



UNIVERSIDAD DE BELGRANO

# Las tesinas de Belgrano

**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Carrera de Licenciatura en Ciencias Químicas**

**Utilización de adsorbentes para la eliminación  
de contaminantes en aguas y efluentes  
líquidos**

**Nº 86**

**Natalí Paula Bravo**

**Tutora: Cecilia D. Ri Risio**

**Departamento de Investigación  
Abril 2004**



Hay dos maneras de difundir la luz:  
ser la lámpara que la emite  
o *el espejo que la refleja*"

Lin Yutang



## Agradecimientos

A Cecilia, mi guía a través del fascinante mundo de la química.

Quisiera agradecer a todas la personas que me apoyaron y me ayudaron a llevar a cabo este sueño, entre los cuales quiero destacar:

A Cecilia Di Risio, que no solo me ha dado información y formación, sino que me ha llevado de la mano, con amor, a lo largo de toda mi carrera.

A Ricardo Crubellati, por el asesoramiento técnico y la crítica constructiva.

A Charly, por el amor, por aguantarme las rabietas, por estar siempre a mi lado y por el buen humor.

A mis padres, por brindarme los medios y darme su amor y comprensión que hicieron posible que hoy yo esté aquí.

A mis hermanos, que aunque lejos siempre están conmigo.

A Marina y Mariano, por todos los fines de semana, las cenas, las risas y las charlas eternas.

A José y Eduardo, por hacerme más fácil el día a día.

Y a Ona.



## Indice

1. Síntesis .....	9
2. Introducción .....	9
3. Composición química, estructura, propiedades y usos de las arcillas .....	11
3.1 Estructura de los filosilicatos .....	11
3.2 Clasificación de los filosilicatos .....	13
3.3 Propiedades Fisicoquímicas .....	13
3.3.1 Área Específica.....	14
3.3.2 Capacidad de Intercambio Iónico .....	14
3.3.3 Hidratación e hinchamiento .....	15
3.3.4 Plasticidad .....	15
3.3.5 Tixotropía .....	15
3.4 Arcillas industriales .....	15
3.4.1 Caolines y arcillas caoliníferas .....	16
3.4.2 Bentonitas .....	16
3.4.3 Paligorskyta – Sepiolita .....	17
3.4.4 Otros tipos de arcillas especiales .....	17
3.4.5 Aplicaciones .....	17
4. Utilización de arcillas como adsorbentes de contaminantes acuosos .....	18
5. Parte experimental .....	20
5.1 El cromo como contaminante .....	20
5.2 Caracterización del adsorbente utilizado .....	21
5.2.1 Análisis químico.....	21
5.2.2 Determinación del área específica.....	22
5.3 Estudios de adsorción de cromo .....	26
5.3.1 Determinación de la capacidad de adsorción de la bentonita. Determinación de cromo por espectrometría de absorción molecular UV – Visible .....	26
5.3.2 Determinación de la capacidad de adsorción de la bentonita utilizando un método radioquímico .....	27
6. Discusión y Conclusiones .....	30
7. Bibliografía y Referencias .....	31



## 1. Síntesis

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio acerca de un tipo especial de materiales inorgánicos, que se definen genéricamente como arcillas, resaltando sus características físicoquímicas y propiedades y la relación de estas propiedades con su uso como adsorbentes de contaminantes acuosos. También se pretende revisar críticamente los avances realizados en este tema.

Se realizaron ensayos para estudiar la capacidad de adsorción para un sistema específico, bentonita como adsorbente de cromo hexavalente.

Para la determinación de Cr(VI) se utilizaron dos metodologías analíticas diferentes: espectrometría de absorción molecular UV-visible y empleo de técnicas radioquímicas con  $^{51}\text{Cr}$  como trazador radiactivo.

No se ha pretendido concluir el trabajo hasta el nivel de la utilización a escala industrial del adsorbente propuesto; a nivel experimental, el objetivo es presentar el desarrollo metodológico necesario para llegar a la aplicación tecnológica final.

El presente trabajo se realizó en el marco del Proyecto de Investigación en Cátedra titulado "Adsorbentes para eliminación de contaminantes en aguas y suelos", financiado por la Universidad de Belgrano, que fue desarrollado durante el año 2000, principalmente en los laboratorios de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Belgrano. El comienzo del trabajo experimental consistió precisamente en la organización y adecuación de un laboratorio para desarrollar este proyecto.

Los resultados presentados no pretenden agotar el tema propuesto, sino hacer un aporte en cuanto a la revisión bibliográfica, la puesta a punto de metodologías de análisis y la obtención de datos para el caso particular de un adsorbente dado (bentonita industrial) y un contaminante de interés (cromo).

## 2. Introducción

El presente trabajo está orientado a revisar los estudios acerca de la interacción entre distintos tipos de arcillas y minerales y una serie de sustancias químicas que son contaminantes potencialmente presentes en aguas naturales, efluentes industriales y suelos. El empleo de este tipo de minerales como adsorbentes de contaminantes es una posibilidad que está siendo estudiada por distintos grupos de investigación y el tema tiene una interesante repercusión a nivel de lo que hoy se conoce como "química ambiental".

Los estudios sobre tratamiento y disposición de aguas y efluentes industriales que contienen metales pesados, sustancias radiactivas y contaminantes orgánicos (pesticidas, herbicidas, fertilizantes y otras sustancias sintéticas) son de particular interés y están adquiriendo más importancia, debido a las cada vez más rígidas regulaciones ambientales.

Por otra parte, el estudio de los mecanismos de adsorción de materiales naturales (que constituyen un modelo para evaluar el comportamiento de suelos) es de interés para los casos en los que se estudia la migración de contaminantes a través del ambiente (por ejemplo, en el análisis de la capacidad de un suelo o lecho para retener los contaminantes que puedan estar en contacto con él).

El desarrollo industrial ha promovido en gran medida la contaminación del ambiente y es fundamental que se desarrollen líneas de investigación orientadas hacia la implementación de tecnologías adecuadas para reducir la contaminación existente, o para prevenir un incremento de la misma.

El vertido de residuos industriales y domésticos a ríos y lagos es fuente de diversos problemas que afectan a los recursos hídricos en diferentes regiones; las alteraciones del equilibrio de ecosistemas acuáticos y los riesgos que se derivan para la salud pública de las poblaciones han llevado al desarrollo de un gran número de investigaciones tendientes a minimizar los riesgos (prevención de contaminación), mediante el desarrollo de las denominadas genéricamente "tecnologías limpias" y en los casos de contaminaciones efectivas, a reparar en lo posible los daños causados (remoción de contaminantes en los sistemas afectados).

Las principales fuentes de contaminación del agua por agentes externos son: compuestos orgánicos, incluyendo pesticidas, productos industriales, sustancias activas en detergentes y productos de descomposición de otros compuestos orgánicos, derramamiento de petróleo, minerales y productos químicos inorgánicos y sustancias radiactivas provenientes de desechos de torio y uranio de minas o refinerías o de plantas nucleares de producción de energía o de reprocesamiento de residuos radiactivos.

Diferentes industrias son fuentes de contaminación por vertido de metales pesados altamente tóxicos (cromo, mercurio, plomo, antimonio, cadmio, arsénico, uranio, torio, éstos últimos radiactivos y por lo tanto con un riesgo adicional para la salud humana). La solubilidad en agua de los iones metálicos es en la

mayoría de los casos muy alta comparada con los límites fijados para proteger la salud humana y animal. En general, estos metales pesados poseen propiedades tóxicas acumulativas. El tratamiento de los efluentes industriales resulta imprescindible, a fin de minimizar la liberación al ambiente de dichos elementos.

La contaminación de suelos y aguas subterráneas por compuestos orgánicos utilizados en la explotación agropecuaria (pesticidas, herbicidas, fertilizantes) está siendo tenida en cuenta como un factor muy peligroso para la salud humana. Muchos de estos compuestos son carcinogénicos (probada o potencialmente) y aún a muy bajas concentraciones resultan en un riesgo para el hombre. Aunque estos compuestos son en general no polares, su solubilidad en agua suele ser mayor que el valor límite permitido, por eso se ha trabajado ampliamente en estudios para determinar su destino final y las características de su transporte en los medios naturales.

En este marco general, el desarrollo de metodologías de análisis químico cada vez más sensibles, para alcanzar los límites aceptados para la calidad del agua y permitir la detección de contaminantes a niveles cada vez más bajos (y en una amplia variedad de matrices químicas complejas) y para poder controlar adecuadamente los procesos propuestos para remediar los daños, es un tópico que merece especial atención.

El uso de tecnologías más o menos sofisticadas para la depuración de aguas residuales industriales se extiende progresivamente, debido a la fijación de límites cada vez más restrictivos para la concentración de contaminantes.

Los primeros tratamientos convencionales reducen los índices de demanda biológica y química de oxígeno y el 90% de los sólidos disueltos, pero no suelen ser suficientes para la remoción de metales pesados y aniones, complejos metálicos, pesticidas, herbicidas y surfactantes.

Los procedimientos que utilizan sustancias que basan su funcionamiento en procesos de intercambio iónico y adsorción presentan alta eficacia en la remoción de contaminantes ya que pueden combinar los procesos específicos de intercambio de iones con los menos específicos de adsorción física y tamizado molecular. El uso de arcillas naturales como intercambiadores ha sido ampliamente explorado en el pasado y los esfuerzos modernos se basan en el desarrollo de materiales de este tipo modificados mediante diferentes tratamientos, lo que permite aumentar sus capacidades de adsorción y su selectividad, para aumentar la eficiencia de los procesos industriales de remoción de contaminantes. Una de las mayores ventajas que presentan es su relativamente bajo costo, lo que permite que las aplicaciones a nivel industrial sean factibles.

El uso de carbón activado ha sido considerado durante mucho tiempo como un medio efectivo para la remoción de sustancias químicas sintéticas (SQS) presentes en aguas naturales (superficiales y subterráneas) pero, debido a la presencia de una importante cantidad de materia orgánica disuelta en aguas naturales (moléculas relativamente pequeñas como proteínas, lípidos e hidratos de carbono y moléculas mucho más grandes y estables, como los ácidos húmicos y fúlvicos, que en realidad son los más importantes componentes orgánicos (MOD) de los sistemas naturales), se presentan dificultades metodológicas ya que la sustancia orgánica disuelta compite con las sustancias químicas sintéticas por los sitios normales de adsorción. Por otra parte, la interacción entre MOD y SQS puede aumentar la solubilidad de estos últimos y reducir la afinidad para la adsorción a partir de la solución.

