
*Tesis para optar por el título de
Doctor en Ingeniería*

De la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata



Caracterización y optimización de
montmorillonitas de la Norpatagonia Argentina
para su utilización como adsorbentes de
pesticidas

Bárbara Lombardi

La Plata 2004



Director: Dra. Rosa Torres Sánchez.....

Co-Directora: Dra. Graciela Punte.....

Sub-Directora: Dra. Miria Baschini.....

Agradecimientos

A mis profesores y directores Dra. Rosa Torres Sánchez, Dra. Graciela Punte, Dra. Miria Baschini y Dr. H. C. Gerhard Lagaly. A mi Directora de tesis por su amplitud en la discusión de los resultados, por su constante inquietud para permitirme llegar a donde pretendía y por la libertad en el ámbito de trabajo. A la Co-directora por su interés en mi tema de trabajo y su colaboración incondicional. A la sub-Directora por su claridad en la discusión de los resultados y su apoyo en cada uno de los caminos emprendidos. Al Dr. H. C. Gerhard Lagaly por confiar en mis resultados experimentales, por brindarme un lugar en su grupo de trabajo y por las enriquecedoras discusiones en su oficina en la Universidad de Kiel.

A la Universidad Nacional del Comahue por el apoyo a partir del proyecto "Estudio de los minerales arcillosos, II. Al Dr. Jorge Vallés, director del proyecto de investigación, por transmitir sus conocimientos y su gran experiencia en el campo de los minerales arcillosos. A la Dra. Agnes Impiccini por enseñarme la técnica de difracción de rayos X y acompañarme en la extracción de las muestras a campo. A la Dra. Gisela Pettinari por su infinita paciencia y criterio para enseñarme a interpretar los difractogramas de rayos X.

Al CETMIC por brindarme un excelente ámbito de trabajo, al director del centro de investigaciones, Dr. Esteban Aglietti por confiarme el laboratorio, el equipamiento, materiales y drogas, y en especial por su calidez humana. A la Lic. Mara Cesio por orientarme en la técnica de espectroscopia Uv visible, ensayos de laboratorio y tantas otras, así como su invaluable entusiasmo en mi temática de trabajo. A la Ing. Nora Hipedinger por su asistencia en el área de informática y por brindarme su amistad. A la Lic. Susana Conconi por su asistencia en la técnica de ATD-TG y su dedicación en enseñarme el Método de Rietveld. Quiero destacar la calidez humana de todo el personal del centro y la grata compañía en el lugar de trabajo.

A la UNLP por permitirme realizar mi postgrado y a sus profesionales por el interés en brindarme asistencia. Al Dr. Roberto Mercader por su desinteresado aporte con la espectroscopia Mossbauer. A la Dra. Lía Botto, de la Facultad de Cs. Exactas, quien me enseñó la técnica de espectroscopia IR y facilitó el uso del equipo. Al Dr. Gustavo Echeverría perteneciente al grupo de trabajo de la Dra. Graciela Punte por su constante interés y colaboración en la discusión de los resultados.

Al Gobierno alemán, DAAD, por facilitarme el viaje y la estadía durante 2 meses en Kiel, Alemania, para trabajar con el Dr. G. Lagaly y su excelente grupo de trabajo. Al Lic. Nils Ricketesen, por acompañarme y facilitarme mis tareas de laboratorio en la Universidad de Kiel así como en las discusiones finales.

Al grupo de trabajo de L.I. Nueve, Bélgica por analizar las muestras con la técnica de XPS.

A mi familia, a mis hijas, Agostina, Josefina y Luisina, que nacieron y crecieron junto a este proyecto con todo lo que esto ha significado en nuestras vidas; a mi marido, Daniel, por valorar mi trabajo, por alentarme desinteresadamente en cada una de las tareas que emprendo y por que en un momento personal difícil me empujó a terminar mi tesis con la estadía en Alemania.

A mi hermana, Lucrecia, por vivir y acompañarme con tanto amor en cada uno de los pasos que doy en la vida.

