering*, Vol 32, N°2.
- [10] Canadell, A.E.(2010). *Comparación de la adsorción del boro y perlas de alginato y alginato/alúmina. Proyecto final de Carrera. Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Catalunya. España. Pág. 58-59.*

- [11] Sheoran AS. & Sheoran V. (2006). *Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. Minerals Engineering* 19: 105–116.
<http://dx.doi:10.1016/j.mineng.2005.08.006>.
- [12] Ayala M.E.; Penuela Mesa, G. y Montoya, J. L. (2006). *Procesos de membranas para el tratamiento de agua residual industrial con altas cargas de colorante Amarillo ácido* 23. *Revista Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquía*, N°38; pp84-63.
- [13] Sun-Kou MR., Obregón-Valencia D., Pinedo-Flores A., Paredes-Doig AL. & Aylas-Orejón J. (2014). *Adsorción de metales pesados empleando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje. Rev. Soc. Quím. Perú.* 80 (4): 225-236.
- [14] Castellar G., Cardozo B., Suarez J. & Vega J. (2013). *Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. Prospect.* 11 (1): 66-75.
- [15] Rodríguez-Sarmiento, D. & Pinzón, JA. (2001). *Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites. Applied Clay Science.* 18: 173-181.
- [16] Andrade L., Covelo EF. & Vega FA. (2005). *Uso de arcillas especiales para la depuración de aguas residuales. Información Tecnológica.* 16 (1): 3-10.
- [17] Grzegorz J. & Grzegorz B. (2002). *Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals. Clays and Clay Minerals.* 50 (6): 771–783.
- [18] Gupta Suhas VK. (2009). *Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. J. Env. Manag.* 90: 2313-2342.
- [19] Bhattacharyya R. & Ray SK. (2015). *Removal of congo red and methyl violet from water using nano clay filled composite hydrogels of poly acrylic acid and polyethylene glycol. Chem. Eng. J.* 260: 269–283.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.030>
- [20] Marco-Brown J.L., Guz L., Olivelli M.S., Schampera B., Torres Sánchez R. M., Curutchet G., and Candal R. (2018). *New Insights on Crystal Violet Dye Adsorption on Montmorillonite: Kinetics and Surface Complexes Studies, Chemical Engineering Journal*, 333:495-504.

- [21] Leyva Ramos, R, M.A. Sánchez Castillo, M.V. Hernández Sánchez y R.M. Guerrero Coronado. (2001) *Rev. Int. Contam. Ambient*, 17(3), 129-136.
- [22] Do, D.D. (1998). *Adsorption Analyses: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press, Singapore. pp 13-17.
- [23] IUPAC (1997). *Compendium of chemical terminology: the gold book*. 2^o Edition Scientific Publications, Oxford.
- [24] Bansal. R.C; Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. United States of America.
- [25] Barrow, G. (1975). *Química Física, tercera edición*. España: Editorial Reverté.
- [26] Mattson, J.; Mark, H.; Malbin, M. (1969). "Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols". *Journal Colloid and Interface Science*, 31, 116-130.
- [27] Irwin, H. (1981). *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*. Ann Arbor Science, Michigan.
- [28] Fernandez, J.C., Ruiz, F., Galan, E. (1997) Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. *The Science of the Total Environment* 198, 181-200.
- [29] Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C., Ho. Y.,(2005) Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column, *J. Hazard. Mater*, B123, 135-144.
- [30] Valencia, J. S., Castellar, G. C.,(2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 66, 141-158.
- [31] Guggenheim, S. y Martin R.T. (1995). Report. Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clay and Clays Minerals*. 43, 2,pp 255-256.
- [32] Domínguez J.M e I. Schifter. (1992) *Las Arcillas: El Barro Noble*. Fondo de Cultura Económica, México, pp 13-34.
- [33] Brindley G. W., Brown G. (1980). *Crystal Structures of Minerals and their X-Ray Identification*. Mineralogical Society. Monograph No. 5. Mineralogical Society and The Royal Society.

- [34] Wang, C-C., L-C. Juang, C-K. Lee, T-C. Hsu, J-F. Lee y H-P. Chao. *J. Colloid Interf. Sci.*, (2004), 280, 27-35.
- [35] Besoain, E. (1985). *Mineralogía de arcillas de suelos*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura IICA. San José. Costa Rica.
- [36] Domínguez J.M e I. Schifter. *Las Arcillas: El Barro Noble*. Fondo de Cultura Económica, México, 1992. pp 13-34.
- [37] Bernal, I., H. Cabezas, C. Espitia, J. Mojica & J. Quintero. (2003). *Análisis próximo de arcillas para cerámica*. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 27 (105): 569-578. ISSN 0370-3908.
- [38] Gonzalez, I. (1990). *Arcillas comunes*. *Recursos Minerales de España*. Coord. J. García Guinea y J. Martínez Frias. *Textos Universitarios (C.S.I.C.)* 15. pp 96-112.
- [39] Doval M. García E., Luque del Villar J., Vivaldi L. y Rodas M. (1991). *Arcillas Industriales: Yacimientos y Aplicaciones*. *Yacimientos Minerales*. Editores: R. Lunar y R. Oyarzun. Editorial Centro de Estudios Ramon Areces, S. A. Madrid. pp 582-608.
- [40] Grim R.E. (1962). *Applied Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, New York, 422pp.
- [41] Rupert, J. P.; Granquist, W. T.; Pinnavaia, T. J. (1987). *Catalytic properties of clay minerals*. In: *Chemistry of Clay and Clay Minerals*. London: A. C. D. Newman, editor, *Mineralogical Society*. pp. 275-318.
- [42] Gil, A.; Gandía, L.; Vicente, M. A. (2000). *Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays*. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. 42: 145-212.
- [43] Tuesta E., Vivas M., Sun K., & Gutarra A. (2005). *Estudio de la adsorción de colorantes textiles sobre arcillas termoactivadas*. *Rev. Soc. Quim. Perú*. 71 (1); 26-36.
- [44] Martínez Stagnaro, S. Y.; Volzone, C. & Rueda, M. (2012). *Influence of Thermal Treatment on Bentonite Used as Adsorbent for Cd, Pb, Zn Retention from Mono-Solute and Poly-Solute Aqueous Solutions*. *Materials Research*, 15(4), pp 1-5.

- [45] Hu, Q. H.; Haghseresht, F. S.; Qiao, Z.; Xu, Z. P.; Wilson, M. A. & Max Lu., G. Q. Adsorption of Basic Red Dye on Bentonite Clay. *Proceedings of the 1^a Nanomaterials Conference*, pp 18-20.
- [46] Matthes, W.,F. T. Madsen y G. Kahr. (1999). Sorption of heavy-metal cations by Al and Zr-hidroxy-intercalated and pillared bentonite, *Clays and Clay Minerals*, 48, 617-629.
- [47] Grzergorz, J., (2002). Effect of acid alkali treatments on surface-charge properties of selected minerals, *Clays and Clay Minerals*: 50, 647-656.
- [48] Asci Y., Nurbas M. y Sag Acikel Y., (2007). Sorption of Cd (II) onto kaolin as a soil component and desorption af Cd (II) from kaolin using rhamnolipid biosurfactant, *Journal of Hazardous Materials*, 139 (1), 50-56.
- [49] Domínguez J.M e I. Schifter. (1992) *Las Arcillas: El Barro Noble*. Fondo de Cultura Económica, México, pp 13-34.
- [50] Cadena, F. J. (1989). *Environ. Eng.*, 115(4), 756-767.
- [51] Mortland, M.M., S. Shaobal y S.A. Boyd. (1986) *Clays & Clay Minerals*, 34, 581- 585.
- [52] Li, Z. y Bowman R. (2001). *Water Res.*, 35, 3771-3776.
- [53] Del Castillo H, Gila, Grange P (1997). *Catalysis Letters*; 43: 133-137.
- [54] Valenzuela F., De Souza P (2001). *Química Nova*; 24 (3): 345-353.
- [55] *Evaluación Estadística del último Censo Minero (2003-2004)*, publicado por el SEGEMAR y la Fundación EMPREMIN en el año 2005.
- [56] INDEC (Instituto Nacional de Estadística y Censos) y la Secretaria de Minería de la República de Argentina.
- [57] Ministerio de Energía y Minas _ Perú
https://www.gob.pe/institucion/minem/informes_publicaciones/112024-anuario-minero-2017
- [58] Day, R.A.; Underwood, A L. (1989). *Química Analítica Cuantitativa*. Editorial Prentice-Hall Hispanoamericana S.A.,ISBN 968-880-124-0. México.
- [59] Lazar, T. (2005). *Color Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Project MUSE, (3rd revised edition).
- [60] Sanchez, A. Vallet. (2013) *Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales* universidad complutense de Madrid facultad de ciencias químicas.

- [61] Baban, A.; Yediler, A. & Ciliz, N.K. (2010). *Integrated water management and CP implementation for wool and textile blend processes*. *Clean*, Vol.38, No.1, pp. 84-90.
- [62] Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R. & Nigam, P. (2001). *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*. *Bioresource Technology*, vol.77, pp.247-255.
- [63] Soloman, P.A.; Basha, C.A.; Ramamurthi, V.; Koteeswaran, K. & Balasubramanian, N. (2009). *Electrochemical degradation of Remazol Black B dye effluent*. *Clean*, Vol.37, No.11, pp.889-900.
- [64] Zaharia, C.; Suteu, D.; Muresan, A. (2009) Muresan, R. & Popescu, A. *Textile wastewater treatment by homogenous oxidation with hydrogen peroxide*. *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol.8, No.6, pp.1359-1369.
- [65] Hao, O. J.; Kim, H.; Chang, P. C. (2000). *Decolourization of wastewater*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 30, pp. 449-505.
- [66] Al-Khashman, O. A. *Atmospheric environment*. (2004), 38, 6803-6812.
- [67] Rai, P; Gautam, R., K., Banerjee, S., Rawat, V. y Chattopadhyaya, (2015) *Synthesis and characterization of a novel SnFe₂O₄ activated carbon magnetic nanocomposite and its effectiveness in the removal of crystal violet from aqueous solution*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 12//, vol. 3, no. 4, Part A, p. 2281-2291. 27.
- [68] Senthilkumaar, S. y Porkodi, K. (2005). *Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ suspensions*. *Journal of Colloid and Interface Science*. 8/1/. vol. 288, no. 1, p. 184-189.
- [69] Nezamzadeh, E., Alireza y Banan, Zohreh. (2012) *Sunlight assisted photodecolorization of crystal violet catalyzed by CdS nanoparticles embedded on zeolite*. *Desalination*. 1/4/, vol. 284, p. 157-166.
- [70] Singh, Kunwar P., Gupta, Shikha, Singh, Arun K. y Sinha, Sarita. (2011) *Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach*. *Journal of Hazardous Materials*. 2/28/, vol. 186, no. 2–3, p. 1462-1473.

- [71] Yin, Jingya, Cai, Jinjun, Yin, Cheng, Gao, Lingfei y Zhou, Jicheng (2016). *Degradation performance of crystal violet over CuO AC and CeO₂-CuO AC catalysts using microwave catalytic oxidation degradation method. Journal of Environmental Chemical Engineering.* 3/, 2. vol. 4, no. 1, p. 958-964.
- [72] Kebria, Mohammad Reza Shirzad, Jahanshahi, Mohsen y Rahimpour, Ahmad. (2015). *SiO₂ modified polyethyleneimine-based nanofiltration membranes for dye removal from aqueous and organic solutions. Desalination.* 7/1/.vol. 367, p. 255-264.
- [73] Vijayalakshmi, S. R. y Muthukumar, Karuppan. (2015). *Improved biodegradation of textile dye effluent by coculture. Ecotoxicology and Environmental Safety.* 4/, vol. 114, p. 23-30.
- [74] Tahri, M.; Benyaïch, F.; Bounakhla, M.; Bilal, E.; Gruffat, J. J.; Moutte, J.; García, D. *Environmental monitoring and assessment.* (2005), 102, 405-417.
- [75] Bengtsson, H.; Alvenas, G.; Nilsson, S. I.; Hultman, B.; Oborn, I. (2006) *Agric ecosyst environ.* 113, 120-138.
- [76] Miller, J. R.; Hudson-Edwards, K. A.; Lechler, P. J.; Preston, D.; Macklin, M. G. (2004). *Science of the total environment.* 320, 189-209.
- [77] Llobet, J. M.; Schuhmacher, M.; Domingo, J. L. (2000). *Toxicological and environmental chemistry,* 77, 119-129.
- [78] Rodrigues, M.; Formoso, M. (2005). *Environmental geochemistry and health,* 27, 397-408.
- [79] Boffetta, P.; Nyberg, F. Br (2003). *Med Bull,* 68, 71-94.
- [80] Domingo, J. L. J (1994). *Toxicol environ health.* 42, 123-141.
- [81] Chapman, P. M.; Wang, F.; Janssen, C. R.; Goulet, R.; Kamunde, C. (2003). *Human and ecological risk assessment.* 9, 641-697.
- [82] Ouyang, T. P.; Zhu, Z. Y.; Kuang, Y. Q.; Huang, N. S.; Tan, J. J.; Guo, G. Z.; Gu, L. S.; Sun, B. (2006). *Environmental geology.* 49, 733-742.
- [83] Lucho, C.A., Álvarez, M., Beltrán, R.I., Prieto, F. and Poggi, H. (2005) *A multivariate analysis of the accumulation and fractionation of major and trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, Mexico irrigated with raw wastewater. Environmental International.*
On Line: 0160 - 4120-D 2004 doi:10.1016/j.envint.2004.08.002.

- [84] Angelova V., Ivanova, R., Delibaltova, V. and Ivanov, K. (2004). Bio-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (flax, cotton and hemp). *Industrial Crops and Products*, 19: 197–205.
- [85] Kabata-Pendias, A. (2000). *Trace elements in soils and plants*. Third Edition. CRC Press, Inc. Boca Raton, USA. pp. 365, 413.
- [86] García, I. & Dorronsoro, C. (2005). *Contaminación por Metales Pesados. Tecnología de Suelos. Universidad de Granada. Departamento de Edafología y Química Agrícola.*
<http://edafologia.ugr.es>.
- [87] Rodier J., Bazin C, Broutin J.P., Chambon P., Champsaur H., Rodi L., (1996). *Análisis de agua, aguas naturales, aguas residuales, agua de mar*, 8º edición, Dunod, París.
- [88] Manaham, S. 2007. *Introducción a la Química Ambiental*. Ed por M. Duran. Reverté ediciones S.A. 725p
- [89] Forstner, U., Ahlf., W., Calmano W., (1993) *Sediment quality objectives and criteria development in Germany. Water Science Technology* 28(8-9), 307-316.
- [90] Dekov, V.M., Araujo, F., Van Grieken, R., Subramanian, V. (1998) *Chemical composition of sediments and suspended matter from the Cauvery and Brahmaputra rivers (India). The Science of the Total Environment* 212, 89-105.
- [91] Vink, R., Behrendt, H., Salomons, W. (1999) *Development of the heavy metal pollution trends in several European rivers: an analysis of point diffuse sources. Water Science Technology* 39(12), 215-223.
- [92] Wittmann, G. (1981) *Toxic Metals. En: Metal Pollution in the Aquatic Environment, Chapt B. Förstner, U., and Wittmann, G. (Eds). Springer-Verlag. Berlin, pp 3-70.*
- [93] Salomons, W. (1995) *Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. Journal Geochemical Exploration* 52, 5-23.
- [94] Nelson, C.H., Lamothe, P.J. (1993) *Heavy metals anomalies in the Tinto and Odiel river and estuary system, Spain. Estuaries* 16, 496-511.

CAPÍTULO II

**Remoción de Cristal Violeta mediante el
uso de filtros arcillosos**

REMOCIÓN DE CRISTAL VIOLETA MEDIANTE EL USO DE FILTROS ARCILLOSOS

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de colorantes en el agua se debe principalmente a las actividades industriales y en particular a las industrias textiles, de papel, de cuero y alimenticia [1]. Entre los diversos colorantes comercializados [2, 3], algunos de ellos poseen una alta resistencia a la biodegradación y permanecen mucho tiempo en el entorno por lo que se denominan recalcitrantes [4, 5]. La presencia de estos compuestos y sus subproductos en los cursos de agua son indeseables desde el punto de vista ecológico, pues impiden la penetración de la luz que es esencial para el funcionamiento de los ecosistemas acuáticos pudiendo llegar también a los sistemas de riego y ser perjudicial para el consumo humano [5].

Los colorantes como el triarilmetano se caracterizan por ser compuestos que muestran una carga neta positiva. En este trabajo de tesis se estudiaron los procesos de adsorción de Cristal Violeta (CV) por ser el colorante más representativo del grupo y además, resulta útil como modelo para representar a los colorantes catiónicos esto por su gran utilidad en diferentes campos como: tinte biológico, Industrias textiles, medicina humana y veterinaria, química analítica, cosméticos, entre otras [6, 7].