Allí radica la utilidad del desarrollo de adsorbentes que puedan proveer alta selectividad, para eliminar las potenciales interferencias que se presentan en el caso de trabajar con aguas subterráneas contaminadas (una matriz química compleja).

Es posible clasificar los procesos de depuración en dos categorías generales, dependiendo de su interacción con los contaminantes; la remoción es el primer tipo y lo más importante a evaluar es la capacidad de remoción, que determina los usos potenciales de la sustancia utilizada: una alta capacidad y un bajo costo del material son requerimientos para que los procesos desarrollados sean aplicables industrialmente. El segundo tipo de proceso se basa en la destrucción del contaminante, tal que los productos sean inocuos desde el punto de vista de la contaminación ambiental (por ejemplo, en el caso de un típico contaminante inorgánico, la reducción de Cr (VI) a Cr (III)).

Esta breve introducción tiene por objeto demostrar la utilidad del estudio de sustancias adsorbentes para la remoción de contaminantes, un tema que está siendo explorado ampliamente por la comunidad científica y en el que hay aún un amplio campo para explorar.

### 3. Composición química, propiedades y usos de las arcillas

El término arcillas (genéricamente conocidas como clays, en inglés) se usa habitualmente con diferentes significados:

- ❑ Desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físicoquímicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a 2 mm).
- ❑ Desde el punto de vista petrológico la arcilla es una roca sedimentaria, en la mayor parte de los casos de origen detrítico, con características bien definidas. Para un sedimentólogo, arcilla es un término granulométrico, que abarca los sedimentos con un tamaño de grano inferior a 2 mm.
- ❑ Para un ceramista una arcilla es un material natural que cuando se mezcla con agua en la cantidad adecuada se convierte en una pasta plástica. Desde el punto de vista económico las arcillas son un grupo de minerales industriales con diferentes características mineralógicas y genéticas y con distintas propiedades tecnológicas y aplicaciones.

Por tanto, el término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula; en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 2 mm. Según esto todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños; incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldspatos, etc.) pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan los 2 mm.

Las arcillas son constituyentes esenciales de los suelos y sedimentos debido a que son mayoritariamente productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan.

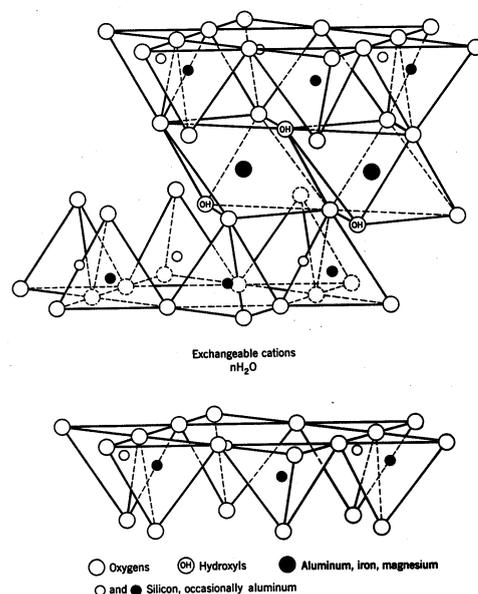
#### 3.1 Estructura de los filosilicatos

Los filosilicatos presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos  $(\text{SiO})_4^{4-}$  se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ , que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas, los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ .

Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas. En ellas algunos cationes  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ , pueden estar sustituidos por  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  y más raramente por  $\text{Li}^{1+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Zn}^{2+}$ . El plano de unión entre ambas capas está formado por los átomos de oxígeno de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales) y por grupos  $(\text{OH})^-$  de la capa octaédrica, de forma que, en este plano, quede un grupo  $(\text{OH})^-$  en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los grupos  $(\text{OH})^-$  son reemplazados por los átomos de oxígeno de los tetraedros, como se muestra en la Figura 1.

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan bilaminares, 1:1, ó T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina.

Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina trioctaédrica ( $\text{Mg}^{2+}$  dominante en la capa octaédrica). Si sólo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se denomina dioctaédrica (el  $\text{Al}^{3+}$  es el catión octaédrico dominante).

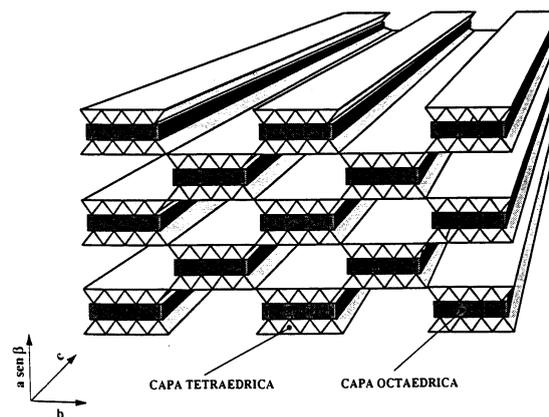


En algunos filosilicatos (por ejemplo en esmectitas, vermiculitas y micas), las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de algunos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes (como por ejemplo en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se las denomina T:O:T:O ó 2:1:1. La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos ( $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) o alcalinotérreos ( $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas.

También pertenecen a este grupo de minerales la sepiolita y la paligorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales con el resto de los filosilicatos. Estructuralmente están formadas por láminas discontinuas de tipo mica. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, éstos tienen hábito fibroso (como se muestra en la Figura 2) ya que la capa basal de átomos de oxígeno es continua, pero los oxígenos apicales sufren una inversión periódica cada 8 posiciones octaédricas (sepiolita) o cada 5 posiciones (paligorskita). Esta inversión da lugar a la interrupción de la capa octaédrica, que es discontinua.

**Figura 2: Estructura de filosilicatos tipo sepiolita y paligorskita**



### 3.2 Clasificación de los filosilicatos

Los filosilicatos se clasifican atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos, como se puede ver en la Tabla 1.

**Tabla 1: Clasificación de los filosilicatos**

	Dioctaédricos		Trioctaédricos	
<b>Bilaminares</b> T:O 1:1	CANDITAS	Caolinita $Al_2Si_4O_{10}(OH)_8$	SERPENTINAS	Antigorita $Si_4Mg_6O_{10}(OH)_8$
		Nacrita		Crisolito
		Dickita		Lizardita
		Halloysita		Bertierina
<b>Trilaminares</b> T:OT 2:1	Pirofilita		Talco	
	ESMECTITAS	Montmorillonita $Ca_{0.25}Si_4(Al_{1.5}Mg_{0.5})^{IV}O_{10}(OH)_2$	ESMECTITAS	Saponita $Ca_{0.25}(Si_{3.5}Al_{0.5})^{IV}Mg_3O_{10}(OH)_2$
		Beidellita $Ca_{0.25}(Si_{3.5}Al_{0.5})^{IV}Al_2^{VI}O_{10}(OH)_2$		Hectorita $Ca_{0.25}Si_4(Mg_{2.5}Li_{0.5})^{VI}O_{10}(OH)_2$
		Nontronita		
	Vermiculitas		Vermiculitas $Ca_{0.65}(Si_{2.86}Al_{1.14})^{IV}(Mg_{2.83}Al_{0.15}Fe_{0.01})^{VI}O_{10}(OH)_2$	
	Illitas		MICAS	Biotita $K(Si_3Al)^{IV}(Mg, Fe^{2+})_3^{VI}O_{10}(OH)_2$
	MICAS	Moscovita $K(Si_3Al)^{IV}Al_2^{VI}O_{10}(OH)_2$		Flogopita $K(Si_3Al)^{IV}Mg_3^{VI}O_{10}(OH)_2$
Paragonita $Na(Si_3Al)^{IV}Al_2^{VI}O_{10}(OH)_2$		Lepidolita $K(Si_{3.5}Al_{0.5})^{IV}(Al_{1.25}Li_{1.75})^{VI}O_{10}(OH)_2$		
<b>T:O:T:O</b> 2:1:1	CLORITAS $(Fe, Mg, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$			
<b>Fibrosos</b>	Paligorskita $(Mg, Al)_2Si_4O_{10}(OH) - 4H_2O$		Sepiolita	

(Sólo se muestran algunos ejemplos de las fórmulas ideales)

### 3.3 Propiedades fisicoquímicas

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades fisicoquímicas. Dichas propiedades derivan, principalmente, de:

- Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 mm).
- Su morfología laminar (filosilicatos).
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, presentan un valor elevado del área superficial y una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interactuar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.

### 3.3.1 Área específica

El área específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que ésta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m<sup>2</sup>/g.

Las arcillas poseen una elevada área específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad.

En la Tabla 2 se muestran algunos ejemplos de valores de superficies específicas de arcillas:

**Tabla 2: Área específica de algunas arcillas**

Arcilla	Área específica (m <sup>2</sup> /g)
Caolinita de elevada cristalinidad	< 15
Caolinita de baja cristalinidad	< 50
Halloysita	< 60
Illita	< 50
Montmorillonita	80 – 300
Sepiolita	100 – 240
Paligorskita	100 - 200

### 3.3.2 Capacidad de intercambio iónico

Es una propiedad fundamental de las esmectitas (grupo a la cual pertenecen las bentonitas). 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. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80% de la carga neta de la partícula; es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica del medio. Corresponden a propiedades inherentes a los bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina.

En la Tabla 3 se muestran algunos ejemplos de valores de la capacidad de intercambio catiónico para diferentes arcillas.

**Tabla 3: Capacidades de intercambio catiónico de algunas arcillas**

Arcilla	Capacidad de intercambio catiónico (meq / 100g)
Caolinita	3 – 5
Halloysita	10 – 40
Illita	10 – 50
Clorita	10 – 50
Vermiculita	100 – 200
Montmorillonita	80 – 200
Paligorskita	20 – 35

La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales (área específica y porosidad) y existen dos tipos de procesos que difícilmente se dan en forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato).

Con respecto a la adsorción de aniones, diferentes estudios muestran que el proceso fundamental es debido a la formación de complejos superficiales, en los cuales los aniones de interés se unen a la superficie por mecanismos fundamentalmente electrostáticos, con amplia dependencia de las condiciones del medio.