Dedico esta tesis a quienes les debo lo que soy en la vida, a mi abuela Blanca por enseñarnos aquello que no se aprende en papers ni libros, a ser una buena persona. Y a mi abuelo Pepe por transmitirme su pasión por el estudio de las ciencias y porque luego de décadas de ausencia sigo sintiendo orgullo cuando mis profesores lo recuerdan.

Contenido

1	Introducción	7
	1.1 Relevamiento de los pesticidas utilizados en la región.....	11
	1.2 Relevamiento de las concentraciones de uso y vertido a los efluentes.....	11
2	Caracterización de los adsorbentes	15
	2.1 Bentonitas y montmorillonitas.....	15
	2.2 Mineralogía, parámetros estructurales y fórmula estructural.....	19
	2.3 Parámetros fisicoquímicos.....	20
	2.4 Etapas y mecanismos de adsorción - desorción de agua.....	21
3	Materiales y Métodos	23
3.1	Adsorbente :bentonitas y montmorillonitas.....	23
	3.1.1 Localización de los yacimientos.....	23
	3.1.2 Difracción de Rx	28
	3.1.3 Mineralogía.....	28
	3.1.4 Determinación de parámetros estructurales	28
	3.1.5 Determinación de parámetros fisicoquímicos.....	30
	3.1.6 Espectroscopía Mössbauer.....	32
	3.1.7 Análisis estadístico.....	32
	3.1.8 Etapas y mecanismo de adsorción-desorción de agua.....	32
	3.1.9 Microscopía SEM.....	34
3.2	Adsorbato :fungicida.....	34
	3.2.1 Isotermas de adsorción.....	35
	3.2.2 Cuantificación - espectroscopía UV-visible	35
	3.2.3 Optimización de los parámetros de adsorción.....	35
	3.2.4 Concentración crítica de coagulación (c.c.c).....	36

3.2.5	Análisis de los datos	36
3.2.6	Desorción.....	37
3.2.7	Espectroscopía IR	37
3.2.8	Absorción atómica.....	37
3.2.9	XPS.....	37
4	Bentonitas y montmorillonitas	39
4.1	Mineralogía.....	39
4.2	Parámetros estructurales.....	42
4.3	Parámetros fisicoquímicos.....	45
4.4	Modelos predictivos	54
4.5	Diferenciación del estado de oxidación del hierro en la capa octaédrica	63
5	Etapas y mecanismo de adsorción de agua	67
5.1	Interpretación del proceso de adsorción.....	67
5.2	Parámetros de adsorción.....	72
5.3	Curvas t y los t plot	74
5.4	Formación de las monocapas de agua	77
5.5	Cálculo de la superficie específica	81
6	Selección de adsorbente	85
6.1	Análisis del adsorbente óptimo.....	86
6.2	Morfología de las muestras seleccionadas.....	88
7	Remediación	93
7.1	Optimización de los parámetros de adsorción	93
7.2	Desorción.....	99
7.3	Comprobación experimental de la capacidad adsorptiva predicha.....	101
7.4	Mecanismo de adsorción.....	102
	Conclusiones	115
	Referencias	117
	Anexo	125

Capítulo 1

Introducción

La contaminación del medio ambiente originada en la aplicación de agroquímicos es un tema de interés mundial. El uso de pesticidas sintéticos en la agricultura es el método más común para el control de plagas. Ellos han permitido elevar los rendimientos de la producción agrícola y la seguridad desde el punto de vista fitosanitario. A pesar de la evolución lograda en los pesticidas, tendiente a disminuir su peligrosidad, evaluaciones realizadas (NATALE ET AL., 1988; LOEWY ET AL., 1999, CASTILLO ET AL., 2000, CASTILLO ET AL., 2001, POZO ET AL., 2001, HERMANNNS ET AL., 2001), indican que en diferentes proporciones éstos productos contaminan el medio ambiente.

Se agrupan dentro del término pesticidas a los herbicidas, insecticidas y fungicidas. Los herbicidas disminuyen o eliminan la competencia entre las malezas y los cultivos, por la luz, el aire, el agua, el espacio y los nutrientes. En el caso particular de los dos últimos, se utilizan cuando las plagas y enfermedades superan los mecanismos de autoprotección de los cultivos, poniéndose en peligro el rendimiento y la calidad. Después de la cosecha, estos productos fitosanitarios cumplen una importante función en la salvaguarda de provisiones en los depósitos, silos y almacenes.