Entre las metodologías de remoción de colorantes presentes en los vertidos acuosos se destacan la ósmosis inversa, oxidación con ozono, adsorción, los tratamientos electroquímicos, entre otros [8]. Entre los tratamientos utilizados en las aguas residuales de fábricas textiles de algodón se encuentran la fotodegradación, donde se utiliza radiación UV en presencia de H_2O_2 [9], y la electrocoagulación que consiste en la aplicación de electrodos de óxido de titanio [10]. También se utilizan procesos de adsorción mediante el uso de distinto tipo de adsorbentes. Entre ellos, el uso de materiales de origen geológico, como son las arcillas, presentan la ventaja de la simplicidad de implementación junto con la disminución de los costos de tratamiento al tratarse de un material abundante y fácilmente disponible en nuestro país. La montmorillonita (MMT) es una arcilla

que pertenece al grupo de las esmectitas y ha sido estudiada como adsorbente de tintes sintéticos mediante el mecanismo de intercambio iónico [3, 11, 12]. Esta arcilla tiene una estructura en capas de aluminio-silicato, con una carga negativa generada por sustituciones isomórficas. La carga negativa se compensa con cationes inorgánicos (típicamente de Na^+ o Ca^{2+}) que se ubican en la intercapa. Estos cationes, pueden ser intercambiados por otros logrando así materiales de distintas propiedades en función de la naturaleza de las modificaciones [13].

La adsorción de CV mediante el uso de MMT fue estudiada anteriormente por otros autores [14, 15, 16] que realizaron los primeros estudios para explorar las posibilidades de adsorción de CV en MMT. Estudios recientes comentan la importancia de la adsorción de moléculas orgánicas (CV) en la superficie y/o en el espacio interlaminar, la modificación de la humectabilidad del sistema y su interacción con otros contaminantes [9, 14, 23]. Otros autores [18, 19] han investigado la adsorción de CV en arcillas naturales y activadas por Al, llegando a la conclusión que un aumento/disminución en la capacidad de adsorción de la arcilla activada/base se puede atribuir a un aumento/disminución de las cargas permanentes en la superficie basal. Además, las arcillas calcinadas presentaron mayor capacidad de adsorción de CV que las sin calcinar, atribuyendo esta diferencia a una apertura de capas y generación de los espacios entre las partículas [20]. Estas investigaciones pueden conducir a nuevas aplicaciones tecnológicas, por ejemplo, como adsorbentes para contaminantes orgánicos hidrofóbicos [13, 17] o como precursores para sintetizar nanomateriales de carbono tipo grafeno [21, 22].

La mayoría de los trabajos realizados sobre la adsorción de CV fueron llevados a cabo en sistemas batch de donde puede extraerse valiosa información acerca de la capacidad máxima de adsorción de los soportes estudiados, así como también las condiciones experimentales donde se obtiene la mayor eficiencia del proceso [16, 14, 17]. Sin embargo, los estudios de flujo continuo son escasos en la literatura. Estos se vuelven indispensables para evaluar la performance de un soporte en un procedimiento de remediación de un proceso continuo (donde la concentración del colorante en las partículas no llega a ser la concentración de equilibrio).

En este capítulo se presentan los resultados acerca del estudio en flujo continuo de la adsorción de CV sobre un filtro de mineral arcilloso donde se varían las condiciones experimentales de: Concentración de alimentación (C_0), Flujo volumétrico (Q_v) y Altura del lecho (Z). Los resultados obtenidos en cada caso fueron contrastados con los modelos cinéticos de Adams-Bohart y de Thomas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Lugar de trabajo

La investigación se realizó en los laboratorios del Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua (CETA) de la Facultad de Ciencias Veterinarias (Universidad de Buenos Aires) y en el Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA), CONICET de la Universidad de San Martín.

2.2. Adsorbato

El colorante Cristal Violeta (CV), grado analítico, cuya fórmula molecular es $C_{25}H_{30}N_3Cl$ fue suministrado por Biopack, Argentina. Se preparó una solución stock mediante la disolución de 1000 mg de CV en agua destilada hasta un volumen final de 1L. Las soluciones de trabajo se obtuvieron por dilución de la solución stock a las concentraciones de 10 y 50 mg L^{-1} para la experimentación.

2.3. Adsorbente

El mineral arcilloso utilizado fue una montmorillonita (MMT) proveniente de la Provincia de Río Negro. La mineralogía del mineral fue determinada previamente [25]. Consiste básicamente en una montmorillonita rica en sodio (>99%) con una pequeña cantidad de cuarzo y feldspatos siendo su fórmula estructural: $[(Si_{3,89}Al_{0,11})(Al_{1,43}Fe^{3+}_{0,28}Mg_{0,30})O_{10}(OH)_2] M^{+}_{0,41}$. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó mediante el método de Cu-trietilentetraamina, siendo de 0,825 mol/g arcilla y su punto isoeléctrico $IEP_{pH} = 2,7$ [25].

2.4. Preparación de los filtros

A partir de MMT se prepararon los filtros donde se llevaron a cabo los procesos de adsorción. Para ello se utilizaron moldes de material sintético (esponjas) de 4 cm de largo y 2,5 cm de diámetro que fueron embebidos en una suspensión de MMT y agua (3g/35ml respectivamente). Posteriormente el material fue secado a 60 °C durante 24 hs en una estufa. Una vez secos, los moldes fueron calcinados en mufla a 650 °C por 9 hs donde se comprobó la completa combustión del material sintético (ver Figura 2.1).

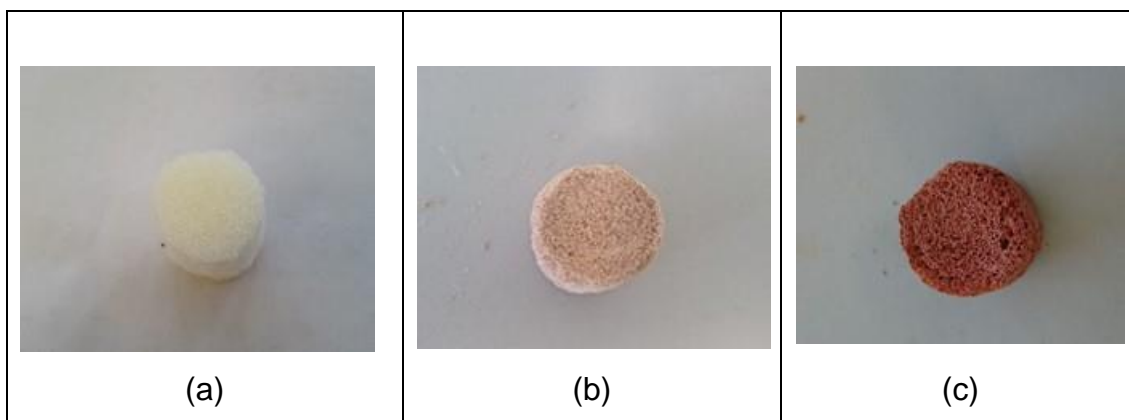


Figura 2.1. a) Molde de filtro (material sintético), b) MMT+Material sintético c) MMT+Material sintético+calcinada (Calc).

2.5. Caracterización de los materiales

La montmorillonita (MMT) que se utilizó para preparar los filtros y una porción de los filtros (muestra denominada: MMT+Material sintético+Calc) fueron caracterizados mediante:

- DRX para determinar el espaciado interlamina del mineral arcilloso antes y después del tratamiento térmico.
- Isotermas de adsorción y desorción de N₂ para determinar superficie específica, tamaño y volumen de poros.

a) Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X de los sólidos se obtuvieron utilizando un equipo Philips 3020 con Cu K α , 30 mA y 40 kV entre 3 y 18° (2 θ) sobre muestras orientadas, previamente secadas a 60°C y mantenidas a humedad relativa (HR) de 0,47. La orientación de la muestra se realizó colocando algunas gotas de una suspensión del sólido sobre un portamuestra y dejando secar en un ambiente de humedad relativa controlada. De este modo, las láminas del mineral tienden por gravedad a orientarse en la gota mientras ésta se va secando.

b) Caracterización textural por adsorción/desorción de N₂

El área superficial y porosidad de las arcillas se determinó analizando las isotermas de adsorción y desorción de N₂ a 77 K, obtenidas utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas por calentamiento a 80° C en vacío por 12 hs. El área superficial se calculó usando el método BET [26]. La porosidad total fue calculada usando el método de Gurvitch a partir de los datos de la isoterma de adsorción a una presión relativa de 0,95 [28].

3. ESTUDIO DINÁMICO EN COLUMNA

El arreglo experimental del estudio dinámico consistió en un recipiente de almacenamiento que contenía una solución de CV que alimentaba a una columna de vidrio de 2,5 cm de diámetro interno, empacada con el filtro de arcilla. Los flujos volumétricos se regularon mediante el uso de una bomba peristáltica. Para garantizar flujo constante, se mantuvo constante el nivel de líquido por encima del filtro (ver Figura 2.2). Los ensayos se realizaron por duplicado. En este trabajo se utilizaron las siguientes condiciones experimentales que se encontraron condicionadas a los materiales de laboratorio:

- a) Concentración de CV de 10 y 50 mg L⁻¹
- b) Altura del material filtrante 3 y 6 cm
- c) Efluente volumétrico de 33 y 133 mL min⁻¹

Se tomaron muestras del fluido a la salida del filtro de arcilla a intervalos regulares de tiempo con el propósito de determinar el contenido del colorante CV.

Para la cuantificación del colorante en la solución se empleó un espectrofotómetro UV-Visible Portátil Hach DR1900. La cuantificación se realizó utilizando una calibración externa a la longitud de onda $\lambda = 590 \text{ nm}$.

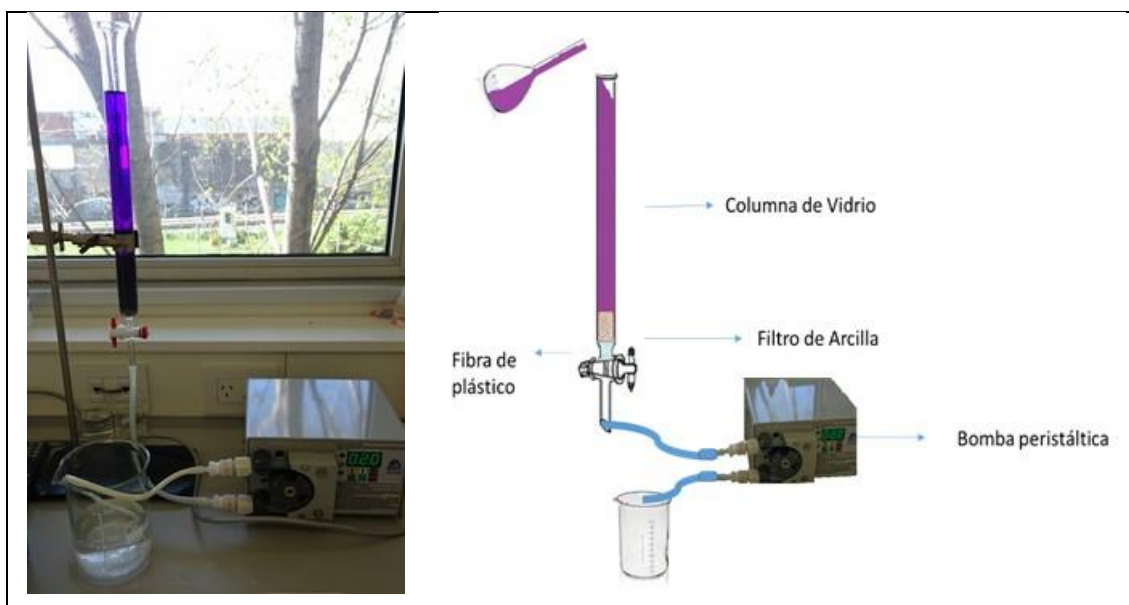


Figura 2.2. Arreglo Experimental del Estudio Dinámico

3.1. Capacidad de adsorción en la columna

En la figura 2.2 se muestra el esquema de una columna empacada con un material adsorbente (filtro de arcilla) en contacto con un líquido que contiene un soluto (adsorbato) de concentración C_0 . Inicialmente la parte superior del adsorbente remueve rápidamente el soluto, así que el fluido que sale de la columna está prácticamente libre de adsorbato. Como el volumen de líquido que atraviesa la columna aumenta, la zona de transferencia de masa (MTZ) comienza a desplazarse y la concentración del adsorbato a la salida aumenta con el tiempo.

Se denomina punto de ruptura (q_b) al valor máximo en la concentración del adsorbato que se puede permitir a la salida de la columna, y al tiempo empleado para alcanzar esta concentración específica se le llama tiempo de ruptura (t_b) para cada una de las condiciones de operación de la columna. La curva que resulta de graficar la relación C/C_0 en función del tiempo se conoce como curva de ruptura. En este estudio el criterio de tiempo de ruptura se adoptó como el lapso que transcurre cuando la concentración del adsorbato llegue al 10% de la concentración inicial. Cuando la zona de transferencia de masa sale de la columna, el lecho está completamente saturado y la concentración a la salida es la misma que la de la entrada [29,30]. La cantidad de colorante adsorbido por gramo de arcilla en el punto de ruptura, q_b (mg g^{-1}) se obtuvo a partir de la siguiente ecuación:

$$1) \quad q_b = \frac{Q_v t_{10\%} C_0}{1000m}$$

Donde:

- $t_{10\%}$: Tiempo de ruptura (min) obtenido cuando la concentración del colorante a la salida de la columna es el 10% de la concentración inicial o de entrada
- C_0 : Concentración inicial o de entrada a la columna (mg L^{-1})
- Q_v : Flujo volumétrico (mL min^{-1})
- M : Masa de adsorbente (g)
- 1000** : Factor de conversión

3.2. Modelamiento de las curvas de ruptura

Los datos experimentales obtenidos de este estudio se cotejaron con dos modelos matemáticos que permiten predecir el tiempo de ruptura de la columna (relación entre las concentraciones correspondientes al fluido a la salida de la columna y a la alimentación, en función del tiempo).

3.2.1. Modelo de Adams-Bohart

El modelamiento de Adams-Bohart describe la parte inicial de las curvas de ruptura, se usa para la estimación de algunos parámetros como la concentración de saturación (N_0) y la constante cinética (k_{AB}) [31]. El modelo se basa en que el equilibrio no es instantáneo por lo tanto, la velocidad de adsorción es proporcional a la capacidad residual del adsorbente y la concentración del adsorbato [32]. La expresión matemática linealizada se presenta en la Ecuación 2:

$$2) \quad \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{AB}C_0t - k_{AB}N_0\frac{Z}{F}$$

Donde:

- k_{AB} : Constante cinética del modelo ($L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$),
- F : Velocidad lineal que se calcula dividiendo el flujo de entrada por el área transversal de la columna (cm min^{-1})
- Z : Altura del lecho en la columna (cm)
- N_0 : Capacidad de adsorción por unidad de volumen de lecho (mg L^{-1})
- C_0 : Concentración inicial de CV (mg L^{-1})
- C : Concentración de CV al tiempo t (mg L^{-1})

Los parámetros del modelo se determinan a partir de la gráfica de $\ln(C/C_0)$ vs t , de la ordenada al origen y la pendiente de la curva (Ver Figura 2.8).

3.2.2. Modelo de Thomas

Es un método ampliamente usado en la representación y análisis de los datos obtenidos a partir de ensayos en columnas. Este modelo es adecuado cuando el proceso de adsorción no se encuentra limitado por aspectos difusionales. Por tanto, supone que la adsorción sigue la isoterma de Langmuir y una reacción cinética reversible de segundo orden. Se utiliza para conocer la capacidad

máxima de adsorción del material adsorbente y la constante cinética del proceso [33].

La expresión lineal del modelamiento de Thomas para la adsorción en columnas se representa a través de la ecuación 3.

$$3) \quad \ln \left(\frac{C}{C_0} - 1 \right) = \frac{k_{Th} q_0 W}{Q} - k_{Th} C_0 t$$

Donde:

- k_{Th} : Constante de Thomas ($L \text{ min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$)
- q_0 : Cantidad de CV por gramo de adsorbente (mg g^{-1});
- W : Cantidad de adsorbente en la columna (g)
- C_0 : Concentración inicial de CV (mg L^{-1})
- C : Concentración de CV al tiempo t (mg L^{-1})
- Q : Flujo de entrada (mL min^{-1})

El coeficiente cinético k_{Th} y la capacidad de adsorción de la columna, q_0 , pueden ser determinados a partir de la gráfica de $\ln (C/C_0 - 1)$ vs t , a una velocidad de entrada dada, mediante una regresión lineal (Ver Figura 2.9).

3.3. Análisis estadístico

Los análisis de regresión lineal fueron realizados con el programa SigmaPlot® para determinar los parámetros característicos de los modelos de Adam-Bohart y Thomas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de los materiales

Los difractogramas de Difracción de Rayos X (DRX) obtenidos para todos los materiales se muestran en la figura 2.3. Se presentan sólo difractogramas medidos entre 3 y 18° (2θ), que es donde se encuentra la información que conduce a determinar posibles cambios en el espacio interlamilar del material.

La presencia y posición del pico reflexión d(001) a valores de $^{\circ}(2\theta)$ entre 0 y 10 permite determinar el espaciado interlaminar de estas estructuras.