### 3.3.3 Hidratación e hinchamiento

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmectitas y su importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son las de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  como cationes de cambio, su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

### 3.3.4 Plasticidad

Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma un recubrimiento sobre las partículas laminares, produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce una fuerza sobre ellas.

La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento.

Generalmente, esta plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los índices de Atterberg (Límite Líquido, Límite Plástico y Límite de Retracción). Estos límites marcan una separación arbitraria entre los cuatro estados o modos de comportamiento de un suelo sólido, semisólido, plástico y semilíquido o viscoso.

La relación existente entre el límite líquido y el índice de plasticidad ofrece una gran información sobre la composición granulométrica, comportamiento, naturaleza y calidad de la arcilla. Existe una gran variación entre los límites de Atterberg de diferentes minerales de la arcilla, e incluso para un mismo mineral arcilloso, en función del catión de cambio. En gran parte, esta variación se debe a la diferencia en el tamaño de partícula y al grado de perfección del cristal. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

### 3.3.5 Tixotropía

La tixotropía se define como el fenómeno consistente en la pérdida de resistencia de un coloide, al amasarlo y su posterior recuperación con el tiempo. Las arcillas tixotrópicas cuando son amasadas se convierten en un verdadero líquido. Si, a continuación, se las deja en reposo recuperan la cohesión, así como el comportamiento sólido. Para que una arcilla tixotrópica muestre este especial comportamiento deberá poseer un contenido en agua próximo a su límite líquido. Por el contrario, en torno a su límite plástico no existe posibilidad de comportamiento tixotrópico.

## 3.4 Arcillas industriales

Hoy en día las arcillas comerciales, aquellas 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 dedica, preferentemente a la fabricación de materiales de construcción y agregados. Sólo un 10% se dedica a otras industrias (cargas minerales para papel y caucho, pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, etc.)

En general, al primer tipo (las que se utilizan en construcción) se las denomina arcillas cerámicas, arcillas para la construcción o arcillas comunes; son arcillas compuestas por dos o más minerales de la arcilla, generalmente illita y esmectita, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos (por ejemplo carbonatos y cuarzo). Se utilizan para la fabricación de materiales de construcción y agregados.

Al segundo tipo se las denomina arcillas especiales, son arcillas constituidas fundamentalmente por un sólo tipo de mineral arcilloso y sus propiedades dependen esencialmente de las características de ese mineral. Estas, a pesar de ser mucho menos importantes en volumen, suponen más del 70 % del valor de las arcillas comerciales y son objeto de comercio internacional.

Las arcillas especiales se pueden dividir en caolines y arcillas caoliníferas y bentonitas, sepiolita y paligorskita:

### 3.4.1 Caolines y arcillas caoliníferas

Un caolín es una roca que contiene una cierta proporción de minerales del grupo caolín (silicatos bilaminares del grupo de las candiditas: caolinita, dickita, halloysita y nacrita), que puede ser económicamente extraída y concentrada. Se trata, generalmente, de una arena caolinífera, granito o gneis caolinitizado, que es necesario procesar para enriquecer en minerales del grupo del caolín.

La arcilla caolinífera es también un caolín en sentido amplio. Igualmente, se trata de una arcilla compuesta, fundamentalmente, de minerales del grupo caolín. Esta no se procesa, se usa tal cual, e inicialmente los porcentajes en minerales del grupo caolín son más altos que en el caolín (>50%). Cuando el caolín se usa para cerámica blanca recibe la denominación de China Clay.

El caolín, tal como se obtiene en una explotación posee un contenido variable de caolinita y de halloysita que normalmente no llega al 20%; además suele tener cuarzo, feldespatos, micas y, dependiendo de la roca madre, otro tipo de minerales accesorios. Para concentrar el mineral es preciso someterlo a diferentes procesos que eleven el contenido en filosilicatos por encima del 80 %. El producto final, generalmente, recibe el nombre de caolín lavado.

Otro término utilizado para arcillas especiales, con un indudable significado industrial, es el de arcillas refractarias: arcillas caoliníferas utilizadas para la fabricación de materiales cerámicos refractarios.

Dentro de este grupo pueden incluirse las denominadas ball-clays, o arcillas caoliníferas plásticas y dispersables en agua, que son grises o negras pero que cuecen blanco. Son los materiales más interesantes para la fabricación de cerámica blanca de gran calidad. Las fire-clays o arcillas refractarias propiamente dichas, suelen tener óxidos de hierro, lo que hace que no cuezan blanco. Las flint-clays o arcillas caoliníferas duras, carentes de plasticidad se utilizan fundamentalmente para la fabricación de refractarios silicoaluminosos. Por último las Tonsteins (Underclays), son muy similares a las flint-clays, son niveles volcánicos.

### 3.4.2 Bentonitas

Una bentonita es una roca compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, independientemente de cualquier connotación genética.

Los criterios de clasificación utilizados por la industria se basan en su comportamiento y propiedades fisicoquímicas; la clasificación industrial más aceptada establece tipos de bentonitas en función de su capacidad de hinchamiento en agua:

- Bentonitas altamente hinchables o sódicas
- Bentonitas poco hinchables o cálcicas
- Bentonitas moderadamente hinchables o intermedias

El término fuller'earth es utilizado por los ingleses para denominar a arcillas constituidas fundamentalmente por montmorillonita con  $\text{Ca}^{+2}$  como catión de intercambio, mientras que el término usado en los Estados Unidos de América es el de arcillas paligorskíticas. A las bentonitas cálcicas que los ingleses denominan fuller'earth, en EEUU se las denomina bentonitas no hinchables.

Otras clasificaciones se basan en criterios distintos, así, por ejemplo, en EEUU se utiliza el término «Bentonitas del Sur» (Southern Bentonites) como equivalentes de bentonitas cálcicas ya que la mayor parte de la bentonita cálcica norteamericana se explota cerca del Golfo de México, denominándose «bentonita tipo Wyoming» a las bentonitas sódicas.

En ocasiones se procede a someter a las bentonitas a procesos físicos y químicos que tienen por objeto potenciar algunas de sus propiedades para determinadas aplicaciones industriales. Desde el punto de vista industrial tienen gran importancia los procesos destinados bien a modificar las propiedades de superficie del mineral mediante tratamientos de distinta naturaleza (tratamiento ácido, térmico, o de pilarización) o bien a modificar la composición química del espacio interlamilar. El tratamiento ácido produce la destrucción del mineral por disolución de la capa octaédrica, generando sílice amorfa procedente de la capa tetraédrica lo cual conlleva un considerable incremento de la área específica. Además, se consigue aumentar la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica. Las variaciones en el tipo de arcilla (granulometría y mineralogía) y en el tipo y grado de acidificación (tipo de ácido, temperatura, tiempo de contacto, proporción de arcilla, etc.) darán lugar a diferentes productos con diversas propiedades.

Igualmente, se puede efectuar una activación sódica, sobre bentonitas cálcicas, tratándolas con carbonato cálcico, para obtener bentonitas sódicas.

Norteamérica, Europa y Japón son los principales productores de bentonitas activadas.

Si los cationes de cambio inorgánicos de una esmectita son sustituidos por cationes orgánicos de cadena larga tipo compuestos tetraamonio o alquilamina, a esta arcilla se la denomina arcilla organofílica.

Las arcillas naturales son organofóbicas; sin embargo, cuando son modificadas orgánicamente presentan afinidad por las moléculas orgánicas; por ello tienen importantes aplicaciones como adsorbentes de residuos orgánicos. Además son hidrofóbicas, adecuadas para su empleo en la fabricación de pinturas, como gelificantes de líquidos orgánicos, en lubricantes, etc.

En 1970 comenzó a funcionar por primera vez en Houston (Texas) una planta de fabricación de montmorillonita sintética. Se trata, en realidad, de un interestratificado al azar illita/montmorillonita. El material se vende para catálisis en cracking, hidrogenación/deshidrogenación y como componente en catalizadores hidrotratantes.

### 3.4.3 Paligorskita-Sepiolita

Las sepiolitas y paligorskitas son arcillas con un contenido en dichos minerales superior al 50 %. Son minerales con hábito fibroso con una enorme área superficial debida tanto al pequeño tamaño de partícula como a la porosidad estructural que presenta su estructura.

Su peculiar estructura les confiere una serie de propiedades, entre ellas las de formar suspensiones poco afectadas por la concentración iónica y una enorme capacidad de adsorción, por lo que son utilizados como poderosos decolorantes y absorbentes. También tienen propiedades reológicas, son capaces de formar geles y suspensiones estables de alta viscosidad a bajas concentraciones de sólido. Al igual que las esmectitas, son susceptibles de ser activadas mediante tratamientos térmicos y ácidos.

### 3.4.4 Otros tipos de arcillas especiales

También pueden considerarse arcillas especiales las halloysitas, compuestas fundamentalmente por halloysita, mineral del grupo del caolín y las hectoritas, compuestas por hectorita, una esmectita. Las arcillas halloysíticas también pueden considerarse caolines y las hectoritas un tipo de bentonitas. Ambos tipos son muy escasos en el mundo.

Recientemente el termino arcilla especial ha sido restringido aún más por algunos autores y lo reservan para arcillas raras como la sepiolita o la hectorita, poco abundantes, o como la paligorskita y las bentonitas blancas. También lo usan para arcillas modificadas químicamente como las bentonitas activadas con tratamientos ácidos u organofílicas, quedando fuera de la denominación de arcillas especiales los caolines, bentonitas y por supuesto, las arcillas comunes.

### 3.4.5 Aplicaciones

Desde el punto de vista industrial, la mayor parte de las aplicaciones no requieren especificaciones estrictas en cuanto a composición química (composición de las capas tetraédrica y octaédrica). Sin embargo, en el caso de las bentonitas sí tiene importancia la composición química del espacio interlamina y sus propiedades fisicoquímicas.

### Arcillas comunes

El principal uso de estos materiales arcillosos se da en el campo de la cerámica de construcción (tejas, ladrillos, tubos, baldosas), alfarería tradicional, lozas, azulejos y gres.

Prácticamente todas las arcillas son aptas para estos usos, primando las consideraciones económicas.

Además, son utilizadas en la manufactura de cementos, como fuente de alúmina y sílice y en la producción de áridos ligeros (arcillas expandidas).