Estos productos fitosanitarios de uso a campo contaminan el aire, el suelo y las napas de agua al percolar siendo la remediación una tarea difícil de lograr con efectividad. Por el contrario, su uso en plantas empaquetadoras de fruta, mantiene la contaminación acotada en los efluentes de las mismas y por ello es factible realizar algún tratamiento para evitar la contaminación de los cursos de agua.

Los países desarrollados han logrado un diagnóstico de los distintos tipos de contaminación por productos agroquímicos y a partir de ello la consecuente y lógica remediación a través de legislaciones sobre el tema. En Argentina, en particular, hay diagnóstico de la contaminación del medio ambiente ocasionada por pesticidas (NATALE ET AL., 1988; LOEWY ET. AL., 1999, JERGENTZ ET AL., 2001), pero los problemas económicos existentes en la última década, no han permitido implementar las legislaciones existentes sobre uso y vertido de agroquímicos a los cursos de agua. Por problemas similares los industriales de las plantas empacadoras de frutas tampoco accedieron a las tecnologías necesarias para el tratamiento de los efluentes. Todo ello en conjunto produce la continuidad de una irresponsable contaminación del medio ambiente.

En el Alto Valle de los Río Negro y Neuquén (Norpatagonia Argentina), la zona del país más importante en producción frutícola, diferentes pesticidas se aplican a la fruta tanto a campo como en plantas empacadoras. En éstas, los fungicidas poscosecha son los que ocasionan mayor contaminación de los flujos de agua. Se aplican por pulverización a la fruta, lo cuál permite una mejor conservación de la misma previo a la comercialización. Los excedentes de dicha pulverización constituyen efluentes que se vierten a canales abiertos que aportan a los ríos de aguas puras y cristalinas provenientes de deshielo de la Cordillera de Los Andes (ríos Limay, Neuquén y Negro). Estos ríos en su curso, aguas abajo, recorren zonas con numerosas ciudades del Alto Valle, Valle Medio e Inferior. Su contaminación genera un impacto ambiental importante, no solo porque afecta la flora y fauna acuática en forma directa, sino que por medio de las tomas de agua potable se traslada al ser humano. Las fotos 1,2 y 3 ilustran lo expuesto.



Foto 1: Imagen satelital del Alto Valle de los ríos Negro y Neuquén.



Foto 2: Cultivos a campo.