Tal como se observa en la figura, el material de partida MMT tiene un espaciado interlaminar (1,28 nm). Con el tratamiento térmico durante la preparación de los filtros se produce un corrimiento del valor de $^{\circ}(2\theta)$ a un valor más grande indicando una disminución en el espaciado interlaminar de la muestra MMT+ Material sintético+Calc (1,17nm) respecto a montmorillonita (MMT). El aumento en el valor de $^{\circ}(2\theta)$ se asocia a un colapso total o parcial de la intercapa de la montmorillonita debido al tratamiento térmico tal como ha sido reportado en la bibliografía [34]. Durante la calcinación, la destrucción de la disposición de las capas ocurre debido a la deshidratación/deshidroxilación y también la reorganización provoca apertura de las capas y la generación de espacios [35, 36].

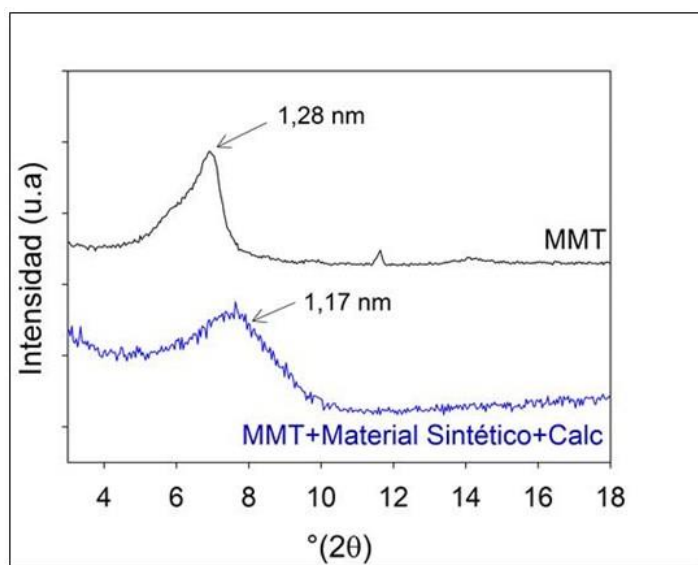


Figura 2.3. Difractograma de DRX obtenido para MMT y MMT+ Material sintético+Calc.

Se obtuvieron las isotermas de adsorción y desorción de N_2 de los sólidos MMT y MMT+Material sintético+Calc., con la finalidad de determinar las características texturales de los materiales. La Figura 2.4 presenta las isotermas de adsorción y desorción de MMT y MMT+Material sintético+Calc. Las isotermas de los materiales pertenecen al Tipo IIb, con un bucle de histéresis de tipo H3;

además se observa que a valores altos de P/P_0 no existe plateau. Este tipo de isothermas son características de materiales que poseen mesoporos, los cuales son responsables de la histéresis observada, y que poseen también macroporos, responsables de la ausencia de un plateau a valores altos de P/P_0 . Este tipo de isothermas se presentan en materiales formados por aglomeración de láminas, típico de este tipo de arcillas [23].

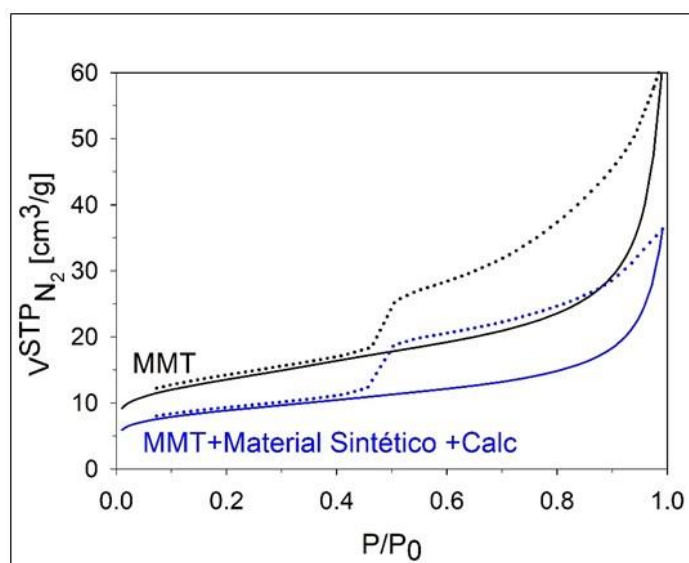


Figura 2.4. Isothermas de adsorción (—) y desorción (.....) de N_2 sobre MMT y MMT+Material Sintético+Calc.

La Tabla 2.1 muestra las características texturales de los materiales obtenidas a partir del análisis de las isothermas de adsorción y desorción de N_2 . La superficie específica (S_{BET}) fue obtenida utilizando el método BET [26], el volumen total de poro (V_{TP}) fue calculado utilizando el método de Gurvitch a una presión relativa (P/P_0) de 0,95 [28], y el diámetro de poro promedio (W_P) fue calculado como $W_P = 2 \cdot V_{TP}/S_{BET}$.

Tabla 2.1. Propiedades texturales de MMT y MMT+Material Sintético+Calc.

Sólido	S_{BET} (m^2g^{-1}) ^a	V_{TP} (cm^3g^{-1}) ^b	W_P (nm) ^c
MMT	48±3	0,058	2,4
MMT+esponja+Calc	32±1	0,036	2,3

^aSuperficie específica (S_{BET}) calculada utilizando el método de BET.

^bVolumen total de poros (V_{TP}) calculado usando el método de Gurvitch.

^cDiámetro de poro promedio (W_P) calculado como $W_P = 2 \cdot V_{TP}/S_{BET}$.

Se observa que la modificación de MMT mediante el proceso de calcinado produjo una leve reducción de la superficie específica y del volumen total de poros. Sin embargo, el valor del diámetro de poro no se vio modificado estos resultados se ven corroborados por [37] donde indica que al aumentar la temperatura, los granos comienzan a derretirse y el líquido producido llena el espacio entre las partículas. Esta acción disminuye el volumen de los poros de la arcilla calcinada. La calcinación disminuye la cantidad de grupos hidroxilo que puede afectar la adsorción de colorantes.

Según *Monash, P. y Pugazhenth, G.* [20] durante la transformación térmica de las arcillas se produce un reordenamiento de las estructuras existentes que comúnmente ocurre con preferencia a la desintegración completa seguido de la aparición de una nueva fase. Una serie de reacciones y transformaciones de fase lleva a la formación de nuevas fases y la desaparición de otras.

4.2. Estudio dinámico de la columna

Para este estudio se consideró que la columna empacada con arcilla está agotada cuando la concentración del efluente alcanza un 10% del valor de la concentración inicial, es decir $C/C_0=0,1$. La capacidad de adsorción del colorante CV de la columna expresada en $mg\ g^{-1}$ removido por gramo de adsorbente se calculó empleando la ecuación 1.

4.2.1. Efecto de la concentración Inicial de colorante CV

El efecto de la concentración inicial en el funcionamiento de la columna se evaluó a las concentraciones de 10 y 50 $mg\ L^{-1}$. Para poder analizar este

parámetro, la altura del lecho y una velocidad de flujo se mantuvieron en 3,5 cm y 33,3 mL min⁻¹, respectivamente. Las curvas de ruptura obtenidas variando la concentración inicial se presentan en la figura 2.5.

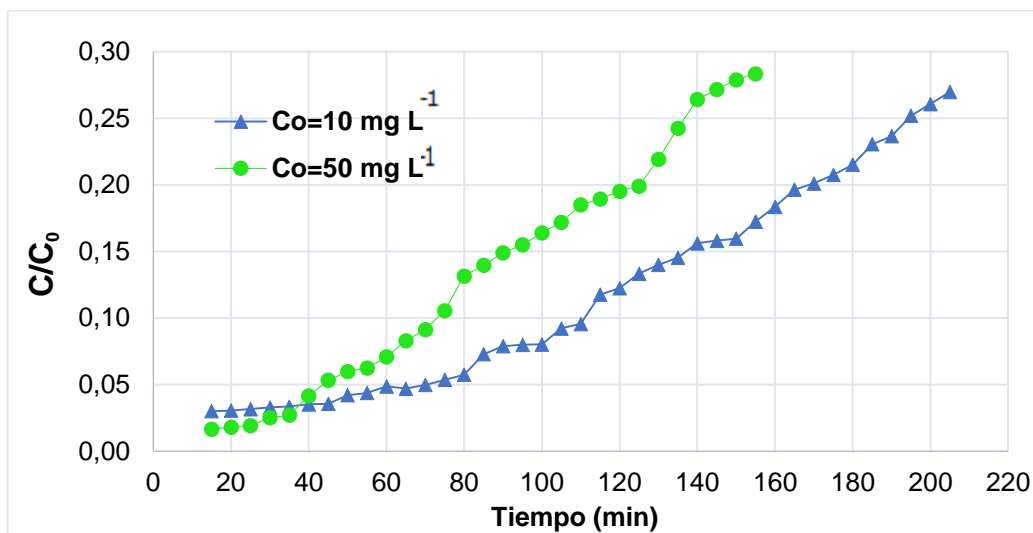


Figura 2.5. Curvas de ruptura para la adsorción de CV en una columna empacada de arcilla $Z=3,5$ cm, $Q_v=33,3$ mL min⁻¹ a las concentraciones iniciales de 10 y 50 mg L⁻¹.

Como se observa en la figura 2.5, a una concentración el tiempo requerido para alcanzar la saturación es mayor. En particular, el tiempo de ruptura (75 min) se alcanzó más rápidamente con la solución 50 mg L⁻¹ mientras que en la solución más diluida se alcanzó a 115 minutos, aproximadamente. Estos resultados se explican considerando que la fuerza impulsora para la adsorción es la diferencia de concentración entre el soluto en el adsorbente y el soluto en la disolución, un gradiente de concentración bajo causa un transporte lento debido a una disminución del coeficiente de difusión, por lo tanto se emplea un tiempo mayor para saturar los sitios activos de adsorbente [29]. Este comportamiento se explica considerando que a mayor concentración de entrada, mayor es el número de las moléculas de colorante que pueden ser adsorbidas. Con estos resultados podemos afirmar que el aumento de concentración inicial ocasiona un incremento en la fuerza motriz del proceso de adsorción, lo cual explicaría el valor más alto de la capacidad de adsorción calculado a partir de la ecuación 1 (ver tabla 2.2). Este comportamiento está de acuerdo con los resultados obtenidos por *Marco-Brown* y colaboradores [23]. En dicho estudio se

indica que los diferentes mecanismos que controlan la cinética de adsorción pueden estar relacionados con los cambios en la distribución de CV en la superficie MMT y el espacio entre capas. A bajas concentraciones de CV, las moléculas de CV entran en el espacio interlamilar de MMT con una disposición plana, siendo adsorbidos además y en simultáneo en la superficie externa de MMT, a través de la formación de complejos de esfera externa a través de interacciones electrostáticas entre los sitios de MMT (negativos) y el grupo amino cuaternario de CV.

4.2.2. Efecto de la altura del lecho

La figura 2.6 muestra las curvas de ruptura para la adsorción de CV obtenidas por diferentes alturas de lecho de 3,6 y 6,5 cm (que se corresponden con 3,86 y 5,89 g de adsorbente, respectivamente), manteniendo el flujo volumétrico y la concentración inicial de colorante constante.

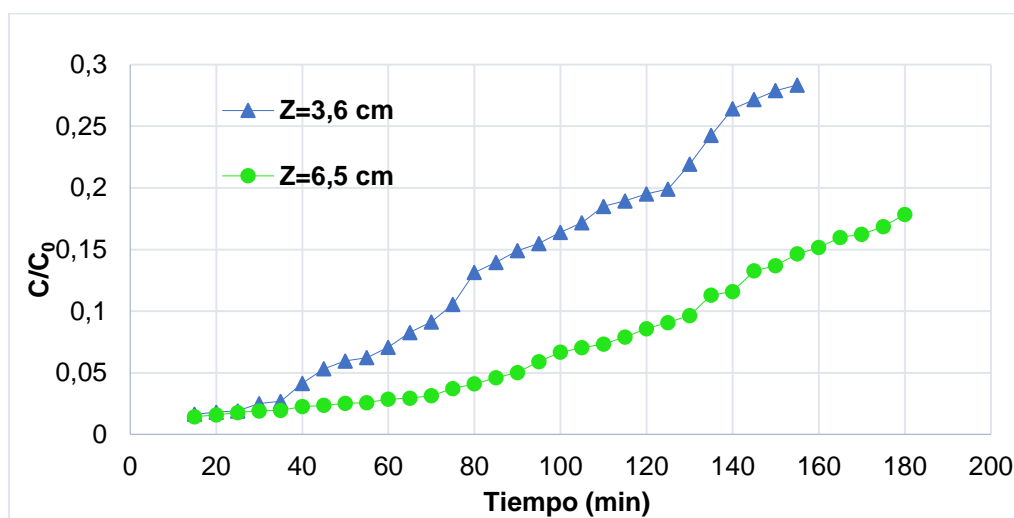


Figura 2.6. Curvas de ruptura para la adsorción de CV en una columna empacada de arcilla MMT a: $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $Q_v=33,3 \text{ mL min}^{-1}$ a diferentes alturas de la columna 3,6 y 6,5 cm.

Como se puede observar en la figura 2.6, bajo estas condiciones operativas se encontró que el tiempo de ruptura aumentó de 75 a 130 minutos cuando la altura del lecho aumenta. Esto se debe a que a mayor tamaño de lecho, se tiene

un mayor número de sitios disponibles para la adsorción de colorante, de tal forma que una mayor cantidad de colorante será retenido y a eso se debe la diferencia del tiempo ruptura en ambos casos [29]. Esto permite un mejor aprovechamiento de la zona de transferencia de masa, retardando el tiempo de saturación de la columna y posibilitando de esta forma, el tratamiento de mayores volúmenes de solución.

Por otro lado, cuando la altura del lecho se reduce predominaría el fenómeno de dispersión axial en la transferencia de masa, por lo tanto, los cationes de CV no tienen suficiente tiempo para difundirse en la MMT.

4.2.3. Efecto del flujo Volumétrico

El caudal volumétrico es un parámetro muy importante en el diseño de las columnas de adsorción. Las curvas de ruptura obtenidas para ensayos donde se varía el caudal volumétrico entre 33,3 y 133,3 mL min⁻¹ manteniendo la concentración inicial de CV (10 mgL⁻¹) y la masa del soporte constante (3,4 cm), se presentan a continuación en la Figura 2.7:

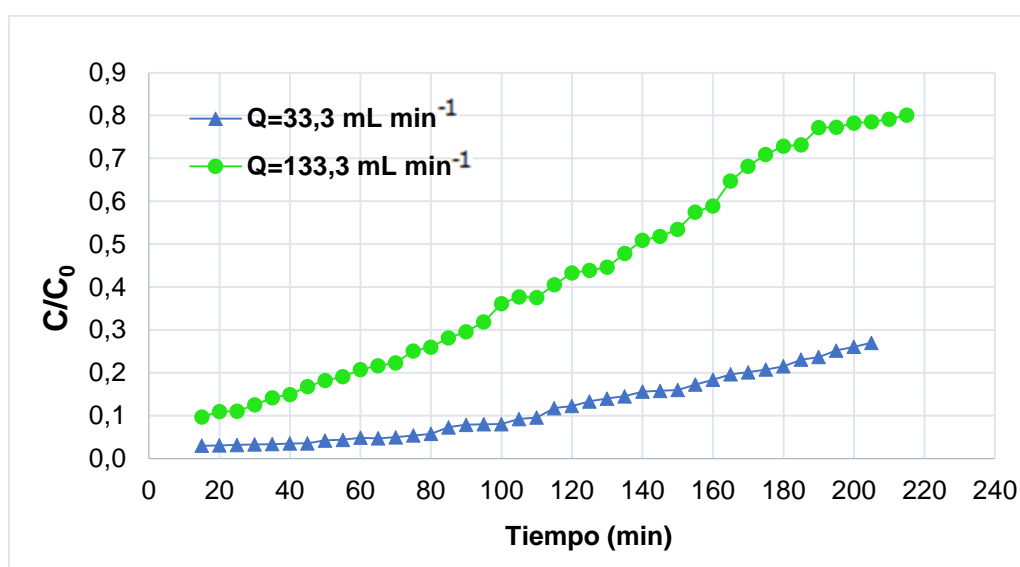


Figura 2.7. Curvas de ruptura para la adsorción de colorante CV en una columna de arcilla MMT a $C_0=10 \text{ mgL}^{-1}$, $Z= 3,5$ a diferentes flujos volumétrico de 33,3 y 133,3 mL min⁻¹

Como resultado se observó que a una tasa de flujo más alta ($133,3 \text{ mL min}^{-1}$) el tiempo que se requiere para alcanzar el punto de ruptura, es alrededor de 5 veces menor. Este comportamiento está bien documentado en la literatura, y puede explicarse como un aumento en el movimiento de la zona de transferencia de masa [43]. Por otro lado, se observa una disminución en la capacidad de adsorción del sistema con el aumento del flujo volumétrico. Esto se debe a que a medida que aumenta el caudal, disminuye el tiempo de residencia del soluto dentro de la columna de manera que las moléculas de CV abandonan el lecho antes de ser adsorbidas. Estos resultados son similares a los encontrados para los estudios de adsorción colorante B39 sobre carbón activado granular [42].

4.2.4. Capacidad de adsorción en columna a las distintas condiciones operativas

Los cálculos realizados a diferentes condiciones de operación como la altura del lecho, el flujo volumétrico y la concentración de alimentación, se muestra en la Tabla 2.2. A continuación se presentarán los resultados hallados en las distintas condiciones experimentales, en forma resumida para facilitar su interpretación.