### Caolín

Se trata de un mineral muy importante desde el punto de vista industrial. Ha sido utilizado desde antiguo para numerosos usos. En el siglo XVI adquirió gran fama entre la nobleza la porcelana fabricada a base de pastas cerámicas ricas en caolín.

Los principales usos a los que se destina en la actualidad son:

- ❑ *Carga mineral para papel.*
- ❑ *Cerámica y refractarios.*

Además se utilizan caolines, en menores proporciones, en otras industrias: como carga para pinturas, aislantes y caucho. También como carga de abonos, pesticidas y alimentos de animales.

La industria química consume cantidades importantes de caolín en la fabricación de sulfato, fosfato y cloruro de aluminio, así como para la fabricación de zeolitas sintéticas. A partir del caolín calcinado se obtienen catalizadores y fibras de vidrio.

La industria farmacéutica utiliza caolín como elemento inerte en cosméticos y como elemento activo en absorbentes estomacales.

### **Bentonitas**

Son muy numerosos los usos industriales de las bentonitas, tanto que resulta difícil enumerarlos todos. Los más importantes son:

- Arenas de moldeo
- Lodos de perforación
- Como agente aglutinante en la producción de "pellets"
- Absorbentes

La elevada área específica de la bentonita, le confiere una gran capacidad tanto de absorción como de adsorción. Debido a esto se emplea en decoloración y clarificación de aceites, vinos, sidras, cervezas, etc. Tienen gran importancia en los procesos industriales de purificación de aguas que contengan diferentes tipos de aceites industriales y contaminantes orgánicos.

#### *Material de Sellado*

La creciente importancia que está tomando en los últimos años la legislación en lo referente a medio ambiente, ha favorecido la apertura y desarrollo de todo un mercado orientado hacia el uso de bentonitas como material de sellado en depósitos de residuos tanto tóxicos y peligrosos, como radiactivos de baja y media actividad.

Esta utilidad de las bentonitas como material de sellado se basa fundamentalmente en algunas de sus propiedades características, como son: su elevada área específica, gran capacidad de hinchamiento, buena plasticidad y lubricidad, alta impermeabilidad, baja compresibilidad. Las bentonitas más utilizadas para ese fin son las sódicas, por tener mayor capacidad de hinchamiento.

#### *Alimentación animal*

La bentonita tiene una doble misión: actúa como promotor del crecimiento y como atrapador de toxinas. Esto se debe a que el alimento mezclado con bentonita, debido a su gran capacidad de adsorción, permanece más tiempo en la zona intestinal, la arcilla adsorbe el exceso de agua y hace que los nutrientes permanezcan más tiempo en el estómago, siendo mayor su rendimiento (mayor producción). Por otro lado adsorben toxinas, no pudiendo éstas, por tanto, atravesar las paredes intestinales.

#### *Catálisis*

Son utilizadas en reacciones de desulfuración de gasolina, isomerización de terpenos, polimerización de olefinas, cracking de petróleo, etc.

Las propiedades catalíticas de las bentonitas son resultado directo de su elevada área específica y tipo de centros activos.

#### *Industria farmacéutica*

Son utilizadas como excipiente por la industria farmacéutica. Debido a que no son tóxicas, ni irritantes y a que no pueden ser absorbidas por el cuerpo humano, se utilizan para la elaboración de preparaciones tanto de uso tópico como oral. Se utilizan como adsorbentes, estabilizantes, espesantes y como modificadores de la viscosidad.

### **Paligorskita y sepiolita**

Los usos de estas dos sustancias son consecuencia de sus propiedades reológicas, tixotropía, alta área específica, baja capacidad de intercambio y sobre todo su elevado poder absorbente. Por ello se utilizan en:

- Como absorbentes, para lechos de animales, suelos, etc.
- Como soporte en aerosoles y aerogeles para pesticidas y fertilizantes
- Por sus propiedades adsorbentes, en la purificación de productos de petróleo, azúcar, etc.
- En procesos de filtración, floculación y clarificación
- Por sus propiedades reológicas, en lodos de perforación, farmacia, pinturas, resinas, cosmética
- En cerámica y aislantes
- En nutrición animal

## **4. Utilización de arcillas como adsorbentes de contaminantes acuosos**

Las propiedades anteriormente descritas de las arcillas se explotaron ampliamente para su uso como adsorbentes de distintos contaminantes.

En los últimos años, la preocupación por el cuidado del medio ambiente ha llevado a generar investigaciones para remover los contaminantes de los residuos industriales a través del empleo de materiales

económicos, entre los que figuran las arcillas. Asimismo, el estudio del comportamiento de diferentes contaminantes en medios naturales ha tenido particular atención.

A grandes rasgos, los estudios pueden clasificarse en aquellos que ponen énfasis en los mecanismos y la cinética de adsorción de los compuestos de interés y en los que el objetivo fundamental está orientado a cuantificar la capacidad de adsorción, con vistas al desarrollo de procesos de decontaminación.

Griffin et al. (1977), encontraron que la remoción de mercurio por caolinita y montmorillonita depende del pH y se incrementa con el aumento del pH de 2,0 a 8,0. Los resultados informados indican que la remoción de mercurio utilizando montmorillonita resulta cinco veces mayor que utilizando caolinita.

Slavec & Pickering (1981), estudiaron los efectos de pH en la retención de cobre, plomo, cadmio, cromo y zinc en mezclas arcillosas en medio ácido. Los materiales arcillosos utilizados fueron caolinita, illitas y bentonitas. La adición de ácidos dio por resultado un incremento en la adsorción de metales pesados en el ámbito de pH entre 3,0 y 6,0.

Helios & Rybicka (1983), estudiaron la adsorción de zinc, cadmio y magnesio en arcillas minerales tales como montmorillonita, beidellita, caolinitas e illitas. Basado en sus estudios, ellos sugirieron el uso de mezclas de minerales conteniendo arcillas caolinitas, illitas y montmorillonitas para uso como adsorbentes para la remoción de metales pesados. Los experimentos de tipo batch mostraron que a bajas concentraciones de metal (1 a 40 mg/L), usando arcillas de la serie de las esmectitas (illita y montmorillonita), se obtenía un 80 a 90% de remoción de dichos metales y sólo un 50% usando caolinita.

Srivastava et al. (1989), encontraron que la bentonita era mejor adsorbente para el Pb (II) y Cd (II), comparado con la caolinita. El cadmio se adsorbió más que el plomo en ambos minerales. Los resultados indicaron que la adsorción de los metales aumenta con el incremento del pH y disminuye con el aumento de la temperatura. Además, encontraron que ni la isoterma de Freundlich, ni la isoterma de Langmuir podían describir exactamente la adsorción de los metales en la caolinita. Sin embargo, el modelo de Langmuir dio una mejor representación. La cantidad de adsorbato requerida para la formación de una monocapa completa fue de 0,41 meq/g para el Pb (II) y 0,52 meq/g para el Cd (II). Se determinó que la difusión intrapartícula puede proponerse como el mecanismo limitante de la velocidad de adsorción del Pb (II) y Cd (II) en la montmorillonita.

Barnes et al. (1990), utilizaron caolinitas y bentonitas para la remoción del cromo en los desechos del Estado de New Jersey y encontraron que las bentonitas eran mejores adsorbentes que las caolinitas para dicha adsorción.

Los estudios de adsorción en batch de M.R. Sun Kou y H. Fayad San Niego (1992), utilizando bentonitas termoactivadas para remover cromo de efluentes industriales, indican que: a) el tratamiento termoácido aplicado a las bentonitas afecta el grado de adsorción del cromo. b) las concentraciones de ácido moderadas (1 N) favorecen la adsorción del cromo sobre las arcillas. c) la adsorción del cromo hexavalente se ve afectada por el pH, siendo mayor en el ámbito de 2,5 a 3,5. d) la capacidad de adsorción de la arcilla aumenta a temperaturas menores de 30°C. e) el proceso de adsorción del cromo (III) sobre la arcilla es muy lento, requiriéndose 12 horas.

Adeleye et al. (1995) estudiaron el comportamiento de diferentes arcillas como adsorbentes de productos radiactivos producidos en procesos de activación neutrónica, fundamentalmente  $^{60}\text{Co}$  y  $^{51}\text{Cr}$ . Utilizaron montmorillonitas cálcicas y sódicas a diferentes pH y llegaron a la conclusión de que los mecanismos de remoción se producen por una combinación de intercambio iónico y formación de complejos superficiales. La remoción de estas especies catiónicas se ve favorecida a pH neutro o ligeramente alcalino.

Los estudios de Li (1999) sobre arcillas modificadas con hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) permitieron estudiar el comportamiento de adsorción de oxoaniones mono y divalentes (como nitrato y cromato). Se encontró que los aniones de mayor carga presentan una mayor adsorción y que esta se debe a un intercambio aniónico superficial, originado por la carga positiva de la superficie modificada.

Sarkar et. al. (2000) desarrollaron experiencias de adsorción de Hg(II) en caolinita, en función del pH, la fuerza iónica, el efecto de diferentes ligandos y el efecto de otros metales presentes en la solución. Llegaron a la conclusión de que la adsorción puede predecirse utilizando un modelo de triple capa, teniendo en cuenta que la superficie de la caolinita está compuesta en proporciones iguales por grupos  $=\text{SiO}^-$  y  $=\text{AlO}$ .

Sintetizando, el esquema de trabajo orientado al desarrollo de estudios sobre adsorción de contaminantes por arcillas, se puede resumir en los siguientes pasos:

- Elección del contaminante a remover.
- Elección del sistema adsorbente.
- Estudios (si corresponde) de las posibilidades de modificación del material natural. Síntesis y caracterización química de materiales modificados.
- Selección de las técnicas de determinación del contaminante. Desarrollo y puesta a punto de la metodología analítica.

- e) Determinación de la capacidad de intercambio del sistema elegido. Determinación de las mejores condiciones operativas (pH, temperatura, fuerza iónica, etc.).
- f) Ensayos con muestras sintéticas y reales de efluentes industriales y aguas naturales. Aquí debe evaluarse la influencia de la complejidad de la matriz, lo cual puede llevar a replantear las técnicas analíticas utilizadas.
- g) Análisis de los resultados obtenidos, para un determinado sistema adsorbente/contaminante. Comparación con datos bibliográficos disponibles para otros sistemas ya estudiados, a fin de evaluar críticamente los resultados.
- h) Análisis de los datos obtenidos desde el punto de vista de la interacción de contaminantes en medios naturales ó análisis de la factibilidad de utilización del proceso desarrollado a mayor escala (para su aplicación concreta en el caso de efluentes industriales y depuración de aguas subterráneas).