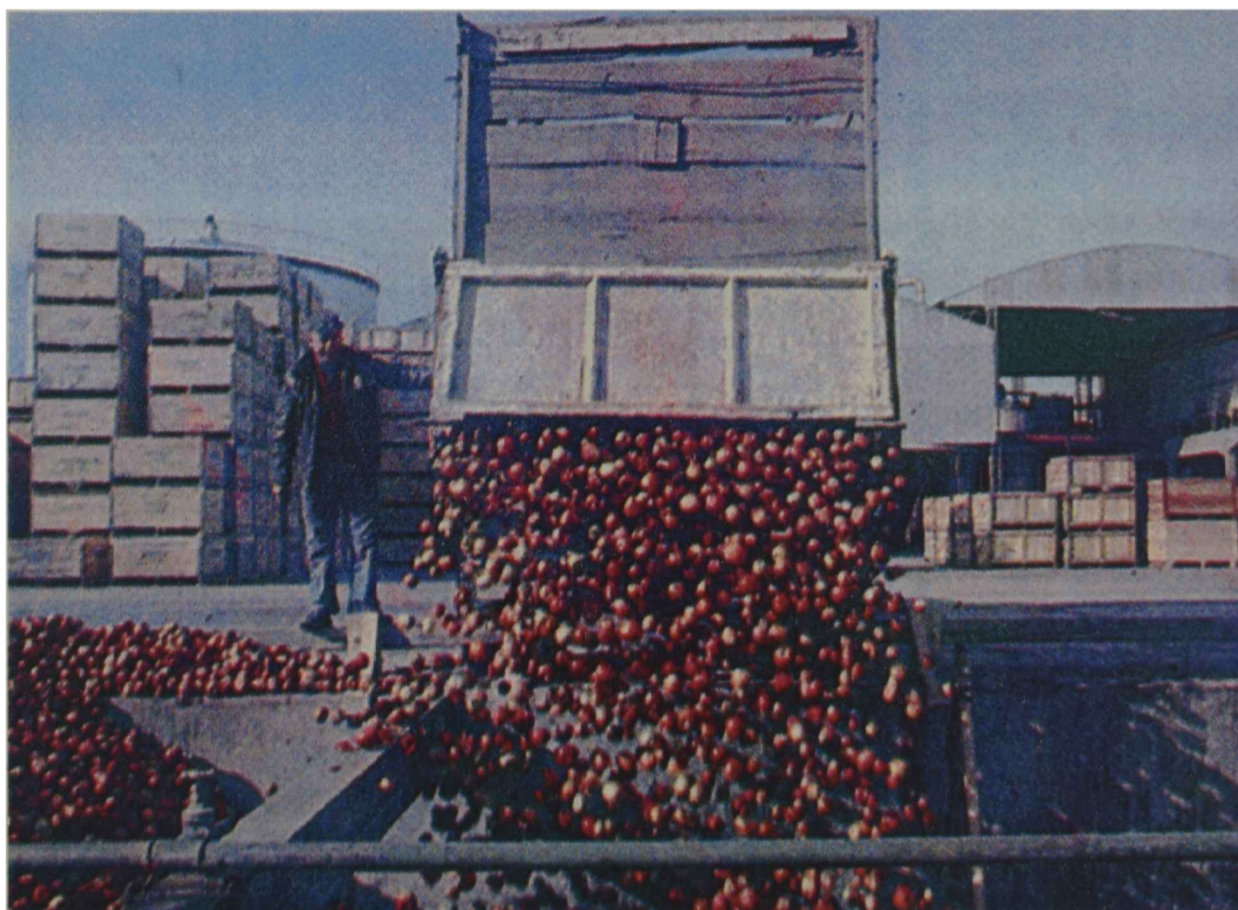


Foto 3: Planta de empaque.

1.1 Relevamiento de los pesticidas utilizados en la región

El relevamiento de los fungicidas poscosecha que se utilizan en las plantas empacadoras de fruta de Neuquén y Río Negro indicó el uso de:

- ✓ tiabendazol y carbendazim, ambos benzimidazoles e
- ✓ iprodione y captan, de la familia de las dicarboxiamidas (CASAFE, 2000).

Se determinó que el producto de uso mayoritario en la zona indicada es el fungicida tiabendazol.

En las plantas empacadoras, las aplicaciones de los fungicidas se realizan en 2 puntos de tratamiento:

- ◆ el drencher, donde la fruta, se pulveriza directamente en el camión que la transporta a las cámaras frigoríficas y
- ◆ la línea de empaque, donde la fruta, se clasifica, selecciona y pulveriza en forma de lluvia.

1.2 Relevamiento de las concentraciones de uso y vertido a los efluentes

El punto de mayor incidencia en la contaminación, es la línea de empaque donde circulan 200 lts de fungicida cada 48 hs, estas aguas se descargan a los canales abiertos mencionados. La concentración de fungicida utilizada es de 2 ml/l, partiendo de una concentración de producto comercial formulado al 60%. Como resultado final, se vierte una concentración de 1ppm de tiabendazol cada 48 hs a los cursos de agua. Los valores de concentraciones calculadas concuerdan con los relevados en efluentes provenientes de plantas empacadoras de la misma región, de 0,99 ppm de tiabendazol (LOEWY, 2003).

La legislación en países desarrollados admite para este fungicida como criterio de calidad de agua un máximo de 0,024 ppm/l (TEUNISSEN_ORDELMAN , 1997). Los datos consignados indican que los efluentes de las plantas empacadoras de fruta exceden 40 veces los límites permitidos con la consecuente contaminación.