Tabla 2.2. Resumen de las condiciones operativas de los ensayos de adsorción de CV en columnas.

Concentración Inicial (mg L^{-1})	Tiempo de ruptura (min)	Flujo Volumétrico (mL min^{-1})	Altura del Lecho (cm)	Masa de Lecho (g)	Capacidad de adsorción (mg g^{-1})
10	115	33,3	3,4	3,65	10,506
10	20	133,3	3,4	3,51	7,606
50	75	33,3	3,6	3,86	32,393
50	130	33,3	6,5	5,89	36,780

Como puede verse, a mayor concentración inicial de colorante, se obtiene la mayor capacidad de adsorción por parte del material empacado, manteniendo

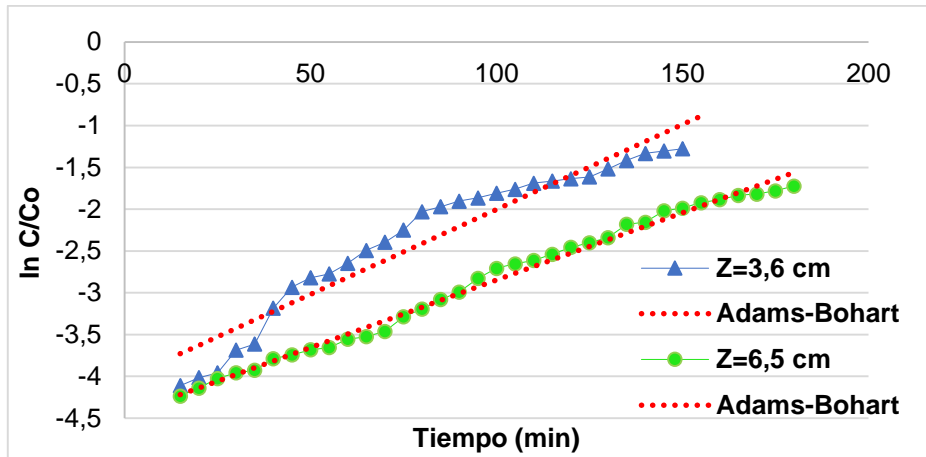
constantes los otros parámetros operativos. Si se compara la performance de la columna a distintas alturas de lecho (masa del material adsorbente), se observa, como es de esperar, que a mayor altura de lecho se obtiene una mayor capacidad de adsorción y tiempo de ruptura ($36,7 \text{ mg g}^{-1}$ y 130 min , respectivamente). Sin embargo, una capacidad de adsorción similar ($32,3 \text{ mg g}^{-1}$) se obtiene con menor gasto de adsorbente (masa de $3,8 \text{ g}$) con el tiempo de ruptura menor (75 min), por lo que el incremento de la altura del lecho no estaría justificado en este caso. También se puede observar que en las condiciones de un flujo volumétrico menor ($33,3 \text{ mL min}^{-1}$), concentración de la solución de entrada de 10 mg L^{-1} y una altura de lecho de $3,4 \text{ cm}$, se obtuvo una mayor capacidad de adsorción ($10,5 \text{ mg g}^{-1}$) en comparación la performance contenida en las mismas condiciones pero con un flujo volumétrico mayor ($133,3 \text{ mL min}^{-1}$) donde la capacidad de adsorción del adsorbente fue menor ($7,6 \text{ mg g}^{-1}$). Esto es debido al tiempo de contacto insuficiente entre el adsorbato y adsorbente en la columna y menos difusión de soluto en los poros del adsorbente [29]. Por último, manteniendo la masa del lecho constante, se observa que un aumento del flujo volumétrico disminuye casi 5 veces el tiempo de ruptura logrando una remoción 15% menor. Además, manteniendo la altura del lecho y el caudal de la solución, puede verse que un aumento de 5 veces en la concentración en el flujo de entrada permite triplicar la masa de colorante adsorbido en un tiempo 15% menor.

4.2.5. Aplicación de los modelos

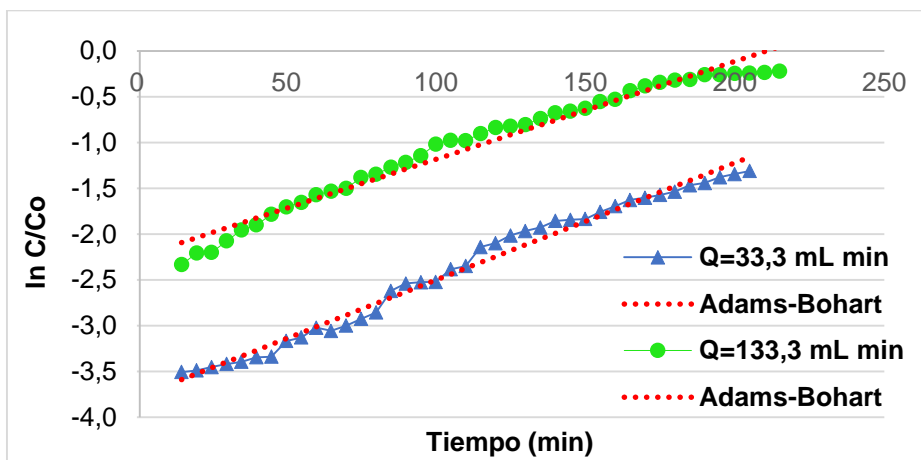
Los datos experimentales han sido ajustados a cada uno de los modelos matemáticos con el objetivo de describir el comportamiento de la columna y determinar los parámetros asociados al proceso de adsorción. A continuación se describe su aplicación y los resultados obtenidos para cada uno de los modelos.

a) Modelo de Adams-Bohart

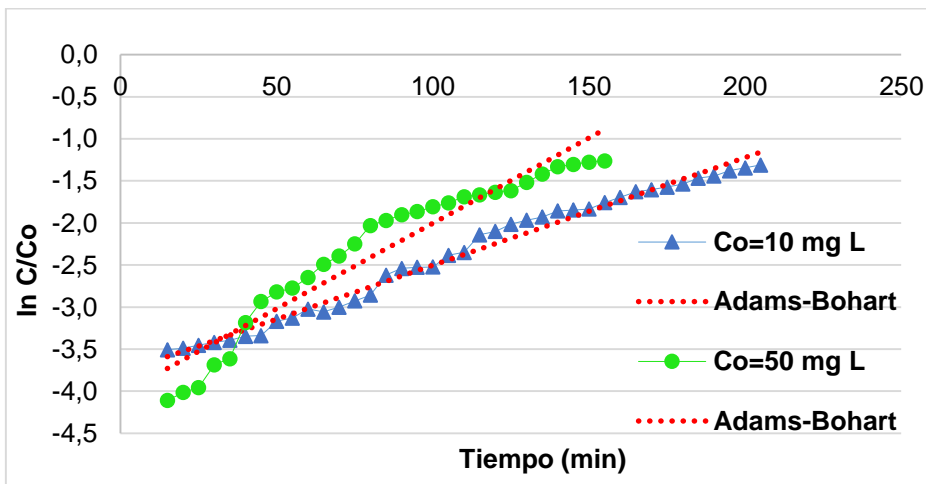
Para evaluar la aplicabilidad del modelo de Adams–Bohart a los datos experimentales obtenidos se graficó en cada caso el $\text{Ln}(C/C_0)$ en función del tiempo. Las curvas así obtenidas se presentaron en la figura 2.8.



a)



b)



c)

Figura 2.8. Modelo de Adams-Bohart aplicado al sistema a) Efecto de la altura del lecho (donde C_0 y caudal son constantes) b) Efecto del caudal de entrada (donde C_0 y altura del lecho son constantes) y c) Efecto de la concentración inicial (donde caudal de entrada y altura del lecho son constantes).

A partir de los valores obtenidos de la pendiente y la ordenada al origen en cada caso se estimaron los parámetros característicos del modelo: la capacidad máxima de adsorción (N_0), la constante cinética (k_{AB}) y la regresión lineal (R^2) (ver tabla 2.3). La aplicabilidad del modelo en cada caso se evaluó a partir del coeficiente de la regresión lineal.

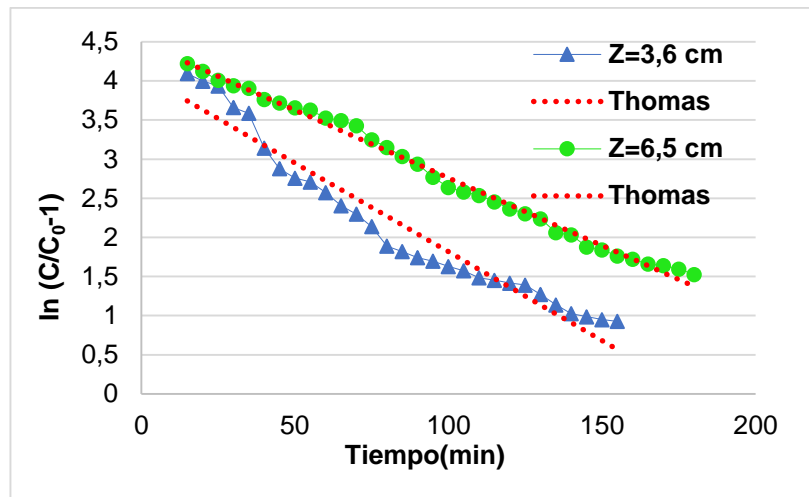
Tabla 2.3. Parámetros del Modelo de Adams- Bohart para la adsorción de CV.

Concentración <i>Inicial</i> (mgL⁻¹)	Flujo <i>Volumétrico</i> (ml min⁻¹)	Altura del <i>Lecho</i> (cm)	k_{AB} (L mg⁻¹min⁻¹)	N_0 (mg L⁻¹)	R^2
10	33,3	3,4	0,00128	5907,1	0,985
10	133,3	3,4	0,00107	16853,8	0,970
50	33,3	3,6	0,000406	18753,4	0,923
50	33,3	6,5	0,000322	14479,2	0,991

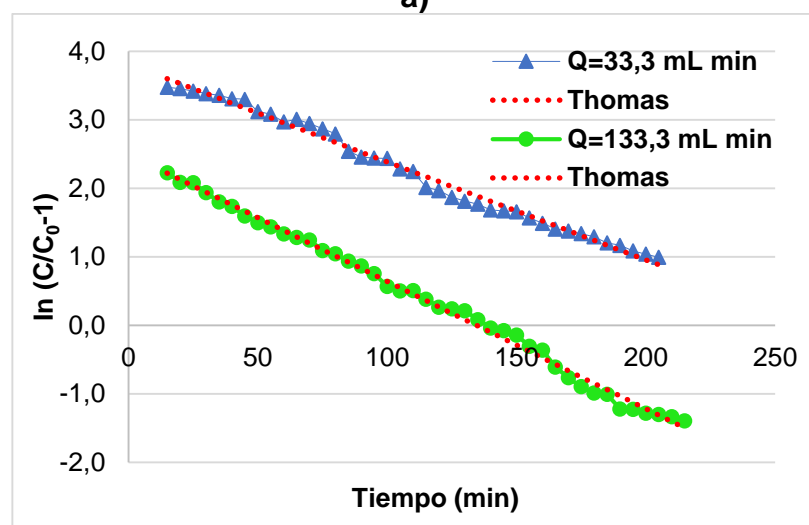
Como puede verse, los resultados experimentales se ajustan convenientemente al modelo propuesto siendo el modelo de Adams-Bohart apropiado para predecir el comportamiento inicial de la curva de ruptura. Como puede verse, los valores obtenidos de las constantes cinéticas (k_{AB}) se vieron influenciados por los parámetros operativos estudiados. Sin embargo, para el caso del aumento de caudal y la masa del adsorbente, se mantuvieron muy cercanas, sugiriendo que el proceso de adsorción no se encuentra limitado por la transferencia de masa externa de CV. Por otra parte, las constantes cinéticas disminuyeron debido al aumento de la concentración inicial de CV. Además, la capacidad máxima de adsorción (N_0) aumentó bruscamente con el aumento del caudal, con el incremento de la concentración inicial de CV y disminuyó con el aumento de la altura del lecho adsorbente. Resultados similares se encontraron para el ensayo de adsorción de azul de metileno sobre un residuo agrícola [44].

b) Modelo de Thomas

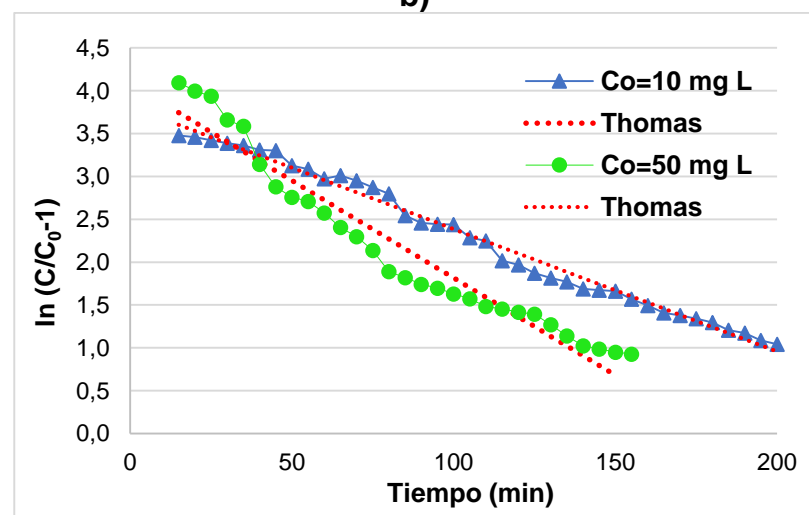
Los datos experimentales se modelaron de acuerdo a la ecuación linealizada del modelo de Thomas (Figura 2.9). A partir de los resultados de la regresión lineal de los datos, se estimaron los parámetros del modelo: la constante de velocidad k_{TH} (L min⁻¹mg⁻¹) y la capacidad máxima de adsorción q_0 (mg g⁻¹) que se presentan en la tabla 2.4.



a)



b)



c)

Figura 2.9. Modelo de Thomas aplicado al sistema a) Efecto de la altura del lecho (donde C_0 y caudal son constantes) b) Efecto del caudal de entrada (donde C_0 y altura del lecho son constantes) y c) Efecto de la concentración inicial (donde caudal de entrada y altura del lecho son constantes).

Tabla 2.4. Parámetros del Modelo de Thomas para la adsorción de CV.

<i>Concentración Inicial</i> (mgL ⁻¹)	<i>Flujo Volumétrico</i> (ml min ⁻¹)	<i>Altura del Lecho</i> (cm)	k_{TH} (L min ⁻¹ mg ⁻¹)	q_0 (mg g ⁻¹)	R^2
10	33,3	3,4	0,00143	25,453	0,988
10	133,3	3,4	0,00186	52,901	0,995
50	33,3	3,6	0,000454	83,203	0,941
50	33,3	6,5	0,000346	69,664	0,960

En la tabla 2.4 se observa que los valores q_0 presentan variaciones según los parámetros operativos de la columna. En particular, la capacidad máxima del soporte aumenta con el incremento de la concentración inicial de CV y del caudal volumétrico mientras que presenta poca variación con respecto a la altura de la columna. Con respecto a los valores de k_{TH} se observa una tendencia similar a la que se obtuvo anteriormente con el modelo de Adams-Bohart (ver Tabla 2.3).

4.3. Mecanismo propuesto de Adsorción

Los tintes catiónicos tienen una fuerte afinidad por las superficies arcillosas, como resultado de atracciones electrostáticas, así como la alta hidrofobicidad de estas moléculas [37]. La capacidad de adsorción de CV usando el material calcinado es alta (Ver Tabla 2.2), a pesar de la disminución del área de superficie y el volumen de los poros (MMT-Material sintético+Calc). Durante la calcinación se produce la deshidratación que crea defectos en los planos que conducen a una disminución del espacio interbasal [38].

Según algunos autores [40, 41] cuando las arcillas son calcinadas y mezcladas con agua, se expanden y forman plaquetas debido al aumento interbasal (distancia entre capas). La expansión de estas capas puede conducir a la cobertura bicapa de los tintes, es decir, dos capas de cationes CV acostados en el espacio entre capas, en donde los tintes adsorbidos en la superficie exterior migran hacia regiones interlaminares internas que podrían causar un aumento en la adsorción de las moléculas de tinte.

Según *Monash, P. y Pugazhenti, G.* [20] en su investigación sobre arcillas mixtas calcinadas para capturar CV, observaron que generalmente, el grupo hidroxilo superficial disminuirá después de la adsorción de tinte, sin embargo un aumento en el grupo hidroxilo después de la adsorción de colorante se observa para las arcillas mixtas calcinadas debido a la entrada de moléculas de agua en la intercapa creando más grupos hidroxilo que puede ser utilizado por las moléculas de tinte durante la adsorción.

Con esta información bibliográfica podemos concluir que el aumento de la separación basal y la formación de una multicapa durante la calcinación juegan un papel vital y provoca una buena capacidad de adsorción del colorante CV.