## 5. Parte experimental

### 5.1 El cromo como contaminante

En el presente trabajo, se desarrolló la metodología para estudiar la adsorción de cromo hexavalente por una bentonita industrial.

El cromo está distribuido ampliamente en la naturaleza. Si bien en el agua ambiente el cromo está presente en concentraciones muy bajas, su presencia, bajo los estados de oxidación +3 y +6, aumentó como consecuencia de aportes antropogénicos derivados de la utilización de grandes cantidades de compuestos de cromo.

En su estado de oxidación +3, el cromo tiende a formar complejos con aniones inorgánicos u orgánicos (CCME, 1996; Mc Neely et al., 1979); en ausencia de éstos, forma óxidos hidratados coloidales en medio neutro. En las condiciones de pH de las aguas naturales es improbable la existencia de grandes concentraciones de cromo (III) ya que precipita como hidróxido de cromo (III).

El cromo (VI) es muy soluble y relativamente estable en ambientes acuáticos aeróbicos. En condiciones anaeróbicas o reductoras, el cromo (VI) se reduce a cromo (III), que a pH neutro o levemente alcalino se remueve por el mecanismo de precipitación antes mencionado (Taylor et al., 1979).

Las condiciones oxidantes y de pH > 5, típicas de las aguas superficiales, determinan que predomine el estado de oxidación +6 (Mills et al., 1985; CCME, 1988).

El cromo(III) se considera un micronutriente esencial. Diversos estudios confirman la incidencia de la deficiencia de cromo en el metabolismo de la glucosa en ratas (Schwartz and Mertz, 1959; Mertz et al., 1965).

Desde el punto de vista toxicológico, si bien se asignan los mayores efectos al estado de oxidación +6, es difícil discriminar entre éste y el estado de oxidación +3, dado que cuando el cromo (VI) se absorbe por los tejidos se reduce inmediatamente a cromo (III) (Gray and Sterling, 1950), no quedando claro si los efectos tóxicos son ocasionados por esta reducción o por la retención del cromo (III) por parte de ligandos celulares.

En función de la evidencia de carcinogenicidad animal del cromo (VI), asociada a exposición por inhalación y a las evidencias sobre cáncer de pulmón en personas expuestas laboralmente por la misma vía, se clasifica al cromo (VI) como carcinógeno humano. El cromo (III) se considera como un agente no clasificable sobre la base de su carcinogenicidad para los seres humanos (OMS, 1995).

Para el cálculo del nivel guía de calidad de agua para consumo humano correspondiente a cromo, se asume, con criterio conservador, la preeminencia del estado de oxidación +6 como condición genérica de ocurrencia, independientemente de su fuente. Tal criterio se sustenta no solamente en las condiciones de potencial redox y pH típicamente preponderantes en el agua ambiente, particularmente en la superficial, sino también en la oxidación potencial del cromo (III) a cromo (VI) por acción del cloro en la desinfección convencional del agua destinada a bebida (Sorg, 1979).

Por otra parte, no obstante haber sido caracterizado el cromo (VI) como un carcinógeno humano, tal carácter está restringido a su inhalación, dado que no hay evidencia sobre carcinogenicidad del cromo (VI) asociada con la exposición por vía oral al mismo.

Los niveles guía en vigencia para la legislación argentina (Ley 24051 Decreto Reglamentario 831/93) para el cromo en agua de bebida son de 50 µg/L. Actualmente, esta legislación está en revisión para adecuarse a otras legislaciones internacionales, proponiéndose un límite de 20 µg/L.

## 5.2 Caracterización del adsorbente utilizado

### 5.2.1 Análisis químico

La bentonita utilizada se analizó en el laboratorio químico del Instituto de Tecnología Minera (INTEMIN), del Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR), utilizando las siguientes metodologías:

- Fusión con tetraborato de litio y posterior determinación de los elementos mayoritarios por Fluorescencia de Rayos X dispersiva en longitud de onda, utilizando para su calibración materiales de referencia certificados.
- Digestión ácida total y determinación de los elementos minoritarios por espectrometría de emisión atómica por excitación por plasma inductivo (ICP).

En la Tabla 4 se expresan los resultados obtenidos.

**Tabla 4: Análisis químico de la bentonita.**

Analito	Concentración
SiO <sub>2</sub> (g/100g)	67,95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/100g)	15,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/100g)	4,34
TiO <sub>2</sub> (g/100g)	0,51
MnO (g/100g)	0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/100g)	0,06
CaO (g/100g)	1,39
MgO (g/100g)	1,96
Na <sub>2</sub> O (g/100g)	2,36
K <sub>2</sub> O (g/100g)	0,53
SO <sub>3</sub> (g/100g)	0,05
BaO (g/100g)	0,11
ZrO <sub>2</sub> (mg/g)	301
ZnO (mg/g)	89
SrO (mg/g)	73
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/g)	14
CuO (mg/g)	11
NiO (mg/g)	8

La determinación de la pérdida de peso se realizó en los laboratorios de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Belgrano. Se compararon las masas de muestras de bentonita antes y después de su secado en estufa a 105°C durante 2 horas. En la Tabla 5 se presentan los datos obtenidos.

**Tabla 5: Pérdida de peso de la bentonita**

Masa muestra original (g)	Masa muestra seca (g)	Pérdida de peso a 105 °C (g/100g)
0,2038	0,1781	12,61
0,2017	0,1764	12,54
0,2201	0,1923	12,63
0,2074	0,1813	12,58
<b>Valor promedio = 12,59 g /100g</b>		

La determinación de la pérdida por calcinación se realizó comparando las masas de una muestra de bentonita seca antes y después de su calcinación en mufla a 1000°C, hasta peso constante. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.

**Tabla 6: Pérdida por calcinación de la bentonita.**

Masa muestra seca (g) (g/100g)	Masa final (g)	Pérdida por calcinación
0,3007	0,2860	4,89
0,3102	0,2953	4,80
0,3001	0,2858	4,77
0,3046	0,2895	4,96
<b>Valor promedio = 4,85 g/100g</b>		

### 5.2.2 Determinación del área específica

Se determinó el área específica de la bentonita utilizando el método de adsorción de azul de metileno, a 298 K (Das y Chatterjee, 1993, Kahr y Madsen, 1995).

El área específica, S, de un adsorbente se calcula mediante la relación:

$$S = X_m \cdot N_A \cdot a$$

donde:

$X_m$ : Cantidad de adsorbato necesaria para formar una monocapa sobre un gramo de adsorbente.

$N_A$ : Número de Avogadro.

a: Superficie cubierta por una molécula adsorbida.

El valor de  $X_m$  se puede calcular mediante alguno de los siguientes procedimientos:

- *Observación directa de la cantidad de un colorante necesaria para formar la monocapa sobre una masa conocida de arcilla.*

Cuando un colorante en solución acuosa se adsorbe sobre las partículas de una arcilla, la primera capa monomolecular se retiene irreversiblemente y no es posible eliminarla mediante el lavado; en cambio, las siguientes capas adsorbidas sí se eliminan por medio de esta operación. Por lo tanto, el valor de  $X_m$  se puede estimar estableciendo la cantidad de colorante límite entre tener líquido sobrenadante coloreado e incoloro, en una serie de experimentos en los cuales se agitan muestras de arcilla con cantidades variables del colorante.

- *Isoterma de adsorción BET*

Fue obtenida por Brunauer, Emmett y Teller para poder explicar la adsorción en multicapas. Cuando el adsorbato se encuentra en solución, la ecuación de esta isoterma es:

$$\frac{C}{X \cdot (C_o - C)} = \frac{1}{X_m \cdot K} + \frac{K - 1}{X_m \cdot K} \cdot \frac{C}{C_o}$$

donde:

X : Cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente.

$C_o$  : Concentración inicial de la solución.

C : Concentración de equilibrio de la solución

K : Constante relacionada con el calor de adsorción

El valor de  $X_m$  se calcula a partir de los valores de pendiente y ordenada al origen de la función lineal que resulta de representar gráficamente

$$\frac{C}{X \cdot (C_o - C)} \quad \text{en función de} \quad \frac{C}{C_o}$$

Es decir:

$$X_m = \frac{I}{\text{pendiente} + \text{ordenada al origen}}$$

#### □ **Isoterma de adsorción de Langmuir**

Es el modelo más simple y el más antiguo. Fue formulado por Langmuir en 1918. Supone únicamente adsorción en monocapas. La forma matemática de esta isoterma es:

$$\frac{C}{X} = \frac{I}{X_m \cdot K} + \frac{C}{X_m}$$

El valor de  $X_m$  se encuentra representando gráficamente la función lineal

$$\frac{C}{X} \quad \text{en función de} \quad C$$

En ese gráfico el valor de la inversa de la pendiente corresponde a  $X_m$ .

El procedimiento experimental realizado fue el siguiente:

1. Se secó una masa conocida de bentonita a 105 °C durante 48 horas.
2. Se colocaron muestras de aproximadamente 100 mg de bentonita en sendos vasos erlenmeyers de 250 mL, los cuales contenían 100 mL de solución de azul de metileno de diferentes concentraciones.
3. Se agitaron las suspensiones durante 12 horas y luego se dejaron en reposo a 25 °C por espacio de 24 horas.
4. Se filtró la solución sobrenadante con filtros Millipore (45mm), para eliminar todos los restos de bentonita.
5. Se determinó la concentración de azul de metileno en las soluciones filtradas mediante la técnica de espectrometría de absorción molecular a 630 nm.

Inicialmente se realizaron varios ensayos para encontrar las condiciones más apropiadas, tales como: cantidad de adsorbente y ámbito de concentraciones de azul de metileno, que permitieron obtener las isotermas de adsorción. Se puso a punto la técnica de determinación espectrométrica de azul de metileno.

Los ensayos previos indicaron que con concentraciones iniciales menores de 200 miligramos de azul de metileno por litro se obtienen isotermas con datos muy dispersos, los cuales no siguen una tendencia claramente definida.