La legislación específica para esta región (Alto Valle de Río Negro y Neuquén) indica los valores de referencia admisibles de estos contaminantes entre otras disposiciones, pero, como

indicáramos precedentemente no se aplica debido, entre otros, a la crisis económica que este sector productivo atraviesa desde hace varios años. La toma de conciencia en el sector agropecuario de la contaminación generada, la recomendación de los mercados extranjeros como requisito para la exportación del tratamiento de efluentes y la aplicación de la legislación vigente son los factores que en distintas medidas permitirán evitar la contaminación del medio ambiente.

Por lo expuesto, se estudió la posibilidad de brindar a la industria una solución en el tratamiento de efluentes con el menor costo posible para facilitar su implementación. Para lo cual es necesario la remoción o disminución de las concentraciones de fungicida en los efluentes industriales, al valor no tóxico mencionado. En este trabajo de tesis se evaluó la adsorción del fungicida tiabendazol en minerales arcillosos, utilizando montmorillonitas características de la región. La elección de estos minerales para la remediación se basó en:

- La alta superficie específica que poseen (superior a 700 m²/g) y la carga negativa de la misma, la cual favorece el intercambio con moléculas iónicas (NEWMAN, 1987, SPOSITO, 1984, VAN OLPHEN, 1977). Estas características le han valido a estos minerales el ser utilizados en un amplio espectro de procesos industriales (clarificación de jugos y vinos, decoloración de aceites, industria cerámica, fluidos de perforación de pozos de petróleo, etc.). Su capacidad de adsorción permite emplearlos en la eliminación del medio de gran variedad de moléculas orgánicas y elementos químicos (BUSSETTI, ET AL, 2003, COPIA, ET AL, 2003, GARCÍA., ET AL, 2003, HADERLEIN, ET AL, 1996, JAYNES AND VANCE, 1999, LAGALY, 1993, 1994a, LAIRD ET AL., 1992, 1994a, 1994b, LOMBARDI, ET AL, 2003d, NENNEMANN ET AL., 2000, OVADYUAHU ET AL, 1996, POLUBESOVA ET AL., 1997, RYTHMO ET AL, 1996, SAWHNEY, 1997, WORRAL, ET AL, 1996, YARIV, ET AL, 1996).
- La importancia de ser un recurso natural de la Norpatagonia Argentina, cuyos yacimientos están localizados en diversas zonas y presentando distintas características, algunos de los cuales están siendo explotados comercialmente por industrias mineras (VALLÉS E IMPICCINI, 1999). Se suma a esto, la cercanía (15-60 Km), de la materia prima a las plantas de empaque. Lo cual reduce significativamente el costo para aplicaciones en el tratamiento de los efluentes en las plantas empacadoras de fruta.

Por lo tanto resulta de interés:

- la caracterización de muestras de esta región,
- la evaluación de la capacidad de adsorción y,
- la optimización de la adsorción de pesticidas.

Los tópicos que constituyen el presente trabajo de tesis son: caracterización de montmorillonitas de la zona norpatagónica Argentina, análisis de su capacidad como adsorbentes de fungicidas poscosecha y determinación de los parámetros que permiten mejorar dicha capacidad para su posterior utilización. Los resultados obtenidos se exponen en el desarrollo.

Palabras claves: adsorción, montmorillonita, minerales arcillosos, tiabendazol, UV, Rayos X, IR, XPS, Superficie específica, CIC.

Capítulo 2

Caracterización de los adsorbentes

2.1 Bentonitas y montmorillonitas

La importancia geoquímica de los minerales arcillosos se debe, en particular, a su alta superficie específica y propiedades de intercambio iónico. Estas características hacen que los minerales arcillosos tengan una gran importancia en la química superficial de los suelos y sedimentos que los contienen. Debido a estas propiedades, las aplicaciones industriales se han incrementado con el transcurso del tiempo.