5. CONCLUSIONES

- El análisis DRX y la caracterización textural por adsorción/desorción de N_2 revela que la MMT sufre diversas reacciones/transformaciones al ser calcinada como es la disminución del área superficial y del volumen total de poros. Sin embargo, su buena capacidad de adsorción estaría relacionada a la aparición de grupos hidroxilos interbasales que se encontrarían disponibles debido a la expansión de las capas de arcilla al entrar en contacto con el agua.
- Los resultados confirman que los filtros de MMT calcinada pueden utilizarse como adsorbentes para la remoción eficiente del colorante catiónico CV de las aguas residuales mediante el uso de una columna de lecho fijo.
- A partir de los ensayos realizados se pudo observar que la mayor eficiencia de la columna se obtuvo para las condiciones de: flujo volumétrico de $33,3 \text{ mL min}^{-1}$, una concentración inicial de 50 mg L^{-1} , altura de lecho de 3,6 cm dado que se obtiene casi la misma cantidad de CV adsorbido en menor tiempo que cuando se usa el doble del material adsorbente (menos tiempo, menos insumos, menos descartes).

- Las curvas de ruptura obtenidas a diferentes condiciones de operación de la columna muestran que el tiempo de ruptura aumenta cuando se incrementa la altura de lecho y se disminuye el flujo volumétrico.
- El contraste de los datos experimentales con los modelos de Adams-Bohart y el modelo de Thomas mediante análisis de regresión lineal mostraron un buen ajuste.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Barriga, C., Gaitán, M., Pavlovic, I., Ulibarri, M. A., Herмосín, M. C. & Cornejo, J., (2002). Hydrotalcite as sorbent for 2, 4, 6-trinitrophenol: influence of the layer composition and interlayer anion. *Journal of Materials Chemistry*, 12 (4), 1027-1034.
- [2] Forgacs, E; Cserháti T; Oros, G., (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, (30) 953–971.
- [3] Gupta, V.K, Suhas., (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *Journal of Environmental Management*. (90) 2313–2342.
- [4] Rauf, M.A; Salman Ashraf, S., (2012). Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, (209) 520–530.
- [5] De Aragao Umbuzeiro, G; Freeman, H.S; Warren, S.H; De Oliveira, D.P; Terao, Y; Watanabe, T; Claxton, L.D., (2005). The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. *Chemosphere*, (60) 55–64.
- [6] Jones, J.J; Falkinham, J.O., (2003). Decolorization of Malachite Green and Crystal Violet by Waterborne Pathogenic Mycobacteria. 2323–2326.
- [7] Andersen, W.C., Turnipseed, S.B., Karbiwnyk, C.M., Lee, R.H., Clark, S.B., Rowe, W.D., Madson, M.R., Miller, K.E., (2009). Multiresidue method for the triphenylmethane dyes in fish: malachite green, crystal (gentian) violet, and brilliant green. *Analytica Chimica Acta*, (637) 279–289.
- [8] Sanghi R., Bhattacharya B.; (2002). Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Color. Technol*, (118) 256–269.
- [9] Guz, L., Curutchet, G., Torres Sánchez, R.M., Candal, R., (2014). Adsorption of crystal violet on montmorillonite (or iron modified montmorillonite) followed by degradation through Fenton or photo-Fenton type reactions. (*J. Environ. Chem. Eng.*) (2) 2344, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.02.007>.
- [10] Merzouk, B., Yakoubi, M., Zongo, I., Leclerc, J., Paternotte, G., Pontvianne, S. & Lapicque, F., (2011). Effect of modification of textile

- wastewater composition on electrocoagulation efficiency. *Desalination*, 275 (1-3), 181-186.
<http://doi:10.1016/j.desal.2011.02.055>.
- [11] G. Crini., (2006). *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. Bioresource Technology*, (97) 1061–1085.
- [12] Tuesta E., Vivas M., Sun K. & Gutarra, A., (2005). *Estudio de la adsorción de colorantes textiles sobre arcillas termo activadas. Rev. Soc. Quim. Perú*, 71 (1) 26-36.
- [13] Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., (2016). *He, Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: a review. Appl. Clay Sci*, (123) 239.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.024>.
- [14] Schramm, L., Yariv, S., Ghosh, D., Hepler, L., (1997). *Electrokinetic study of the adsorption of ethyl violet and crystal violet by montmorillonite clay particles. Can. J.Chem*, (75) 1868.
<http://dx.doi.org/10.1139/v97-620>.
- [15] Yariv, S., Ghosh, D. L.G. (1991). *Hepler, Metachromasy in clay-mineral systems: adsorption of cationic dyes crystal violet and ethyl violet by kaolinite from aqueous and organic solutions. J. Chem. Soc. Faraday Trans*, (87) 1201.
<http://dx.doi.org/10.1039/FT9918701201>.
- [16] Chernia, Z., Gill, D., Yariv, S., (1994). *Electric dichroism. The effect of dialysis on the color of crystal violet adsorbed to montmorillonite. Langmuir*, (10) 3988.
<http://dx.doi.org/10.1021/la00023a015>.
- [17] Wei, J., Zhu, R., J. Zhu, J., Ge, F., Yuan, P., He, H., Ming, C., (2009). *Simultaneous sorption of crystal violet and 2-naphthol to bentonite with different CECs. J. Hazard. Mater*, (166) 195,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.004>.
- [18] Eren, E.; Afsin, B., (2007). *Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces. Dyes and Pigments*, 73 (2) 162.

- [19] Eren, E.; Afsin, B., (2008). Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces. *Dyes and Pigments*, 76 (1): 220.
- [20] Monash, P., Pugazhenth, G., (2009). Removal of crystal violet dye from aqueous solution using calcined and uncalcined mixed clay adsorbents. *Separation Science and Technology*, (45) 94-104.
- [21] Chen, Q., Liu, H., Zhu, R., Wang, X., Wang, S., Zhu, J., He, H., (2016). Facile synthesis of nitrogen and sulfur co-doped graphene-like carbon materials using methyl blue/montmorillonite composites, *Micropor. Mater.* 225 (2016) 137.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.026>.
- [22] Zhu, R., Chen, Q., Wang, X., Wang, S., Zhu, J., He, H., (2015). Templated synthesis of nitrogendoped graphene-like carbon materials using spent montmorillonite. *RSC Adv*, (5) 7522.
<http://dx.doi.org/10.1039/C4RA13732A>.
- [23] Marco-Brown, J., Guz, L., Olivelli, M., Schampera B., Torres R., Curutchet G. & Candal R., (2018). New Insights on Crystal Violet Dye Adsorption on Montmorillonite: Kinetics and Surface Complexes Studies. *Chemical Engineering Journal*, (333) 495-504.
- [24] Lombardi, B., Baschini, M., Torres, R., (2003). Bentonite deposits of Northern Patagonia. *Applied Clay Science*, (22) 309.
[http://dx.doi: 10.1016/S0169-1317\(03\)00121-2](http://dx.doi: 10.1016/S0169-1317(03)00121-2).
- [25] Czímerová, A., Bujdák J., Dohrmann, R., (2006). Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites. *Applied Clay Science*, (34) 2.
<http://doi:10.1016/j.clay.2006.02.008>
- [26] Brunauer, Emmett., (1938). Teller. The adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc*, (60) 309–319.
- [27] Barrett, E., Joyner, L., et al. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc*, 73 (1) 373-380.
- [28] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K., (1999). *Adsorption by powders & porous solids*. Academic Press, San Diego.

- [29] Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., Ho. Y., (2005). Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *J. Hazard Mater*, (B123) 135-144.
- [30] Valencia, J. S., Castellar, G. C.,(2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 66, 141-158.
- [31] Auxilio, A., Andrews, P., Junk, P., Spiccia, L., Neumann, D., Raverty, D. & Vanderhoek, N. (2007). Adsorption and intercalation of Acid Blue 9 on Mg–Al layered double hydroxides of variable metal composition. *Polyhedron*, (26) 3479-3490.
- [32] Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., and Garg, V., (2005). Removal of Pb (II) by adsorption using treated granular activated carbo: batch and column studies. *J Hazard Mater*, (B 125) 211-210.
<http://doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.05.032>.
- [33] Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J. & Tang, M., (2009). Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*, (245) 284-297
- [34] Marina, Rosa., Torres, María., (2007). Some aspects of the glyphosate adsorption on montmorillonite and its calcined form, *Applied Clay Science*. Volume 36, (1–3) 86-94.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.04.015>.
- [35] Gamiz, E.; Melgosa, M.; Maranon, M.; Garcia, J.; Delgado, R., (2005). Relationships between chemico-mineralogical composition and color properties in selected natural and calcined Spanish kaolins. *Appl. Clay Sci.*, 28 (1–4) 269.
- [36] Dogan, M.; Alkan, M.; Onganer, Y., (2000). Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. *Water, Air, and Soil Pollution*, 120 (3–4) 229.
- [37] Somasundaran, P.; Hubbard, A., (2006). *Encyclopedia of Colloid and Surface Science*. 2nd Ed CRC Press Inc: New York.

- [38] Mitra, G.; Bhattacharjee, S., (1969). *X-ray diffraction studies on the transformation of kaolinite into metakaolin: I. variability of interlayer spacings. The American Mineralogist*, (54) 1409.
- [39] Bujdak, J., (2006). *Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. Appl. Clay Sci.*, 34 (1–4): 58.
- [40] Ogawa, M., (2002). *Photoisomerization of azobenzene in the interlayer space of magadiite. J. Mater. Chem*, 12 (11) 3304.
- [41] Ahmad, A. & Hameed, B., (2010). *Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. J Hazard. Mater*, (175) 298-303.
<http://doi.10.1016/j.jhazmat.2009.10.003>.
- [42] Castellar Ortega, Grey C., Cardozo Arrieta, Beatriz M., Suarez Guerrero, Jhon F., Vega Taboada, Javier E., (2013). *Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. Prospectiva*, 11(1), 66-75. ISSN: 1692-8261.
<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=496250735008>
- [43] Vinodhini, V., & Das N., (2010). *Packed bed column studies on Cr(VI) removal from tannery waste water by neem sawdust. Desalination* (264), 9-14.
<http://doi.10.1016/j.desal.2010.06.073>.
- [44] Y. A. Villada-Villada, A. Hormaza-Anaguano y N. Casis, “Uso de la cascarilla de arroz para la remoción de azul de metileno en columnas de lecho empacado”, *Tecno Lógicas*, vol. 17, no. 33, pp. 43-54, 2014.)

CAPÍTULO III

**Remoción de contaminantes inorgánicos
(metales pesados) mediante el uso de
filtros arcillosos**

REMOCIÓN DE CONTAMINANTES INORGÁNICOS (METALES PESADOS) MEDIANTE EL USO DE FILTROS ARCILLOSOS

1. INTRODUCCIÓN.

En la actualidad se afronta una serie de problemas ecológicos, siendo la contaminación uno de los que causan mayor impacto a los diferentes organismos; definiéndose a ésta como el factor que causa la modificación de las características físicas, químicas y biológicas del ambiente [1]. Así, en los últimos años la puesta en operación de muchos proyectos mineros en el Perú y en otros países, han generado que las aguas contaminadas por efluentes mineros se incrementen, siendo los ríos, lagos, lagunas y el mar los receptores finales de las evacuaciones residuales provocadas por el hombre.

Según informes de empresas mineras [2, 3, 4], afirman la utilización de los metales pesados como el Pb, Fe, Cu, Zn, As, Cr, Cd, Hg, Mg y algunos reactivos químicos en los procesos de extracción y plantas de tratamiento de minerales y sabiendo que no se degradan, biológica ni químicamente en la naturaleza; son considerados tóxicos para la mayor parte de organismos. Siendo esta la razón de obligaciones para satisfacer los niveles rigurosamente bajos permitidos en la descarga, tal como se fija en controles de contaminación y las autoridades reguladoras en varios países [1].

La Autoridad Ambiental Nacional Peruana, en el proceso de elaboración de los Límites Máximos Permisibles (LMP) para efluentes mineros [16] y los Límites fijados por la legislación Argentina Decreto 674/89 [17], evaluaron estándares o parámetros para el control y la protección ambiental en donde se tomaron en cuenta los establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) o de las entidades de nivel internacional especializadas en cada uno de los temas ambientales. En la tabla 3.1 se muestra los límites máximos fijados para efluentes vertidos a cuerpos de agua superficiales para Perú y Argentina.

Tabla 3.1. Comparación de la legislación Argentina y Peruana para los límites permitidos en el vertido de metales pesados y el metaloide Arsénico.

Parámetro	Unidad	Legislación Peruana	Legislación Argentina (Provincia de Buenos Aires)
Cobre	mg/L	0,02	≤0,1
Zinc	mg/L	1	≤2
Hierro	mg/L	2	≤10
Plomo	mg/L	0,1	≤0,1
Arsénico	mg/L	0,1	≤0,5
Cadmio	mg/L	0,05	≤0,1
Cromo	mg/L	0,1	≤0,5
Manganeso	mg/L	1	≤1
Mercurio	mg/L	0,002	≤0,005

Fuente: [16,17]

Para cumplir con la normativa existente, se proponen diversas alternativas para tratar el problema de los metales pesados en los efluentes mineros e industriales como son: el ajuste de pH con hidróxidos, la coagulación, sedimentación, floculación, tecnologías de oxidación avanzada y la remoción con adsorbentes, siendo esta una práctica muy extendida. Se han realizado investigaciones para adsorber metales mediante la utilización de carbón activado [5], zeolitas naturales y sintéticas y minerales arcillosos [6, 7, 8]. En particular, los materiales arcillosos han sido empleados para llevar a cabo experiencias de adsorción por sus propiedades fisicoquímicas las cuales derivan de su tamaño de partícula inferior a 2 μm , morfología laminar y capacidad de intercambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales y en los espacios interlaminares por otros provenientes de las soluciones acuosas. Esta propiedad se conoce como capacidad de intercambio catiónico, siendo las esmectitas las más destacadas. La montmorillonita (MMT) es una arcilla perteneciente al grupo de las esmectitas y presenta una estructura en capas de aluminosilicato. El reemplazo de silicio por aluminio en la capa tetraédrica y de aluminio por hierro o magnesio en la octaédrica, origina un déficit de carga, que

es equilibrada por cationes (alcalinotérreos) que se ubican en el espacio interlaminar [5, 9]. Diversas publicaciones científicas reportaron las arcillas en su estado natural tienen limitadas propiedades como adsorbente, aunque existen aplicaciones de tratamientos fisicoquímicos tales como pilarización, activación ácida o alcalina, homoionización, purificación entre otros, practicados con la finalidad de mejorar la capacidad de retención de metales pesados [10, 11, 12].

La activación termoácida consiste en el tratamiento de la arcilla con una solución de HCl. Esto ocasiona la disolución de impurezas (carbonatos y otros óxidos) y lo más importante, es que genera centros ácidos (H^+ y/o H_3O^+) que lo convertirá en un potencial material para ser empleado en adsorción. Además, se elimina parte de Al^{3+} , Fe^{3+} y Mg^{2+} de la estructura cristalina dando lugar a una arcilla más porosa y electroquímicamente más activa [13] que podría adsorber compuestos o elementos con carga eléctrica que se encuentren en una solución. De hecho, se pueden secuestrar colorantes desde soluciones que han sido utilizadas en el proceso de teñido en la industria de textilería [14] y también adsorber fosfatos desde las aguas servidas [15], mitigando sus efectos contaminantes sobre el medio ambiente.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del tratamiento *in situ* de un efluente minero proveniente de la bocamina Gayco perteneciente a la Compañía Minera Raura. Dicho tratamiento consistió en la utilización de filtros de un mineral arcilloso modificado mediante activación termoácida para la remoción de los metales pesados presentes en el efluente.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Lugar de trabajo

La investigación se llevó a cabo en las instalaciones de la Compañía Minera Raura S.A. ubicada en la cordillera Occidental, entre los departamentos de Huánuco (Provincia de Lauricocha, Distrito de San Miguel de Cauri) y Lima (Provincia de Oyón) (Ver Figura 3.1) en las coordenadas geográficas UTM (8845500N - 309700E) y a una altitud que oscila entre los 4 300 a 4 500 msnm.

La Compañía minera se dedica a la exploración, desarrollo y extracción de minerales como el zinc, plomo, oro y cobre.



Figura 3.1. Ubicación de la Compañía Minera Raura

2.2. Efluente minero a remediar

El efluente minero se caracterizó en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas (pH, temperatura y turbidez) y al contenido de los elementos de Cu, Zn, Fe, As, Cd, Pb, Cr, Mn y Hg en los laboratorios acreditados (Inspectorate services Perú S.A.C e Minlab) de la ciudad de Lima. El método de análisis empleado en el laboratorio por ICP MS (EPA 200.8). (Ver anexo 1)

2.3. Adsorbente: extracción, caracterización, purificación y activación

2.3.1. Extracción

La arcilla que se utilizó como material de partida para la preparación de los sistemas filtrantes se extrajo de la zona de Antacallanca, que se encuentra dentro de las instalaciones de la Compañía minera.