Los datos obtenidos, a 25 °C, para la adsorción de azul de metileno sobre la bentonita se describen en la Tabla 7.

**Tabla 7: Adsorción de azul de metileno a 298 K**

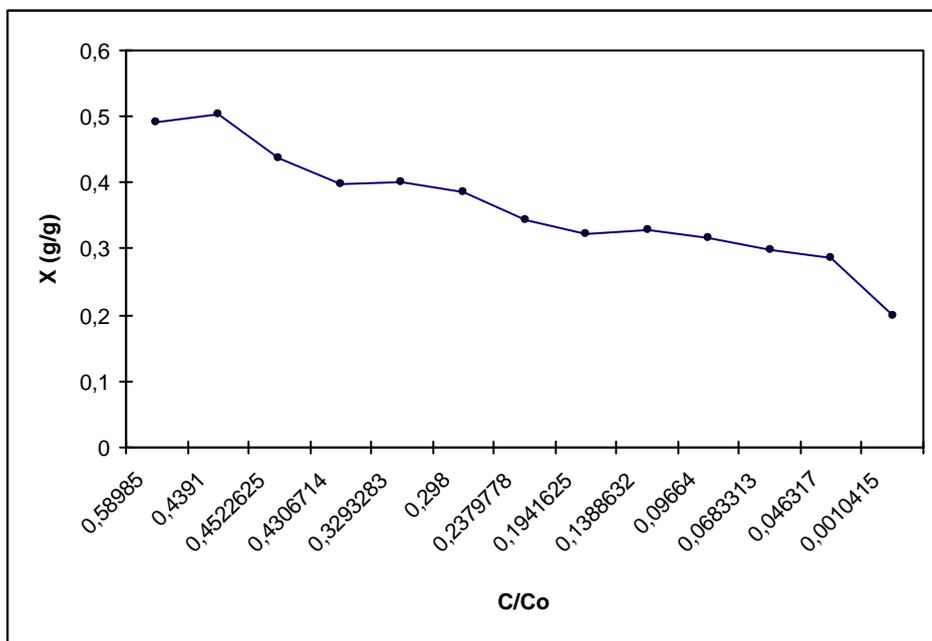
Concentración Inicial $C_0$ : (mg/L)	Concentración final $C$ : (mg/L)	$C/C_0$	$X$ (*)
1200	708	0,58985	0,49218
900	395	0,43910	0,50481
800	362	0,45226	0,43819
700	301	0,43067	0,39853
600	198	0,32933	0,40240
550	164	0,29800	0,38610
450	107	0,23798	0,34291
400	78	0,19416	0,32234
380	53	0,13886	0,32723
350	34	0,09664	0,31618
320	22	0,06833	0,29813
300	14	0,046317	0,28610
200	0,2	0,0010415	0,19979

\* g de azul de metileno por gramo de bentonita, calculado a partir de los datos de adsorción y de la masa de bentonita en cada ensayo.

Para el cálculo de  $X_m$  mediante la observación directa se eligió la última muestra por ser el límite entre el líquido sobrenadante coloreado y el incoloro de la serie. En consecuencia el valor de  $X_m$  es 0,200 (g colorante / g bentonita); este valor se obtiene al multiplicar la concentración inicial por el volumen de la muestra y luego dividirla por la cantidad de bentonita (en gramos).

En el Gráfico 1 se representa  $X$  en función de  $(C/C_0)$ , para los valores de la Tabla 6.

**Gráfico 1. Isotherma de adsorción de azul de metileno a 298 K**



A pesar de que la teoría BET no es del todo exacta, debido a las hipótesis asumidas acerca de la homogeneidad de la superficie y debido a que se desprecia la influencia de las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato, en este caso reproduce adecuadamente los datos experimentales de la isoterma de adsorción de azul de metileno, en la región lineal comprendida entre  $C/C_0$  : 0,05 a 0,35. Se empleó este intervalo para calcular  $X_m$  mediante la ecuación BET. La Tabla 8 muestra los datos correspondientes a esta región.

**Tabla 8: Isoterma BET para el azul de metileno.**

$C/C_0$	$C / [X (C_0 - C)]$ (*)
0,32933	1,2202
0,29800	1,0995
0,23798	0,9107
0,19416	0,74750
0,13886	0,49279
0,09664	0,33835
0,06833	0,24601
0,046317	0,16975

\* gramos de bentonita / gramos de azul de metileno

De acuerdo con el coeficiente de correlación lineal ( $r = 0,9990$ ), los datos experimentales cumplen con la ecuación BET. La ordenada al origen es 0,0033. Cuando K es muy grande (alrededor de 100), la ordenada al origen de la ecuación BET se puede aproximar a cero, por lo tanto, la ecuación para calcular  $X_m$  es la siguiente:

$$X_m = \frac{I}{pendiente}$$

Ya que el valor obtenido para la pendiente es 3,77, el valor para  $X_m$  según la isoterma de BET es 0,265 gramos de colorante por gramo de bentonita.

En la Tabla 9 se presentan los datos de la adsorción de azul de metileno utilizando la isoterma de Langmuir.

En este caso la correlación lineal es 0,9498, la ordenada al origen es 0,123 y la pendiente es 4,69. De acuerdo con la ecuación de la isoterma de Langmuir, el valor de  $X_m$  es 0,213 gramos de colorante por gramo de bentonita.

Tabla 9: Isoterma de Langmuir para el azul de metileno

$C$ (g/l)	$C / X$ (*)
0,16390	0,77182
0,10709	0,69399
0,07767	0,60236
0,05277	0,42436
0,03382	0,30565
0,02187	0,22920
0,01390	0,16189
0,00021	0,005213

\* gramos bentonita / litro

Sintetizando, los resultados obtenidos por los tres métodos son:

q Por observación directa de la cantidad de un colorante necesaria para formar la monocapa sobre una masa conocida de arcilla, el valor de  $X_m$  es 0,200 g de colorante por g de bentonita.

q Por cálculo utilizando la isoterma de adsorción BET, el valor de  $X_m$  es 0,265 g de colorante por g de bentonita.

q Por cálculo utilizando la isoterma de Langmuir, el valor de  $X_m$  es 0,213 g de colorante por g de bentonita.

Estos resultados muestran claramente que el valor de  $X_m$  depende del método utilizado para su cálculo. El valor más alto permite obtener el límite para la adsorción de la sustancia de interés y resulta importante para su caracterización para este fin.

### 5.3 Estudios de adsorción de cromo

La metodología experimental utilizada fue la siguiente:

1. Se secó una masa conocida de bentonita a 105 °C durante 48 horas.
2. Se colocaron muestras de aproximadamente 200 miligramos de bentonita en vasos erlenmeyers que contenían 100,0 mL de solución de dicromato de potasio de concentración conocida.
3. Se agitaron las suspensiones durante 48 horas y luego se dejaron reposar por dos horas hasta que la bentonita decantara.
4. Se filtró la solución sobrenadante utilizando filtros Millipore (45 mm) para eliminar todos los restos de sólido suspendido.
5. Se determinó la concentración de Cr (VI) de la solución sobrenadante filtrada empleando dos metodologías diferentes:
  - Espectrometría de absorción molecular UV-visible a 540 nm.
  - Determinación radioquímica utilizando  $^{51}\text{Cr}$  como trazador.

Inicialmente se realizaron varios ensayos para encontrar las condiciones más apropiadas, tales como: pH, temperatura, fuerza iónica, etc. Estos ensayos indicaron que la adsorción de cromo (VI) en la superficie de la bentonita se ve favorecida a pH ácido (2,5 a 3,5), a temperaturas menores a 30 C°.

#### 5.3.1 Determinación de la capacidad de adsorción de la bentonita. Determinación de Cr (VI) por espectrometría de absorción molecular UV – Visible

Para la determinación de las concentraciones de las soluciones de dicromato se utilizó el método EPA SW-846 7196A (colorimétrico). Este método puede utilizarse para determinar concentraciones de cromo hexavalente en efluentes domésticos e industriales.

El método es válido para concentraciones de cromo (VI) comprendidas entre 0,5 y 50 mg/L.

El fundamento del método es el siguiente: el cromo hexavalente, en ausencia de sustancias que produzcan interferencias (molibdeno, vanadio, mercurio) puede determinarse colorimétricamente por reacción con difenilcarbazida en medio ácido. Esta reacción es muy sensible. El complejo formado presenta un máximo de absorción a 540nm.

El procedimiento realizado para la determinación colorimétrica de cromo hexavalente fue el siguiente:

##### 1. Preparación de la curva de calibración:

- 1.1. Se prepararon los estándares de calibración entre 0,5 y 5,0 mg/L de Cr (VI), a partir de una solución estándar de cromo de  $1000 \pm 2$  mg/L, expresada como  $\text{CrO}_4^{2-}$ .
- 1.2. Se desarrolló color en los estándares de calibración de la misma manera que en el caso de las muestras (ver ítem 2).
- 1.3. Se midió la absorbancia de las soluciones coloreadas a 540 nm.
- 1.4. Se construyó la curva de calibración representando gráficamente la absorbancia en función de la concentración de cromo (VI).

##### 2. Desarrollo de color y medición:

- 2.1. Se transfirieron 95 ml de la solución de cromo a un matraz de 100 mL.
- 2.2. Se añadieron 2 mL de solución de difenilcarbazida de 5 g/L y se agitó.
- 2.3. Se añadió solución de ácido sulfúrico 10% (V/V) hasta obtener un pH de  $2,0 \pm 0,5$ .
- 2.4. Se diluyó hasta completar 100 mL con agua destilada.
- 2.5. Se dejó reposar 10 minutos para que el color se desarrollara completamente.
- 2.6. Se midió la absorbancia de la solución a 540 nm.

Los resultados obtenidos para la serie de ensayos realizados se informan en la Tabla 10.

Todos los ensayos se realizaron a partir de 100 mL de solución de cromato de potasio de concentración 20,0 mg  $\text{CrO}_4^{2-}$ /L y muestras de bentonita de alrededor de 200mg.