El hombre primitivo, 25.000 años A.C, usó diversos minerales arcillosos para realizar alfarería y figuras de cerámica. Hoy, los minerales arcillosos son materiales con una gran variedad de aplicaciones en cerámica, perforación petrolera, aislamiento de desechos, industrias metalúrgicas y del papel, por mencionar algunas. Sus aplicaciones químicas incluyen su uso como adsorbentes, agentes decolorantes, intercambiadores iónicos, catalizadores, etc. (FUSI ET AL, 1989, KLOPROGGE ET AL., 1999, LAGALY ET AL, 1993, LOMBARDI ET AL, 2003a, 2002 b, MARGULIES ET AL, 1988).

Los minerales arcillosos se clasifican como filosilicatos o silicatos laminares debido a que poseen una morfología plana. Uno de los grupos más importantes encontrado en suelos y sedimentos son las esmectitas. Bentonita es el nombre que recibe el material en estado natural, muestra total, formada mayoritariamente por minerales esmectíticos y en menor proporción por otros minerales, llamados acompañantes. Montmorillonita, es un mineral miembro de la familia de las esmectitas y se encuentra como componente mayoritario en las bentonitas de la Norpatagonia Argentina.

Las montmorillonitas se caracterizan por tener estructuras laminares compuestas por capas poliméricas de SiO_4 tetraédrico unido a láminas de $(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}) (\text{O}, \text{OH})_6$ octaédrico, donde se enlazan átomos de silicio con oxígeno formando tetraedros y átomos de aluminio con oxígeno formando octaedros como muestra la figura 2.1. El carácter de los enlaces involucrados es intermedio entre covalente e iónico.