2.3.2. Caracterización

El mineral arcilloso fue caracterizado mediante DRX y las isothermas de adsorción y desorción de N₂.

a) Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)

El difractograma de rayos X de la arcilla de partida se obtuvo utilizando un equipo Philips 3020 con Cu K α , 30 mA y 40 kV entre 3 y 18° (2 θ) sobre una muestra previamente secada a 60 °C, y semiorientada, que se obtuvo colocando el sólido (polvo) en el portamuestra y presionándolo luego suavemente con una espátula. Este difractograma se utilizó para la cuantificación de los minerales arcillosos presentes en la arcilla por el método de Rietveld [18, 19].

b) Caracterización textural por adsorción/desorción de N₂

El área superficial y porosidad de la arcilla de partida se determinó mediante la obtención y análisis de las isothermas de adsorción y desorción tal como se explicó en el capítulo II.

2.3.3. Purificación y activación de la arcilla

Para la purificación del mineral arcilloso se lo sometió a un proceso de sedimentación controlada donde se separó la fracción montmorillonítica $\leq 2\mu\text{m}$ de otras fracciones constituidas por impurezas, usualmente feldespato, cuarzo y mica. Para ello se utilizó un balde de plástico transparente con dos piletas (inferior y superior) de 20 litros de capacidad. Allí se introdujeron 2 kg de arcilla y agua hasta completar el nivel de 20 litros. Luego se dispersó la arcilla con una agitación suave y se dejó sedimentar por 15 min. Al cabo de ese tiempo, se colectó el agua que contiene la arcilla en suspensión desde la piletta superior. Seguidamente, la arcilla fue colocada en bandejas plásticas que se llevaron a estufa a 60° C durante 12 hs para eliminar el agua.

La arcilla purificada fue puesta en contacto con una solución de ácido clorhídrico HCl 2M, en una relación de 3 mL de solución HCl /g de arcilla dentro

de un reactor en reflujo, manteniendo todo el sistema en agitación y a una temperatura constante de 85 °C por 2 hs. Posteriormente la arcilla se lavó repetidas veces hasta la eliminación total de cloruros, se secó en estufa a 60 °C por 16 hs y luego se molió hasta un tamaño de partícula de 0,45 mm.

2.4. Preparación y disposición de los filtros

A partir de la arcilla activada se prepararon los filtros mediante el uso de moldes de 25 cm de largo, 20 cm de ancho y 1 cm de espesor. Para esta operación se utilizó un material sintético (esponja) que sirvió como base para el armado de los filtros. Esto se realizó embebiendo la esponja con una suspensión concentrada de la arcilla activada (20g/400ml) que luego fue secada a temperatura ambiente por 48 hs. Una vez secos los moldes, estos fueron incinerados en una mufla a 400 °C y hasta la completa combustión del material sintético obteniendo un peso de 18,4 g aproximadamente. La figura 3.2 muestra el material filtrante obtenido.



Figura 3.2 Filtros de Arcilla Calcinados

Actualmente, la empresa minera utiliza estos filtros para el tratamiento de sus efluentes. Por lo tanto y por motivos de exclusión de datos, no se presentan en este trabajo los resultados de la caracterización de los mismos.

2.5. Remoción de contaminantes *in situ*:

Se construyó una canaleta de madera de 4 m de largo para la recepción del efluente de la Bocamina Gayco y los 4 filtros de arcilla activada fueron colocados a una distancia de 1 m cada uno. Durante el recorrido del efluente por la canaleta se fueron tomando las muestras con el esquema de muestro que se presenta en la Tabla 3.2. Para ello se dispusieron recipientes de 1L de capacidad que fueron enjuagados previamente con una de solución HCl 0,1M y luego con agua destilada [20]. El muestro se realizó antes y después de pasar a través de los cuatro filtros de arcilla, introduciendo el recipiente boca abajo en el sentido contrario a la circulación de la corriente del efluente minero y dejándolo llenar de modo que el agua rebose, seguidamente se agregaron 5 gotas de HNO₃ para la fijación de los metales y las botellas fueron rotuladas y preservadas a 5°C en contenedores, conforme a las especificaciones del laboratorio. Luego se transportaron al laboratorio (Inspectorate services Perú S.A.C-Milab) con su respectiva cadena de custodia.

Tabla 3.2. Colección de muestras de agua de la bocamina Gayco antes y después del filtrado.

Día	Momento de muestreo	Muestra de agua	Código	Laboratorio
1 ^{ero}	Mañana	sin filtrar	AM 040-06	MILAB
		Filtrada	AM 040-06	
	tarde	sin filtrar	6317L/10-MA	INSPECTORATE
		Filtrada	6317L/10-MA	
2 ^{do}	Mañana	sin filtrar	AM 041-06	MILAB
		Filtrada	AM 041-06	
3 ^{ero}	Mañana	sin filtrar	AM 043-06	MILAB
		Filtrada	AM 043-06	
4 ^{to}	Mañana	sin filtrar	AM 044-06	MILAB
		Filtrada	AM 044-06	
5 ^{to}	Mañana	sin filtrar	AM 047-06	MILAB
		Filtrada	AM 047-06	
	Tarde ¹	sin filtrar	AM 048-06	MILAB
		Filtrada	AM 048-06	

¹Ademas del análisis de Cu, Zn y Fe se analizaron Pb, As, Cd, Cr, Mn y Hg (un día).

Las muestras fueron evaluadas en cuanto a sus parámetros fisicoquímicos (pH, temperatura y turbidez) y el contenido de Cu, Zn y Fe disueltos y totales durante cinco días. Por último, se evaluó la concentración de los elementos Pb, As, Cd, Cr, Mn y Hg (sólo un día).

2.6. Análisis de los resultados

Los resultados fueron agrupados por días para cada uno de los minerales en el agua antes y después de ser filtrada.

La adsorción de los metales fue determinada mediante el cálculo del % de remoción (mg/L) según la siguiente ecuación:

$$\text{Remoción \%} = \frac{Ads \times 100}{C_0}$$

Donde:

Ads : Diferencia entre la concentración de metales pesados antes y después del filtrado (mg/L).

100 : Factor de porcentaje.

C₀ : Concentración inicial de los metales pesados (antes del filtrado) (mg/L).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de los materiales

El difractograma de difracción de rayos X de la arcilla que se utilizó como material de partida para la preparación de los filtros de muestra en la Figura 3.3. En el *inset* que se encuentra dentro de dicha figura se muestran también los resultados de la composición mineralógica de la arcilla expresada como %m/m obtenidos mediante el análisis del difractograma por *Rietveld* [18].

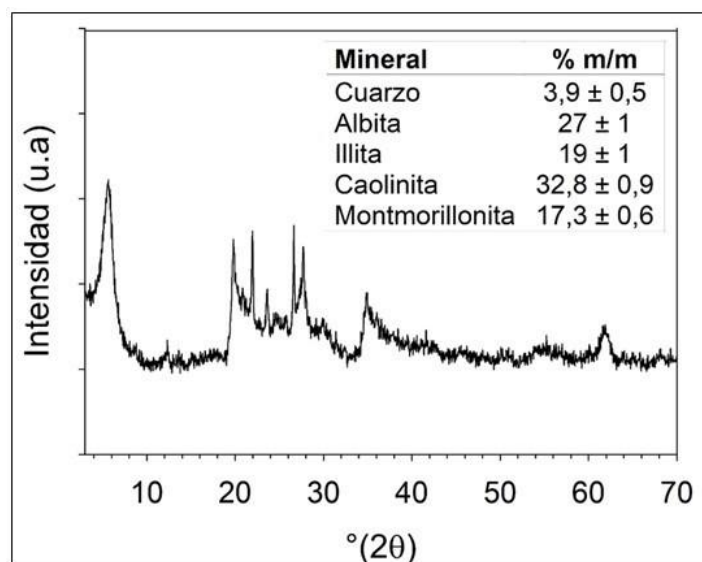


Figura 3.3. Difractograma de DRX obtenido para la arcilla utilizada como material de partida en la preparación de los filtros. *In set:* composición mineralógica de la arcilla determinada por *Rietveld*.

La determinación de la composición mineralógica indica que la arcilla está compuesta principalmente por feldspatos (albita), minerales arcillosos como illita, caolinita y montmorillonita y cuarzo.

Las isothermas de adsorción y desorción de N_2 para la arcilla utilizada como material de partida para la preparación de los filtros se muestran en la Figura 3.4. Al igual que las isothermas obtenidas para los materiales en el capítulo anterior, las isothermas de este material pertenecen al Tipo IIb, con un bucle de histéresis de tipo H3; además se observa que a valores altos de P/P_0 no existe *plateau*. Este tipo de isothermas son características de materiales que poseen mesoporos, los cuales son responsables de la histéresis observada, y que poseen también macroporos, responsables de la ausencia de un *plateau* a valores altos de P/P_0 . Este tipo de isothermas se presentan en materiales formados por aglomeración de láminas, típico de este tipo de arcillas, lo que corrobora el alto contenido de minerales arcillosos de la muestra tal como fue determinado por DRX.

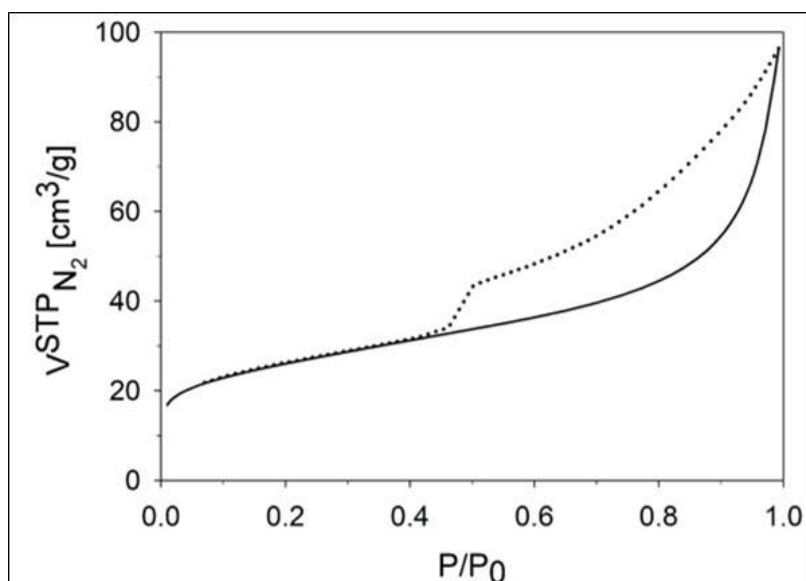


Figura 3.4. Isothermas de adsorción (—) y desorción (....) de N₂ del material arcilloso.

La Tabla 3.3 muestra las características texturales de la arcilla obtenidas a partir del análisis de las isothermas de adsorción y desorción de N₂. La superficie específica (S_{BET}) fue obtenida utilizando el método BET [22], el volumen total de poro (V_{TP}) fue calculado utilizando el método de Gurvitch a una presión relativa (P/P_0) de 0,95, y el diámetro de poro promedio (W_P) fue calculado como $W_P = 2 \cdot V_{TP}/S_{BET}$.

Tabla 3.3. Propiedades Texturales del Material Arcilloso utilizada como material de partida en la preparación de los filtros.

S_{BET} (m^2g^{-1}) ^a	V_{TP} (cm^3g^{-1}) ^b	W_P ^c (nm) ^c
91±2	0,104	2,2

^aSuperficie específica (S_{BET}) calculada utilizando el método de BET.

^bVolumen total de poros (V_{TP}) calculado usando el método de Gurvitch.

^cDiámetro de poro promedio (W_P) calculado como $W_P = 2 \cdot V_{TP}/S_{BET}$.

Tal como se muestra en la tabla 3.3, la arcilla tiene un área específica alta típica de los minerales arcillosos illita y montmorillonita. Los minerales caolinita, albita o cuarzo suelen tener valores chicos de superficie específica. La muestra

también presentó un valor alto de volumen de poro y un valor de diámetro de poro típico de minerales arcillosos como montmorillonita o illita.

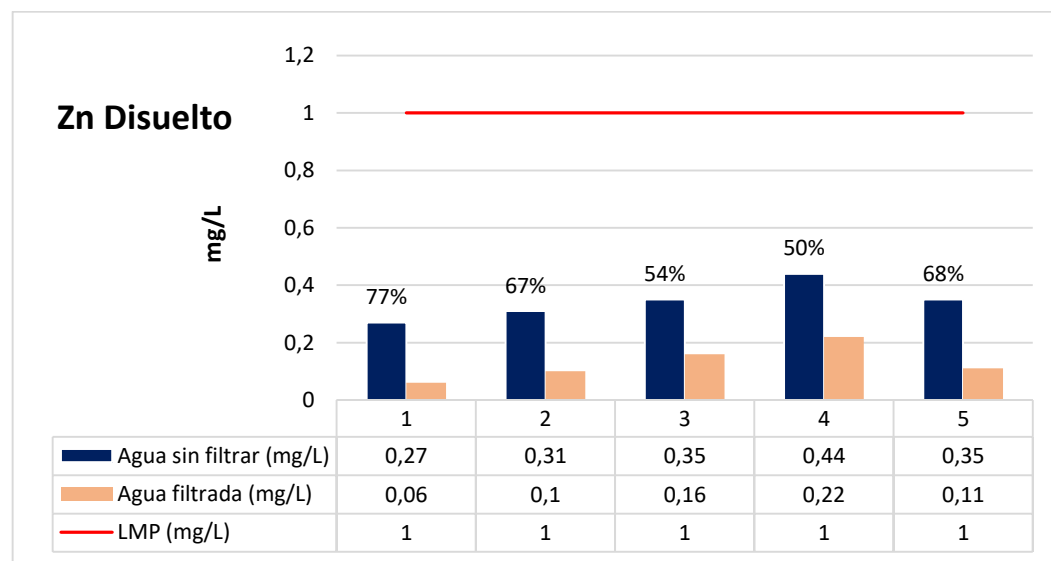
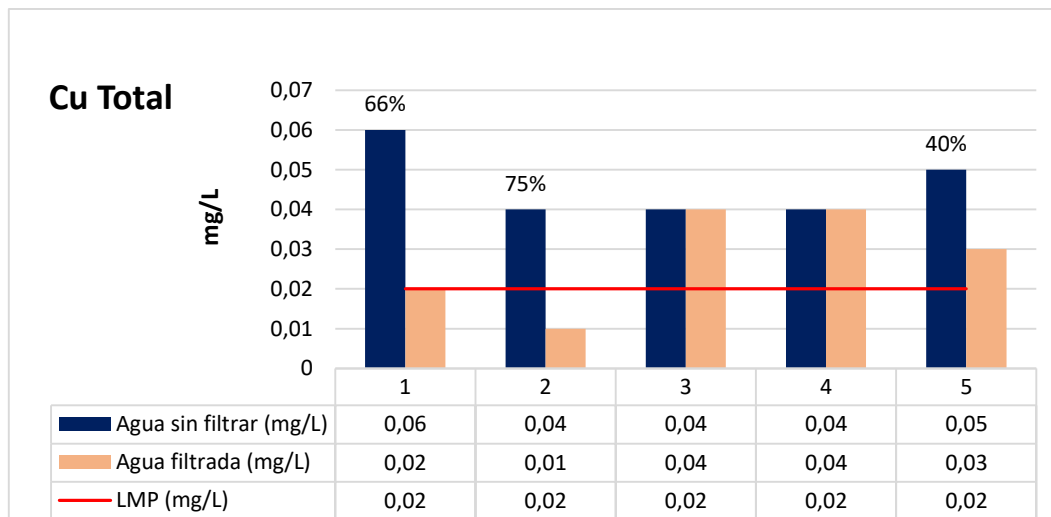
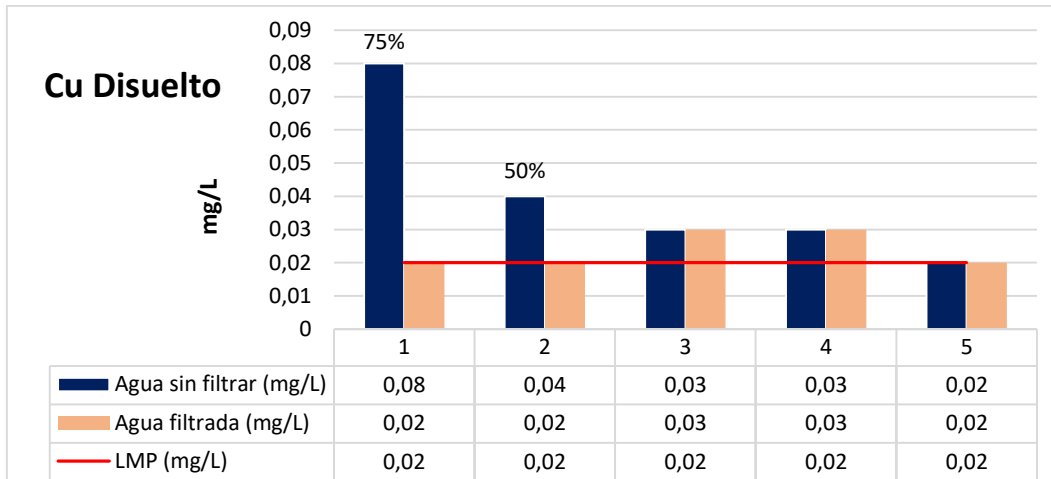
3.2. Caracterización del efluente minero