En la última columna se presentan los resultados para la adsorción de cromo (VI) por gramo de bentonita, calculados según la siguiente fórmula:

$$m_{ads} = ([\text{CrO}_4^{2-}]_{Inicial} - [\text{CrO}_4^{2-}]_{Final}) \cdot \frac{100}{1000} \cdot \frac{1}{m_{bent}}$$

**Tabla 10: Adsorción de cromo (VI) en bentonita (método UV-visible)**

Masa bentonita (g)	[CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] inicial (mg/L)	[CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] final (mg/L)	?[CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (mg/L)	Masa Cromato adsorbida (mg/g)
0,2205	20,0	5,6	14,4	6,5
0,2017	20,0	8,1	11,9	5,9
0,1993	20,0	8,0	12,0	6,0
0,2004	20,0	6,8	13,2	6,6
0,1996	20,0	7,6	12,4	6,2
0,1989	20,0	6,3	13,7	6,9
0,2016	20,0	7,1	12,9	6,4

**Valor promedio = 6,4 mg / g bentonita**

Todos los ensayos se realizaron con un tiempo de agitación de 48 horas, a pH=2,5 y a temperatura ambiente. Las mediciones de absorbancia se realizaron con un espectrómetro de absorción molecular Metrolab modelo 1500, en los laboratorios de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de Belgrano.

### 5.3.2 Determinación de la capacidad de adsorción de la bentonita utilizando un método radioquímico

Se realizaron diferentes experiencias de adsorción, en las que la determinación final de cromo se llevó a cabo utilizando <sup>51</sup>Cr como trazador.

Estas determinaciones fueron llevadas a cabo en los Laboratorios de Radioquímica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires (FCEN-UBA), que cuentan con las facilidades adecuadas y la habilitación otorgada por el organismo regulador nacional (ARN) para el trabajo con material radiactivo.

Para la realización de estos ensayos, las soluciones de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> utilizadas fueron marcadas con <sup>51</sup>Cr, por agregado de solución de K<sub>2</sub><sup>51</sup>CrO<sub>4</sub> (sin portador isotópico); dicha solución radiactiva fue provista por la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). El radionucleído <sup>51</sup>Cr fue utilizado entonces como trazador, para realizar la determinación cuantitativa de cromato.

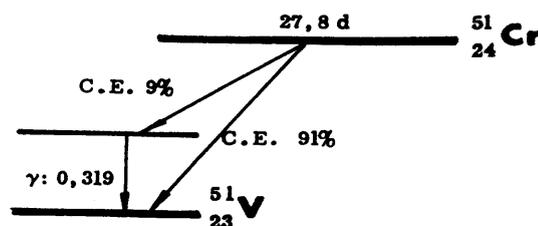
El uso de radiotrazadores para este tipo de estudios es particularmente útil (Ehmann y Vance, 1991) y permite obtener la información sobre la concentración de cromo después de llevar a cabo el procedimiento de adsorción (mediante la comparación de la actividad registrada por alícuotas de la solución antes y después de su contacto con el adsorbente), en un tiempo mucho menor que el requerido para la determinación por espectrometría de absorción molecular UV-Visible.

El <sup>51</sup>Cr es un nucleído radiactivo, cuyas características son:

- ❑ Tipo de desintegración: Captura Electrónica Orbital (CE)
- ❑ Período de semidesintegración: 27,8 días
- ❑ Radiación gamma característica: 320 KeV

Su esquema de desintegración simplificado se muestra en la Figura 3.

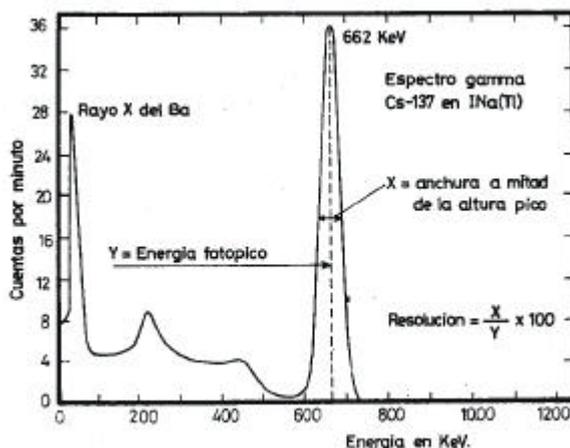
**Figura 3: Esquema de desintegración del nucleído <sup>51</sup>Cr**



La determinación de Actividad se realizó por detección de la radiación gamma característica. La espectrometría gamma se llevó a cabo utilizando un detector de centelleo sólido de NaI(Tl), acoplado a un espectrómetro multicanal (Canberra Serie 35+).

El espectrómetro fue calibrado con una fuente patrón de  $^{137}\text{Cs}$  ( $E_g=661,6 \text{ KeV}$ ), provista por la CNEA. A modo de ilustración, el espectro típico del  $^{137}\text{Cs}$  se ilustra en la Figura 4.

**Figura 4: Espectro gamma de  $^{137}\text{Cs}$  obtenido con un cristal de NaI(Tl)**



Para el caso del nucleido de interés,  $^{51}\text{Cr}$ , el espectro resultante es similar al presentado en la Figura 4; el Pico de Energía Plena (PEP, o fotopico) se encuentra centrado en el valor de su energía gamma característica, correspondiente a 320 KeV.

El procedimiento utilizado para los ensayos de adsorción fue similar al descrito anteriormente (se agita en agitador magnético una solución de concentración conocida de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  con una masa conocida de bentonita y al término de la agitación se separan las fases y se filtra por papel Millipore de 45 mm). La diferencia radica en la forma de determinación de cromo, que se realiza de la siguiente forma:

A la solución stock de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  inactiva, de concentración conocida, se le agregan 10 mL de solución de  $\text{K}_2^{51}\text{CrO}_4$  (sin portador isotópico); el agregado del trazador no modifica prácticamente la concentración total de cromo en la solución. De esta solución "marcada" (o sea, que contiene el radiotrazador) se separa un volumen conocido (se trabajó utilizando 0,500, 1,00 y 2,00 mL según los ensayos, medidos con pipetas automáticas de puntas descartables) y se determina la actividad de  $^{51}\text{Cr}$ .

Luego de realizado el procedimiento de adsorción, se toma una alícuota de la solución filtrada (0,500, 1,00 ó 2,00 mL) y se mide la actividad.

La diferencia entre la actividad registrada antes y después del procedimiento corresponde a la variación de cromo total en la solución, estimada mediante la diferencia de actividades registradas del trazador radiactivo,  $^{51}\text{Cr}$ .

Se trabajó preparando 1,00 L de solución stock (suficiente para varios ensayos), a la que se agregó aproximadamente  $3,7 \cdot 10^4 \text{ Bq}$  (1 mCi) de  $^{51}\text{Cr}$ . Todas las operaciones se llevaron a cabo respetando las medidas necesarias para el manejo seguro de material radiactivo.

Los valores informados para la actividad registrada (cpm) corresponden al área obtenida entre dos canales delimitando el PEP a 320 KeV (normalmente se trabajó entre el nivel de canal 250 y 360 ya que se realizó una calibración lineal en energía a partir de la fuente de  $^{137}\text{Cs}$ ). Las correcciones por efecto cero se realizaron con mediciones de al menos 60 minutos, para minimizar el error estadístico y las mediciones de cada muestra se realizaron acumulando cuentas durante un período de entre 3 y 10 minutos (según la actividad de la muestra en cada caso), a fin de mantener el error estadístico de la medición en valores menores al 1%.

En la Tabla 11 se presentan los resultados para una serie de ensayos, realizados a partir de 100,0 mL de solución de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  de concentración 20,0 mg Cr(VI)/L. Estos ensayos fueron realizados a  $\text{pH} = 2,5$ , con 48 horas de agitación. Las actividades iniciales y finales se determinaron sobre alícuotas de igual volumen. La columna ?(%) indica la disminución porcentual observada en la actividad registrada y la última columna presenta los resultados para la adsorción, obtenidos a partir de dichos datos, según:

$$m_{adsorbida} = Actividad_{inicial} \cdot \frac{\%adsorción}{100} \cdot \frac{I}{m_{bentonita}}$$

**Tabla 11: Adsorción de cromo (VI) en bentonita (método radioquímico)**

Masa bentonita (g)	Actividad Inicial (cpm)	Actividad Final (cpm)	□(%)	Masa Cromato adsorbida (mg/g)
0,2101	2382	730	69,3	6,6
0,1987	3568	1193	66,6	6,7
0,2204	2560	754	70,5	6,4
0,1993	1987	759	61,8	6,2

**Valor promedio = 6,5 mg / g bentonita**

Se utilizó la técnica radioquímica para la determinación de la cinética de adsorción.

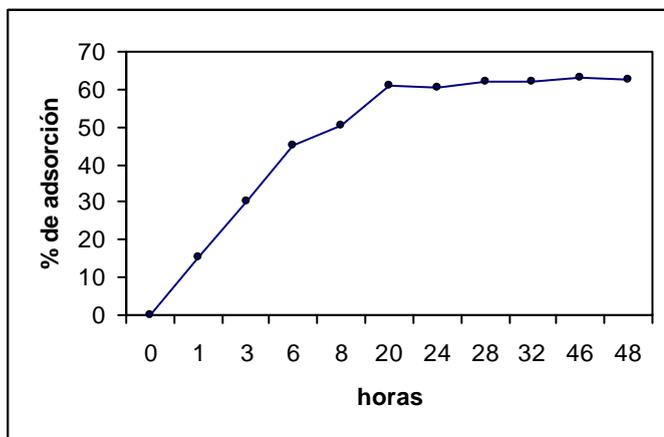
Los ensayos fueron realizados de la siguiente forma:

Se partió de 100,0 mL de una solución “marcada”, agitada con 203,2 mg de bentonita, a pH 2,5. A intervalos regulares y sin suspender la agitación, se tomaron alícuotas de 0,500 mL de la solución, que se filtraron por papel Millipore (45 mm), determinando posteriormente la Actividad de <sup>51</sup>Cr en el filtrado.

Los resultados se presentan en la Tabla 12 y en el Gráfico 2; las mediciones de Actividad para tiempos distintos de cero han sido corregidas por el decaimiento.