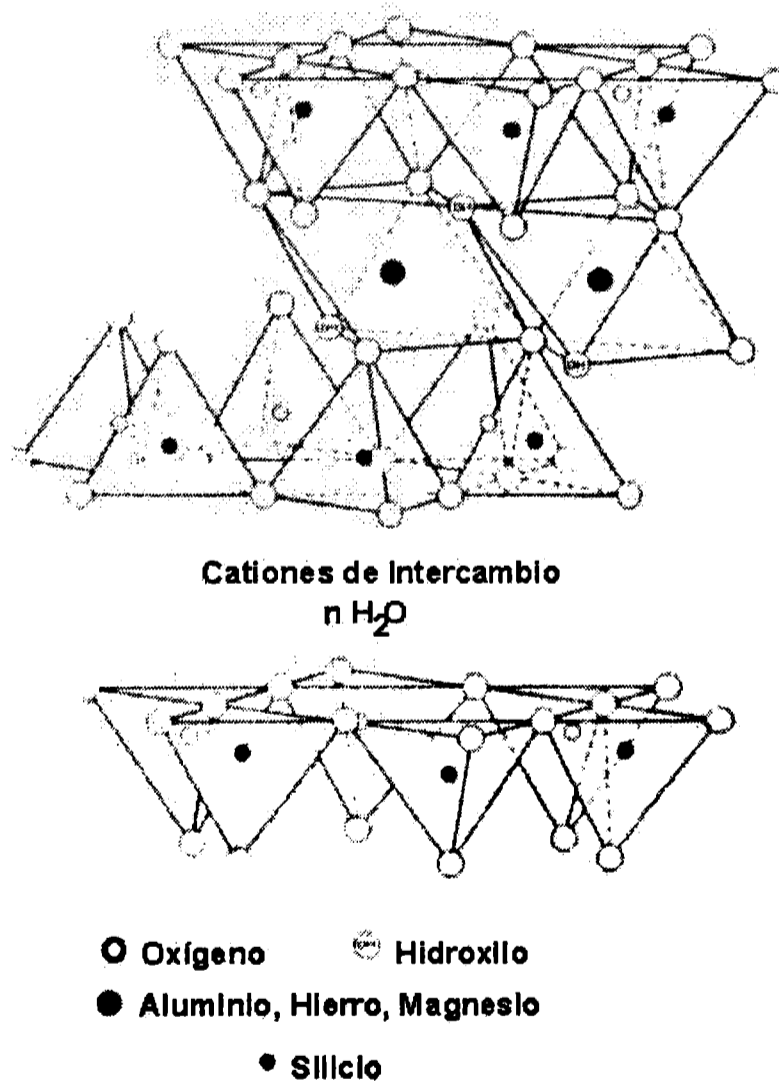


Figura 2.1: Estructura de la montmorillonita

En estos minerales la presencia de carga superficial se debe a sustituciones isomórficas dentro de la estructura: en las capas tetraédricas (Si-O) el Si^{+4} , es reemplazado por Al^{+3} , mientras que en la capa octaédrica (Al-O), el Al^{+3} es reemplazado por Fe^{+2} y Mg^{+2} , generando como resultado un exceso de carga negativa en la superficie. La captación de cationes circulantes en el medio, denominados cationes de intercambio, posibilita la compensación de las cargas generadas por las sustituciones isomórficas, equilibrando eléctricamente al mineral (SPOSITO, 1984). La fórmula estructural general de las montmorillonitas por media celda unitaria es $[(\text{Si}_{3.88}\text{Al}_{0.12})(\text{Al}_{1.44}\text{Fe}^{3+}_{0.28}\text{Mg}_{0.28})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]\text{M}^{+}_{0.40}$.

Los cationes intercambiables, generalmente se encuentran hidratados con distinta cantidad de moléculas de agua según el catión interviniente como se muestra en forma esquemática en la figura 2.2.

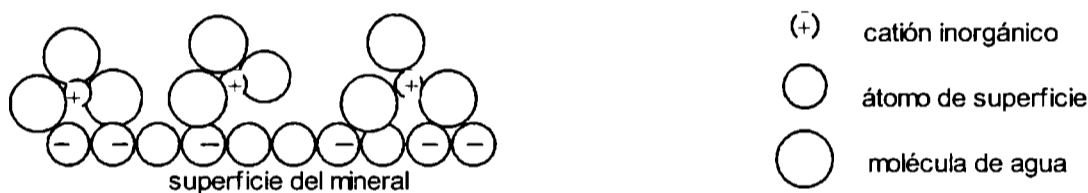


Figura 2.2

En estos minerales su pequeño tamaño de partícula (entre 10^{-5} a 10^{-7} cm), que genera una gran superficie específica, y la presencia de carga le otorgan propiedades físico - químicas muy particulares. Sus pequeñas dimensiones hacen que se comporten como sistemas coloidales, en medio acuoso la presencia de cargas eléctricas le permiten atraer sustancias también cargadas, presentes en la solución. Las fuerzas involucradas en las uniones que se generan son:

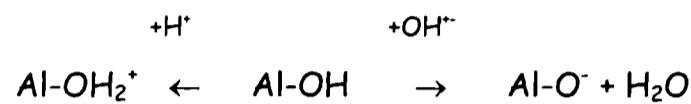
1. - Electrostáticas : intercambio iónico
2. - de Van der Waals : adsorción física
3. - enlace covalente: quimisorción.

En general todos los minerales arcillosos presentan cargas superficiales, las cuáles pueden ser:

- ❖ Cargas permanentes, presentes en la estructura del mineral, independientes del entorno químico. Son generadas por procesos geológicos, debido a sustituciones isomórficas en la

estructura cristalina (reemplazo de átomos de la estructura por otros de menor valencia como: Al^{+3} por Mg^{+2} , Si^{+4} por Al^{+3}). Estas cargas son negativas.

- ❖ Cargas variables, en los bordes, dependientes del pH del medio. Surgen de la disociación de grupos superficiales (Si-OH o Al-OH), como muestra el siguiente esquema:



Todas estas cargas se encuentran neutralizadas bajo una cierta condición de pH, denominada pzc : punto de carga cero (point of zero charge) o IEP: punto isoeléctrico (isoelectric point), según el método utilizado para medirlas y los iones que las neutralizan. Cuando el pH del medio aumenta por encima del pzc, la superficie basal adquiere carga negativa, y al disminuir por debajo del pzc, adquiere carga positiva. La superficie originada por los bordes adquiere carga negativa en medio alcalino y positiva en medio ácido. Según POPIEL , 1978 el borde de la capa octaédrica, el grupo hidroxilo asociado al Al^{+3} , puede acomplejarse con H^+ a $pH < 7$ y con OH^- a $pH > 7$. En el borde de la capa tetraédrica, el grupo hidroxilo coordinado al Si^{+4} , debido a la mayor valencia del silicio tiende a acomplejarse únicamente con OH^- (SPOSITO , 1984). Debido a la alta relación superficial cara/borde, las cargas de los bordes son prácticamente despreciables frente a aquellas de las caras, por ello son éstas últimas las que dominan los fenómenos de superficie y habitualmente son llamadas cargas de superficie. Cuando una superficie está cargada negativamente los iones asociados, cationes, reciben el nombre de contraiones, mientras que los aniones se denominan coiones.