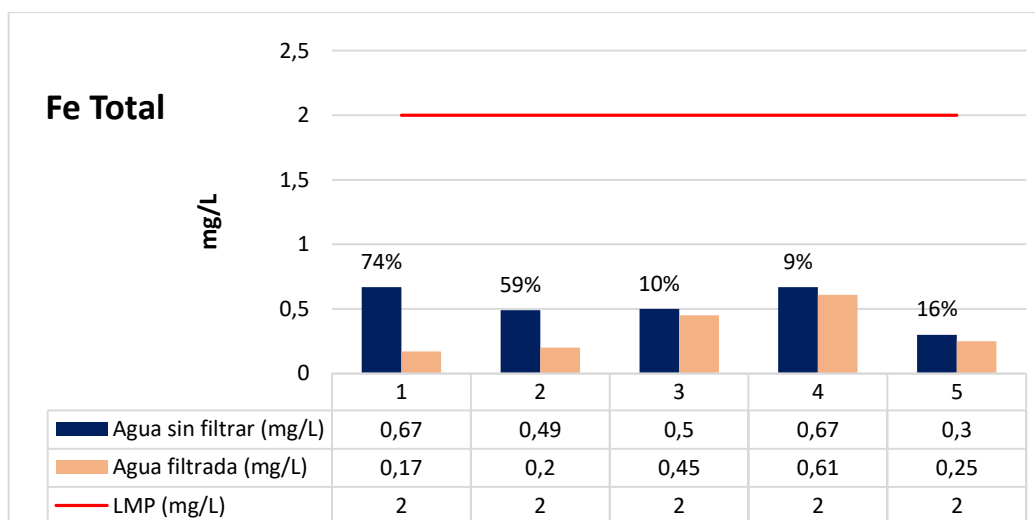
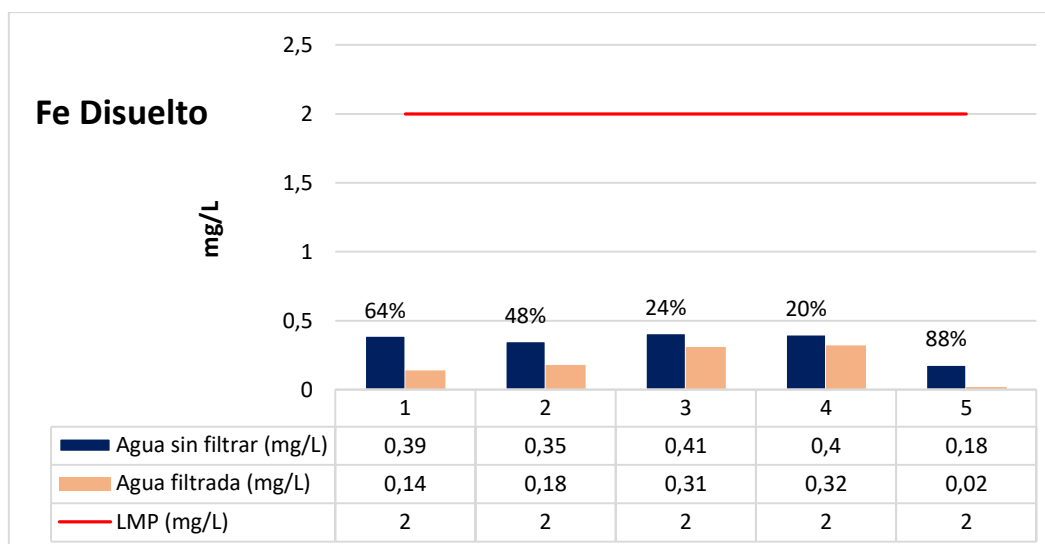
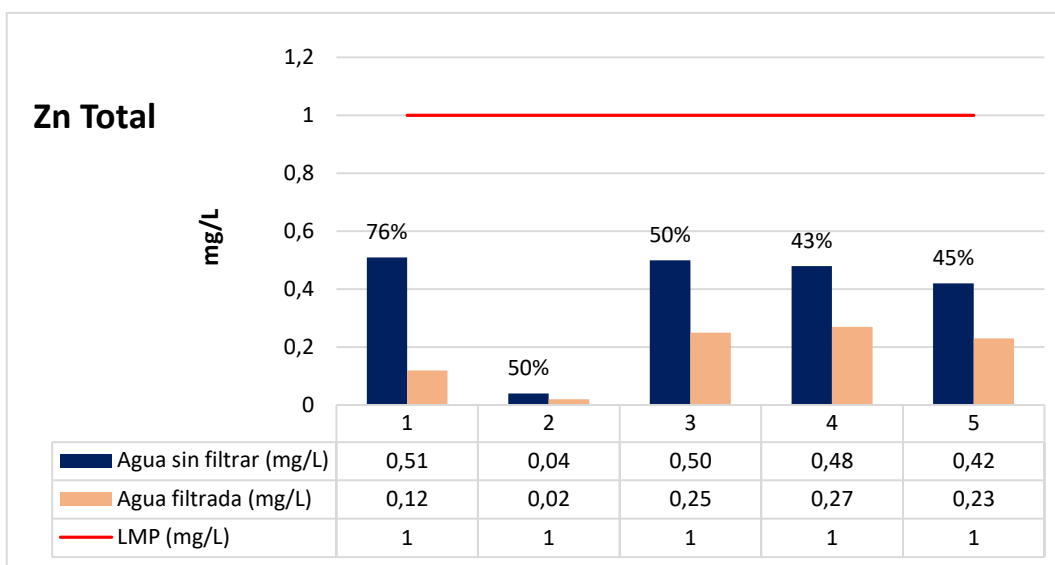
El efluente minero de la Bocamina Gayco de la Compañía Minera Raura tuvo un caudal de 15 L/s y presentó coloración oscura por la presencia de sólidos en suspensión originados por las diversas etapas de su producción industrial. Durante los días de muestreo el efluente tuvo un pH promedio de 7,7 y una temperatura de 15 °C y una turbidez de 7,2 NTU. Después de pasar el agua a través de los filtros de arcilla termoactivada, la coloración se tornó clara 5,8 NTU y el pH se redujo hasta 6,9 en promedio. Estos resultados indican que los filtros de arcilla contribuyeron en la reducción de los sólidos en suspensión y del pH en el agua filtrada.

En cuanto a su contenido de metales se observó que las concentraciones de Cu, Pb y Hg se ubicaban por encima de los límites máximos permisibles, de acuerdo al Decreto Supremo N°010-2010-MINAM [16], mientras que Zn, Fe, As, Mn, Cd y Cr se encontraban por debajo de los niveles establecidos por la legislación local (ver tabla 3.1 y figura 3.5).

3.3 Evaluación de la eficiencia del sistema filtrante para la remoción de Fe, Cu y Zn

La adsorción de los cationes de Cu, Fe y Zn se evaluó antes y después del pasaje por los 4 filtros, durante 5 días consecutivos. Es importante señalar que al pasar por los 4 filtros de arcilla se tiene un mayor tiempo de contacto entre los metales presentes en la solución y los sitios disponibles para la adsorción, aumentando así la eficiencia del proceso. Sin embargo, a medida que se aumenta el tiempo de uso, el número de sitios disponibles disminuye. Las concentraciones halladas se presentan en la figura 3.5:





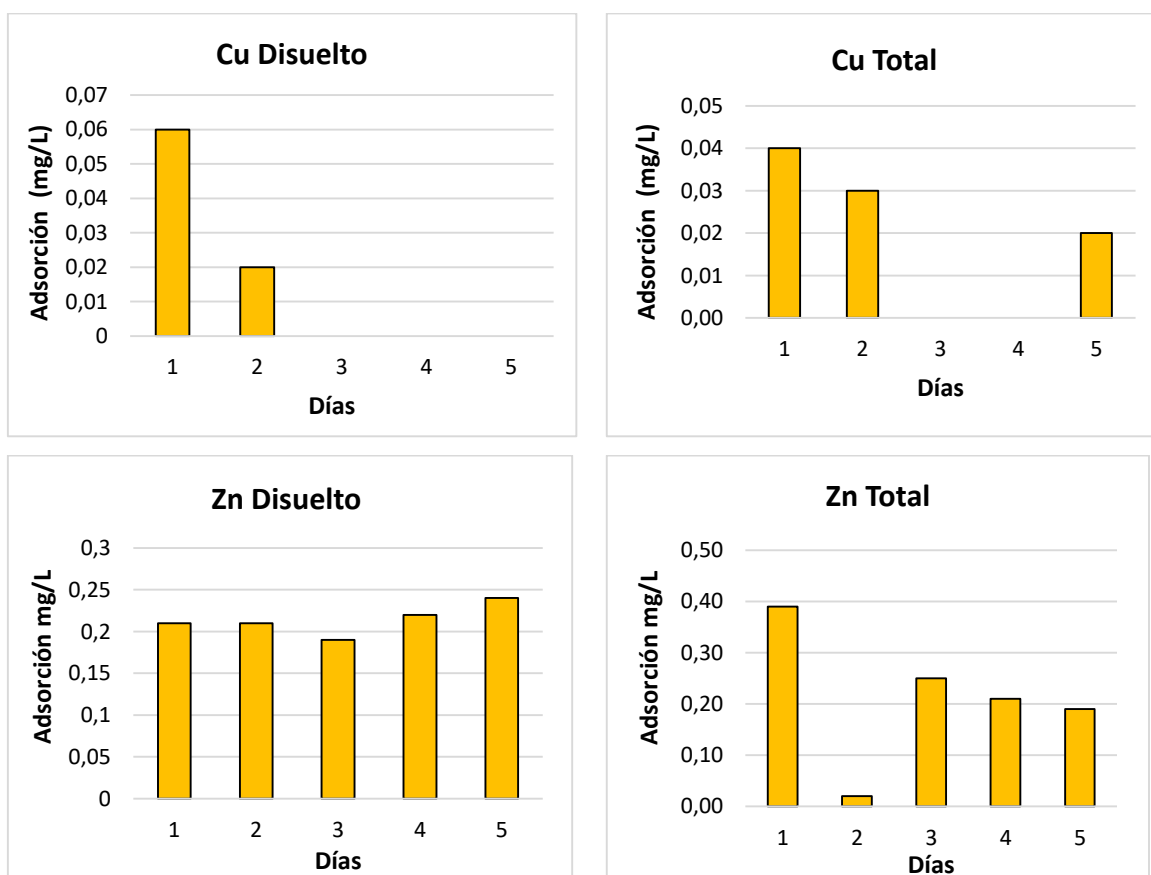
5 días de observación.

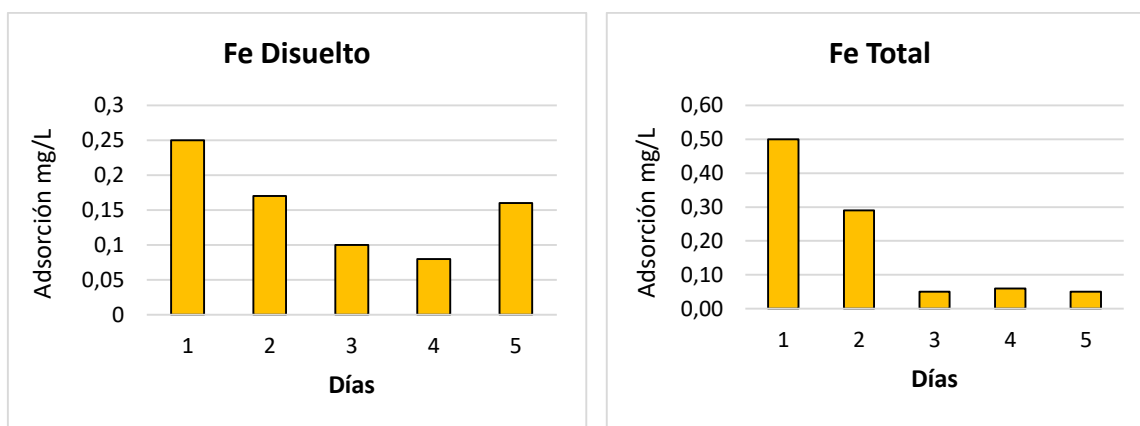
LMP: Límites Máximos Permisibles para vertimiento de efluentes (Legislación Peruana)

Figura 3.5. Concentración de metales pesados en el efluente minero

Como puede verse, se encontró una reducción en el contenido de todos los elementos analizados en el efluente una vez que este fue filtrado. La concentración de Cu en el agua filtrada disminuyó después del filtrado, siendo el nivel de remoción alrededor mayor al 60% en todos los casos para el primer día de tratamiento.

En cuanto a las observaciones realizadas a distintos tiempos, era de esperar que la capacidad de adsorción de metales en los filtros de arcilla se viera mermada con el paso del tiempo. De esta forma, se esperaba que la remoción (%) calculada sea cada vez menor. Sin embargo, debido a las fluctuaciones observadas en la concentración de entrada de los metales, la remoción (%) calculada en cada caso no puede referirse a la misma condición inicial. Por esta razón, la evaluación del agotamiento de los filtros construidos se realizó a partir de la comparación de las concentraciones de entrada y salida del sistema filtrante en función del tiempo (figura 3.6)





Los valores mostrados resultan de la diferencia entre la concentración de metales pesados en agua sin filtrar y los del agua filtrada

Figura 3.6. Diferencia en la concentración de los metales estudiados en función del tiempo de tratamiento.

En la figura 3.6 se observa que los filtros remueven Cu Disuelto y Total a los 2 días, después ya no atrapan este metal a excepción de Cu Total que continuó removiendo al 5to día. Mientras que los filtros siguen adsorbiendo tanto Zn Disuelto como Zn Total aún después de 5 días de filtración. Para el caso del Fe Disuelto y Fe Total los filtros adsorben más hasta el día 2 y a partir del día 3 se observa una reducción pronunciada estos resultados pueden deberse a que los filtros pueden alcanzar una saturación completa o por la presencia de la cantidad de cationes y la competencia entre ellos por ocupar los sitios activos.

Los resultados demuestran que los filtros de arcilla termoactivada contribuyeron en la reducción de la concentración de metales totales y disueltos, de los sólidos en suspensión y del pH en el agua filtrada. La adsorción de cationes metálicos depende básicamente de la composición de la arcilla, del pH del efluente de agua, del contenido de metales en el agua y de la presencia de sólidos en suspensión [8].

Otro factor que pudo contribuir a la adsorción de los metales pesados por los filtros de arcilla es que el efluente minero presentó un pH alcalino y según [26] cuando el pH del agua es cercano a 7 ocurre la mayor adsorción de metales por parte de las arcillas, mientras que cuando el pH es muy ácido o es muy básico se interfiere la adsorción. El pH del agua fuertemente básico reduce la adsorción

de metales, debido a que la mayoría de cationes metálicos tienden a precipitar, también mencionan que el pH es un factor importante en la capacidad de adsorción de un medio poroso.

Asimismo, las bentonitas modificadas han demostrado una gran adsorción por el Zn disuelto en agua y mejor aun cuando el pH tiende a neutro, tal como fue demostrado [27], lo cual es importante para el tratamiento de aguas residuales y lixiviados.

Un factor importante para mejorar la capacidad de adsorción en las arcillas es la purificación, debido a que con este proceso se incrementa la proporción de esmectita. De hecho, *Rueda ML.* y colaboradores [12] encontraron que la purificación de las arcillas aumentó la proporción de esmectita e illita y mejoró un 50% su capacidad de adsorción de Cadmio. También ha sido reportado por *Vargas Soriano NE.* y colaboradores [15] que las arcillas tienen un 79% de capacidad de adsorción de fosfatos en aguas servidas por la producción animal, lo cual sería de gran utilidad para reducir la eutrofización de las aguas.

3.4. Evaluación de la eficiencia del sistema filtrante para la remoción de Pb, As, Cd, Cr, Mn y Hg

Debido a los resultados obtenidos para la remoción de Cu, Zn, y Fe la empresa decidió llevar a cabo un ensayo preliminar para evaluar la capacidad de estos filtros en otros metales que aparecen comúnmente en los efluentes mineros (Ver tabla 3.4).

Para ello se realizó una experiencia de solo un día donde se hizo pasar el efluente por los cuatro filtros de arcilla termoactivada. Nuevamente se evaluaron las propiedades de pH, turbidez y el contenido de los metales en el efluente minero antes y después de pasar a través del sistema filtrante. Se encontró que la coloración se tornó más clara (5,2 NTU) y el pH se mantuvo en 6,9. Estos resultados indican que los filtros de arcilla contribuyeron en la reducción de los sólidos en suspensión.

Por otro lado, se observó una reducción en la concentración de metales pesados presentes en el efluente (ver Tabla 3.4).

Tabla 3.4. Adsorción y remoción de metales pesados por los filtros de arcilla termoactivada durante el primer día de filtración de agua.

Metales totales ¹	Agua sin filtrar mg/L	Agua filtrada mg/L	Remoción %	LMP mg/L
Pb	0,103	0,054	47,6	0,1
As	0,031	0,015	51,6	0,1
Cd	<0,003	<0,003	-	0,05
Cr	<0,020	<0,020	-	0,1
Mn	0,050	0,030	40,0	1
Hg	0,260	0,150	42,3	0,002

¹Valores provenientes del análisis de agua de una sola muestra.

LMP=Límite Máximo Permisible en Efluentes (Legislación Peruana).