**Tabla 12 y Gráfico 2: Cinética de adsorción de cromo (VI) en bentonita**

Tiempo (hs)	Actividad (cpm)	Adsorción (%)
0	4326	0
1	3664	15,3
3	3020	30,2
6	2375	45,1
8	2150	50,3
20	1678	61,2
24	1709	60,5
28	1653	61,8
32	1640	62,1
46	1596	63,1



## 6. Discusión y conclusiones

Los resultados para la adsorción de Cr(VI) por bentonita, obtenidos por las dos metodologías analíticas propuestas, 6,4 mg/g y 6,5 mg/g, no presentan diferencias significativas (realizando un ensayo de comparación de medias para un nivel de significación  $\alpha=0,05$ ). Por lo tanto, se puede concluir que ambas metodologías son válidas para las determinaciones de capacidad de adsorción desarrolladas en el presente estudio.

La técnica radioquímica presenta ventajas a nivel operativo y una mayor sensibilidad en la determinación de cromo. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que para su utilización, es necesario disponer de facilidades adecuadas para el uso de material radiactivo y que además resulta más costosa, por los reactivos utilizados y el equipamiento necesario.

En todos los casos, se informaron experiencias realizadas a pH 2,5. Se realizaron estudios previos para determinar el pH óptimo y se llegó a la conclusión de la necesidad de trabajar a  $\text{pH} < 4$ .

Tsung – Hui et al. (1994), estudiaron la adsorción de arsénico como As(V) sobre un óxido de hierro, encontrando que el porcentaje de adsorción de arseniato aumenta al disminuir el pH, con una fuerte dependencia tanto del pH como de la concentración de arsénico. Estos resultados son consistentes con los encontrados por Pierce y Moore (1982) y por Goldberg (1986).

Este hecho experimental se explica debido a que la protonación de la superficie aumenta el número de sitios de carga positiva a medida que el pH baja y acentúa la atracción entre los aniones arseniato y la superficie del óxido férrico, aumentando la cantidad de arseniato adsorbida. En el caso de las experiencias realizadas en el presente trabajo, puede suponerse un efecto similar, lo que explicaría el aumento de la adsorción a medida que disminuye el pH del medio.

Los resultados de la adsorción de cromo como cromato resultan mucho menores a los informados por diferentes autores para la adsorción de cationes intercambiables por arcillas naturales.

Kusá, Hrazdira y Kolousek (1996), en sus estudios sobre retención de cationes metálicos sobre filipsita sintética, encontraron que para plomo la retención es de 466,75 mg/g de filipsita (4,50 meq Pb/g) y para cadmio es de 121,25 mg/g de filipsita (2,16 meq Cd/g).

Esto podría explicarse debido a que el proceso de adsorción para el caso de aniones está regido no por el intercambio de especies químicas de la red del mineral, sino por fenómenos de adsorción superficial, debidos fundamentalmente a interacciones electrostáticas.

Grossl et al. (1994) estudiaron los mecanismos de retención de cromato y arseniato sobre goetita; esta es otra rama de estudios sobre la interacción entre las arcillas y diversos contaminantes, que requiere el uso de técnicas más sofisticadas que las utilizadas en el presente trabajo. Estos autores propusieron un mecanismo en dos pasos: en primer lugar se produciría una reacción de intercambio de las especies acuosas  $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$  y  $\text{HCrO}_4^{-1}$  con ligandos  $-\text{OH}$  de la superficie de la goetita; en segundo lugar se produciría una reacción similar, teniendo como resultado un complejo bidentado superficial. Los resultados sugieren que el cromato podría ser el más móvil de los dos oxoaniones en sistemas de suelos. En estos estudios, se informó una adsorción de 90 mmoles de cromato por kg de goetita (13,3 mg/g).

La capacidad de adsorción informada por Grossl es superior a los resultados obtenidos en este estudio para la adsorción de Cr(VI) por bentonita, debido probablemente a que los mecanismos de adsorción sobre óxidos relativamente simples de hierro son más efectivos que los que operan en un mineral más complejo como la bentonita.

Como conclusión, los principales aportes del presente trabajo final de carrera son:

- Se trabajó en la adecuación de un laboratorio para el desarrollo de esta investigación.
- Se desarrollaron dos metodologías analíticas para la determinación del contaminante.
- Se probó la capacidad de adsorción de una arcilla y se determinó que podría servir para su uso a mayor escala, lo cual necesitará un desarrollo ulterior del trabajo a partir de los datos obtenidos. Los posibles pasos a seguir incluyen:
  - Ensayos en columna, con vistas a preparar filtros semiindustriales.
  - Ensayos de adsorción en función de la concentración inicial de cromato; esto es un factor importante porque dependiendo de la concentración inicial de cromato en el efluente puede variar la adsorción.
  - Ensayos de adsorción con efluentes reales. Esto debería incluir estudios de capacidad de adsorción variando la fuerza iónica del medio.
- Por último, el desarrollo del presente trabajo, en el marco del Proyecto de Investigación en Cátedra, ha llevado a realizar una innovación en el dictado de la materia Química Analítica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Belgrano. Se trató de adecuar los contenidos y el cronograma de la materia al seguimiento de un proyecto de investigación. El resultado de dicho trabajo fue presentado en el IV Congreso Internacional de Química que tuvo lugar en La Habana, Cuba del 16 al 20 de abril del 2001 (Di Risio et.al, 2001). El resumen y el panel presentado se incluyen como Anexo.

## 7. Bibliografía y Referencias

Para las secciones 2 y 3 se ha realizado una revisión a partir de textos y tratados generales:

- Adsorption of Metals by Geomedia: Variables, Mechanism, and Model Applications. Everet Jenne (Ed.), Wiley . 1998.
- Adsorption by Powder Porous Solids. Jean Rouquerol, Kenneth Sing. McGraw-Hill, 1998.
- Aquatic Chemistry. Werner Stumm and James Morgan. 3<sup>rd</sup>. Ed. Wiley Interscience, 1996.
- Environmental Chemistry: A global perspective. Gary Vanloon, Stephen Duffy. 1998.
- Environmental Chemistry of Soils. Murray McBride. Oxford University Press, 1994.
- Hazardous Waste Management. Michael LaGrega, Phillip Buckingham and Jeffrey Evans. McGraw-Hill. 1994.
- Inorganic Chemistry - Principles of structure and Reactivity. Huheey, J.E., Keiter, E.A. and Keiter, R.L. 4<sup>th</sup> Edn. Harper Collins, New York, 1993.
- Minerals in Soil Environments. Dixon, J.B. and Weed, S.B. Madison, Wis.: Soil Science Society of America. 1989.
- Simon & Schuster's. Guide to Rocks and Minerals. Simon and Schuster. Fireside.1978.

## Referencias

- Adeleye S.A., Rautiu R., White D.A., Clay P.G. 1995. Journal of Materials Science vol. 30, 583.
- Barnes L., Dorairaja M., Zela M. 1990. Wastewater vol. 35.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 1988. "Water Quality Standards Criteria Summaries: a compilation of State/Federal criteria. Chromium."
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). December 1996. "Canadian Water Quality Guidelines".
- Das S. K., Chatterjee M. K. 1993. Bulletin of Material Science, vol. 16, 205.
- Di Risio C., Bravo N., Cristofaro J.M., Segal E., 2001. Rev. Cub. de Quím. Vol. XIII(2), 163.
- Ehmann W., Vance D. 1991. Radiochemistry and Nuclear Methods of Analysis. Wiley Interscience.
- Goldberg S. 1986. Soil Sci. Soc. Am. J., vol. 50, 1154.
- Gray, S.J. & K. Sterling. 1950. J. Clin. Invest., vol. 29, 1604.
- Griffin, R. A., Frost, R. R., Au A. K., Robinson G. D., Shimp, N. F. 1977.. Illinois State Geological Survey, Environmental Geology Notes, vol. 79, 168.
- Grossl P.R., Eick M., Sparks D.L., Goldberg S., Ainsworth C.C. 1987. Environ. Sci. Technol., vol. 31, 321.
- Helios E., Ribicka. 1983. Environmental Technology, vol. 4, 12.
- Kahr G., Madsen F. T. 1995. Applied Clay Science, vol. 9, 327.
- Kusá H., Hrazdira J., Kolousek D. 1996. Department of Solid State Chemistry, Institute of Chemical Technology, Technická vol. 5, 166.
- Li Z. 1999. Journal of Environmental Quality, vol. 28, 1457.
- Mc Neely, R.N., Neimans V.P., Dwyer L. 1979. Chromium. In Water Quality Sourcebook. Water Quality Branch, Inland Water Directorate, Environment Canada, Ottawa, pp. 12-13. En: CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). December 1996. Canadian Water Quality Guidelines.
- Mertz, W., Roginski E.E., Schroeder H.A. 1965. J. Nutr., vol. 86, 107.
- Mills, W.B., Porcella D.B., Unga M.J., Gherini S.A., Summers K.V., Lingfung Mok, Rupp G.L., Bowie G.L., Haith D.A. 1985. "Water Quality Assessment: A Screening Procedure for Toxic and Conventional Pollutants in Surface and Ground Water". EPA/600/6-85/002 a. U.S. Environmental Protection Agency.
- OMS (Organización Mundial de la Salud). 1995. "Guías para la calidad del agua potable". Segunda Edición. Volumen I. Recomendaciones.
- Pierce M. L., Moore C.B. 1982. Water Res. , vol. 16, 1247.
- Sarkar D., Essinton M.E., Misra K.C. 2000. Soil Sci. Soc. Am. J. vol. 64, 1968.
- Schwartz K., Mertz W.. 1959. Arch. Biochem. Biophys., vol. 85, 292. En: IPCS (International Programme on Chemical Safety). 1988. Environmental Health Criteria 61. Chromium. World Health Organization. Geneva.
- Slavek, J., Pickering W.F. 1981. Water, Air, Soil Pollution., vol. 16, 209.
- Sorg, T.J. 1979. "Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for organics: Part 4". J. Am. Water Works Assoc. vol. 71, 454. En: CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). December 1996. Canadian Water Quality Guidelines.

- Srivastava, Tyagi R., Pant N., Pal N. 1989. Environmental Technology, vol. 10, 3.
- Taylor, M.C., Reeder S.W., Demayo A. 1979. Chromium. In Guidelines for Surface Water Quality. Vol. 1. Inorganic Chemical Substances. Water Quality Branch, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Ottawa. En: CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). December 1996. Canadian Water Quality Guidelines.
- Tsung – Hui Sia, Shang – Lien Lo, Cheng – Fang Liny Dar – Yuan Lee. 1994. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 85, 1-7.