Como se puede observar se presenta una mayor retención de As (51,6%) seguido de Pb (47,6%), Hg (42,3%) y Mn (40,0%). Este comportamiento está de acuerdo con los resultados obtenidos por *Slavee y Peckering* [24]. En dicho estudio se indica que el efecto del pH en retención de Cu, Pb, Cd y Zn empleando mezclas de arcillas (caolinitas, illitas y montmorillonitas) encontró que estas retenían a los metales en un intervalo de pH entre 5 y 7.

Sin embargo no se pudieron detectar diferencias entre los contenidos de Cd y Cr antes y después de la filtración, ya que estos valores se encontraron por debajo del límite de detección de la técnica.

Según *Cruz-Guzmán M.* y colaboradores [7] en su investigación la capacidad de adsorción de metales por las arcillas en efluentes de agua ha sido demostrada. Un factor importante que influye en la capacidad de adsorción de las arcillas es la proporción de esmectita; a mayor contenido de esmectita mayor será la adsorción de metales, indicando que la montmorillonita (esmectita) tiene capacidad de adsorción de metales pesados (Pb y Hg). También *Martinez*

Palacios JL y colaboradores [23] encontraron que las arcillas tienen gran capacidad de adsorción de Cd y Pb.

Respecto a los dos elementos que estaban por encima de la concentración permitida para su descarte (Hg y Pb) se observó una importante disminución después de pasar por el material filtrante. En el caso del Pb, su concentración quedó por debajo de los niveles permitidos mientras que para Hg, el valor de la concentración sigue siendo alto a pesar de que se redujo considerablemente. Por tanto, en este caso, el uso del filtro no fue suficiente para alcanzar los valores máximos permitidos para su vertido. Es importante señalar que al finalizar la experimentación los filtros fueron retirados de la cuneta de madera observando la resistencia y dureza de las mismas para luego ser llevadas a una poza de relave para su disposición final.

4. CONCLUSIÓN

- El análisis mediante DRX y la caracterización textural por adsorción/desorción de N₂ revela que el material arcilloso está compuesta principalmente por feldspatos (albita), cuarzo y minerales arcillosos como illita, caolinita y montmorillonita, presenta un área específica alta típica de los minerales arcillosos illita y montmorillonita, con un valor alto de volumen de poro y un valor de diámetro de poro típico de minerales arcillosos como montmorillonita o illita.
- Los resultados confirman que los filtros de mineral arcilloso activado y calcinado pueden utilizarse como adsorbentes para la remoción eficiente de metales pesados del efluente minero (Bocamina Gayco).
- Los resultados demuestran que los filtros de arcilla termoactivada contribuyeron en la reducción de la concentración de metales totales y disueltos, de los sólidos en suspensión y del pH en el agua filtrada. Sugiriendo que la capacidad de adsorción de los filtros de arcilla termoactivada es mayor para el Zn que para el Cu y el Fe en el efluente minero.

- Los resultados observados para la remoción de metales pesados (Pb, As, Mg y Hg) por los filtros durante el primer día de filtrado de agua fueron superiores al 40% mostrando ser eficaz para reducir la concentración de metales pesados en efluentes mineros.
- En este estudio tanto la purificación de la arcilla natural como la termoactivación ácida y la calcinación contribuyeron a mejorar su capacidad de adsorción de metales pesados. También el pH del agua cercano a la neutralidad probablemente fue otro factor que contribuyó a la adsorción.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Campos, N. (1990). *Heavy metal pollution in the Ciénaga Grande de Santa María, Colombian Caribbean*, *Caldasia* 16: 231 - 144 pp.
- [2] Royal Institute of Technology of Sweden. (1973). *Wastewater in the metal mining industry. Mining Mission of Perú. Tomo I. Estocolmo - Suecia*. 1-12 pp.
- [3] Southern Perú Copper Corporation. (1986). *Ecology and metallurgical mining operations in Toquepala, Cuajone e Ilo. Southern Perú Co. Corporation*. 30 pp.
- [4] Chiang, A. (1989). *Heavy metal levels in organisms, water and marine sediments collected in the V Region of Chile. Memories of the International Symposium on living resources, Santiago. Serie CPPS: 205 - 215 pp.*
- [5] Sun-Kou M.R., Obregón-Valencia D., Pinedo-Flores A., Paredes-Doig A.L. & Aylas-Orejón J. (2014). *Adsorption of heavy metals using activated carbons prepared from aguaje seeds. Rev. Soc. Quím. Perú. 80 (4); 225-236.*
- [6] Rodríguez-Sarmiento, D. & Pinzón, JA. (2001). *Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites. Applied Clay Science. 18: 173-181.*
- [7] Cruz-Guzmán M., R. Celis, MC. Hermosin & J. Cornejo (2002). *Adsorption-Desorption of heavy metals Pb (II) and Hg (II) by models of colloidal soil particles. Spanish Clays Society. Clays research in geology, agriculture, environment and materials science. 173-176.*
- [8] Andrade L., Covelo EF. & Vega FA. (2005). *Use of special clays for sewage treatment. Technological information. 16 (1): 3-10.*
- [9] Newman A., C., D., (1987) *Chemistry of clays and clays. (1): 1-480. Longman Scientific and technical, London, England.*
- [10] Mates, W., Madsen F & Kahr G. (1999). *Sorption of heavy-metal cations by Al and Zr-hidroxy-intercalated and pillared bentonite. Clays and Clay Minerals, 48, 617-629.*
- [11] Grzegorz J. & Grzegorz B. (2002). *Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals. Clays and Clay Minerals. 50; 771–783.*

- [12] Rueda ML., Volzone C. & Martínez SY. (2010). *Adsorption of Cadmium in Solution using Adsorbent Modified Tobaceous Material. Technological information.* 21 (4); 75-78.
- [13] Valenzuela F. & De Sousa P. (2001). *Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays.* Química Nova. 24 (3); 345-353.
- [14] Tuesta E., Vivas M., Sun K., & Gutarra A. (2005). *Study of the adsorption of textile dyes on thermo-activated clays.* Rev. Soc. Quim. Peru. 71 (1); 26-36.
- [15] Vargas Soriano NE., Cremades LV., Villareal J. & Medina D. (2013). *Determination of the maximum adsorption capacity of the land of arriera in the elimination of phosphates in aqueous solutions.* Rev. Natural Resources and Environmental Engineering. 12; 43-48.
- [16] *Compendio de la Legislación Ambiental Peruana, Volumen V. Decreto Supremo N° 010-2010-MINAM .- Aprueban Límites Máximos Permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero-metalúrgicas.*
- [17] *Límites fijados por la legislación Argentina Decreto 674/89/ Disposición 79179/90-Nación Decreto 674/89/. A nivel del Área Metropolitana de Buenos Aires las principales normas que fijan límites de calidad y emisión para efluentes industriales.*
- [18] Rietveld, H. M., (1969). *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures.* J. Appl. Crystal., 2, 65.
- [19] Rodríguez-Caravajal, J.,(1990) *Fullprof, a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Abstracts XV of Congress of the IUCr, Toulouse, France, pp. 127.*
- [20] ASTM D 3997 (1988). *Dry residue.* American Society for Testing and Materials. *Test Methods for Water Analysis.* Philadelphia, PA.
- [21] SAS Institute Inc. (2004). *SAS/STAT® 9.1 User's Guide.* Cary, NC: SAS Institute Inc. USA. 5121 p
- [22] Brunauer, Emmett, Teller. "The adsorption of gases in multimolecular layers". *J. Am. Chem. Soc.* 60, (309–319), 1938.
- [23] Martínez Palacios JL., Iturbe Argüelles R., & Páramo Vargas J. (2000). *Adsorption of Cadmium and Lead in clay from the valley of Mexico.* Engineering Institute, UNAM. Apdo. 70-472, 04510 Coyoacán, México D.F

- [24] Slavee & Peckering (1998). *Science and Technology for development*. (CYTED). p.241.
- [25] Pavón T., Campos E. & Olgúin M. (2000). *Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandita*. *Ciencia Ergo Sum*. 7 (3); 251-258.
- [26] Rodríguez-Pacheco RL.; Candela L. & Salvado V. (2006). *Adsorción y desorción de metales pesados en residuos mineros: histéresis del proceso*.
<https://www.researchgate.net/publication/263747056>
Adsorción y desorción de metales pesados en residuos mineros histéresis del proceso
- [27] Winnie M., Madsen F. & Kahr G. (1999). *Sorption of heavy-metal cations by Al and Zr-hydroxy-intercalated and pillared bentonite*. *Clays and Clay Minerals*. 47; 617-629.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

GENERALES

IV. CONCLUSIONES

El presente apartado puntualiza los resultados alcanzados a través del trabajo de tesis donde se utilizaron filtros construidos a partir de minerales arcillosos (Montmorillonita) como minerales adsorbentes de contaminante orgánico (Cristal Violeta) e inorgánicos (metales pesados). Los resultados presentados permiten concluir lo siguiente:

- El prototipo de filtro de arcilla fue elaborado de una manera muy sencilla y económica, lo que significa una enorme oportunidad para adsorber contaminantes orgánicos e inorgánicos. Sin embargo hay que considerar que cada tipo de arcilla presenta una diferente temperatura de cocción para evitar el colapso de la estructura arcillosa.
- Los resultados confirman que los filtros MMT calcinada y Material arcilloso-activado y calcinado pueden utilizarse como adsorbentes para la remoción eficiente del colorante catiónico CV y metales pesados de las aguas residuales mediante flujo continuo.
- Los filtros de MMT calcinada constituyen un adsorbente adecuado para la remoción del colorante catiónico CV mediante lechos empacados. Los análisis de caracterización por difracción de rayos X y la caracterización textural por adsorción/desorción de N₂ revela que la MMT sufre diversas reacciones/transformaciones al ser calcinada. Sin embargo, su mayor capacidad de adsorción estaría relacionado al aumento del espacio interlaminar. Los estudios realizados han mostrado que el flujo volumétrico y la altura del lecho son parámetros que influyen de forma importante en el proceso de adsorción. En este sentido la optimización realizada mediante el diseño de experimentos ha demostrado que el parámetro que más afecta a la capacidad de adsorción de los filtros de arcilla es el flujo volumétrico, siendo que se obtiene un menor tiempo de contacto entre el contaminante y el mineral y por ende, una menor remoción. Los resultados obtenidos mostraron un valor máximo para la capacidad de adsorción de 36,7 mg g⁻¹, en una condición de operación de

50 mgL⁻¹ de concentración inicial de CV, un flujo volumétrico de 33,3 mL min⁻¹ y una altura de lecho de 6,5 cm, dado que estas condiciones incrementan el tiempo requerido para alcanzar la saturación de la columna, permitiendo que mayor cantidad del colorante sea retenida en la columna empacada, las curvas de ruptura obtenidas a diferentes condiciones de operación de la columna muestran que el tiempo de ruptura aumenta cuando se incrementa la altura de lecho y se disminuye el flujo volumétrico. Los resultados de los modelos matemáticos implementados muestran que el modelo de Adams-Bohart ofrece un buen ajuste para el comportamiento dinámico de la parte inicial de la curva de ruptura. Así mismo, el modelo de Thomas señala una buena correlación con los datos experimentales para el proceso de adsorción de CV.

- El proceso de remoción de los cationes metálicos utilizando los filtros de arcilla activada y calcinada es una alternativa económica para la remoción de metales potencialmente tóxicos, para el tratamiento de efluentes mineros, evitando la contaminación que cada día se incrementa considerablemente. Actualmente la compañía minera Raura viene empleando este tipo de tratamiento para sus efluentes mineros, juntamente con la floculación, disminuyendo así los costos para la empresa y asegurando la sustentabilidad de la actividad. El análisis DRX y la caracterización textural por adsorción/desorción de N₂ revela que el material arcilloso presenta un valor alto de volumen de poro y un diámetro de poro típico de minerales arcillosos como montmorillonita o illita. Los resultados demuestran que los filtros de arcilla termoactivada contribuyeron en la reducción de la concentración de metales totales y disueltos, de los sólidos en suspensión y del pH en el agua filtrada. La adsorción de cationes metálicos Pb, As, Mg y Hg por los filtros de arcilla activada fueron superiores al 40% siendo mayor As. Para Cu, Fe y Zn, la capacidad de adsorción es mayor para el Zn que para el Cu y el Fe en el efluente minero. Considerando que la purificación de la arcilla, la termoactivación ácida, la calcinación y el pH cercano a la neutralidad contribuyeron a mejorar su capacidad de adsorción de metales pesados.

- A partir de los resultados hallados en este trabajo de tesis se decidió avanzar con los ensayos que permitan disminuir la concentración de Hg por debajo de los valores permitidos para su descarga (aumento de filtros en la cuneta, elaboración de filtros con arcillas purificadas).

CAPÍTULO V

ANEXO

MÉTODO 200.8

**DETERMINACIÓN DE OLIGOELEMENTOS EN AGUAS Y RESIDUOS DE
PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE - ESPECTROMETRÍA DE MASAS**

**VIGILANCIA AMBIENTAL LABORATORIO ACREDITADO DE OFICINA DE
INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO**

INSPECTORATE SERVICES PERÚ S.A.C E MINLAB

DETERMINACIÓN DE OLIGOELEMENTOS EN AGUAS Y RESIDUOS DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE - ESPECTROMETRÍA DE MASAS

1. ALCANCE Y APLICACIÓN

Este método proporciona procedimientos para la determinación de elementos disueltos en las aguas subterráneas, aguas superficiales y agua potable. También puede usarse para la determinación del total de las concentraciones de elementos recuperables en estas aguas, así como las aguas residuales, lodos y muestras de suelos. Este método es aplicable a los siguientes elementos:

Analito	Inspectorate services Perú/ Milab S.A.C. Número de registro (Número CAS)
Aluminio	(Al) 7429-90-5
Antimonio	(Sb) 7440-36-0
Arsénico	(As) 7440-38-2
Bario	(Ba) 7440-39-3
Berilio	(Be) 7440-41-7
Cadmio	(Cd) 7440-43-9
Cromo	(Cr) 7440-47-3
Cobalto	(Co) 7440-48-4
Cobre	(Cu) 7440-50-8
Dirigir	(Pb) 7439-92-1
Manganeso	(Mn) 7439-96-5
Mercurio	(Hg) 7439-97-6
Molibdeno	(Mo) 7439-98-7
Níquel	(Ni) 7440-02-0
Selenio	(Se) 7782-49-2
Plata	(Ag) 7440-22-4
Talio	(Tl) 7440-28-0
Torio	(Th) 7440-29-1
Uranio	(U) 7440-61-1
Vanadio	(V) 7440-62-2
Zinc	(Zn) 7440-66-6
Plomo	(Pb) 7448-65-3
Hierro	(Fe) 7440-22-4

Los límites de detección instrumentos estimados (IDL) para estos elementos se enumeran en la Tabla 1.

Estos están destinados como una guía para límites instrumentales típicos de

un sistema optimizado para las determinaciones de multielementos y empleando instrumentación comercial y de introducción de muestra de nebulización neumática.

2. RESUMEN DEL MÉTODO

Una parte alícuota de la muestra acuosa mezclada y homogénea se midió para procesamiento de la muestra con precisión. Para el análisis total recuperable de la muestra acuosa que contiene el material no disuelto, los analitos fueron solubilizados por reflujo suave con ácidos nítrico y clorhídrico. Después de enfriar, la muestra se completa hasta el volumen, se mezcla y se centrifuga durante la noche antes del análisis. Para la determinación de analitos disueltos en una parte alícuota de muestra acuosa filtrada o para el "análisis directo" determinación recuperable total de analitos. El método describe la determinación de múltiples elementos de elementos traza por ICP-MS. El Material de las muestras en solución se fueron introducidas por nebulización neumática en un plasma de radiofrecuencia en donde los procesos de transferencia de energía causa de desolvatación, la atomización y la ionización. Los iones son extraídos del plasma a través de una interfaz de vacío bombeo diferencial y se separan sobre la base de su relación de masa a carga mediante un espectrómetro de masas de cuadrupolo que tiene una capacidad de resolución mínima de anchura de pico 1 amu a la altura del pico de 5%. Los iones transmitidos a través del cuadrupolo fueron detectados por un multiplicador de electrones o detector de Faraday y la información de iones procesada por un sistema de manipulación de datos. Las interferencias relacionadas con la técnica fueron reconocidos y corregidos. Para tales correcciones se incluyó la compensación por interferencias elementales isobáricas e interferencias de iones poliatómicos derivados del gas de plasma, reactivos o matriz de la muestra, deriva instrumental, así como supresiones o incrementos de la respuesta del instrumento causado por la matriz de la muestra que fueron corregidos por el uso de estándares internos.

3. EQUIPO Y SUMINISTROS

- Acoplado inductivamente espectrómetro de masas de plasma:
- Instrumento capaz de escanear la masa rango 5-250 amu con una capacidad de resolución mínima de anchura de pico 1 amu a la altura del pico de 5%. Instrumento esta equipado con un sistema de detección de rango dinámico convencional o extendida.
- Compatible generador de radiofrecuencia con las regulaciones de la FCC.
- Suministro de argón gas - alto grado de pureza (99,99%).
- Bomba peristáltica de velocidad variable para la entrega solución al nebulizador.
- Controlador de flujo de masa en el suministro de gas nebulizador.
- Detector multiplicador de electrones.
- Balanza analítica, con capacidad de medir a 0,1 mg., entre otros.