Lo descrito precedentemente, explica la causa del importante rol que cumplen los minerales arcillosos en diversas aplicaciones industriales. Lo cual permite que sean usados en tan diversas procesos como: vehículos de sustancias activas, adsorbentes de compuestos tóxicos, aditivos reológicos, agentes tixotrópicos, floculantes de aguas residuales, catalizadores de reacciones orgánicas y agentes dispersantes, solo por nombrar algunos. Estos ejemplos ilustran la utilización de propiedades fisicoquímicas de los minerales arcillosos tales como adsorción, reología, agregación, reactividad interfacial y estabilidad. El hecho que la reactividad macroscópica esté basada en las características microscópicas del mineral hace que, en cada una de estas aplicaciones, el conocimiento de la química coloidal y la interfase sólido / líquido, de estos minerales, sea de suma importancia. La variedad de grupos funcionales superficiales de estos minerales gobierna su reactividad. Siendo estos grupos

superficiales: las cargas negativas de la superficie, los grupos siloxánicos hidrofóbicos, las cargas dependientes de pH, los ligandos intercambiables en los bordes y los cationes hidratados de la intercapa.

Para caracterizar fehacientemente una muestra de estos minerales es necesario conocer su mineralogía, los parámetros estructurales, fórmula estructural, así como parámetros fisicoquímicos y de adsorción.

2.2 Mineralogía, parámetros estructurales y fórmula estructural

Conocer la composición mineralógica es identificar el mineral principal y los acompañantes, lo cuál permite también conocer la pureza de la muestra total o bentonita. Esto es de gran utilidad para lograr una extrapolación de las propiedades estudiadas de la fracción arcilla a la muestra total, ya que ésta última es la que, por razones de costo, generalmente se utiliza en aplicaciones industriales.

Para determinar la reactividad química "superficial" de estos minerales se debe conocer la composición elemental del mineral. Esta permite calcular la sustitución de elementos en cada una de las capas y con dicha distribución establecer la fórmula estructural y por ende conocer el tipo y grado de sustituciones isomórficas. Cuando las láminas de mineral son neutras, los oxígenos basales son capaces de actuar como bases de Lewis débiles: donan o aportan electrones formando enlaces débiles con los complejos superficiales acuosos. Pero a medida que se incrementan las sustituciones isomórficas dentro de las láminas del silicato se genera exceso de carga negativa en la superficie, lo cual lleva a los oxígenos a actuar como bases fuertes de Lewis formando complejos más estables con las moléculas de agua (dipolo) a través de interacciones tipo puente hidrógeno. La importancia en la determinación de los parámetros estructurales radica en la adsorción superficial de cationes tanto inorgánicos como orgánicos, potenciando el uso de esos minerales en la remoción de contaminantes de sistemas acuosos.

2.3 Parámetros fisicoquímicos

Para interpretar las propiedades fisicoquímicas se debe conocer los parámetros que las caracterizan:

✓ **capacidad de intercambio catiónico (CIC),**

Esta regida principalmente por las cargas presentes en estos minerales, como se indicó anteriormente, estas son del tipo:

- cargas negativas permanentes en las caras, debido a sustituciones isomórficas,
- cargas sobre los bordes, dependientes del pH.

Estas cargas, fundamentalmente la de las caras, definen el tipo de iones que se adsorben sobre la superficie. La presencia de cationes en la superficie interlaminar le confiere a la montmorillonita la particular capacidad de expansión por hidratación de dichos cationes. Los cuáles son fácilmente intercambiables de acuerdo a la carga del mismo.

✓ **Superficie específica (S)**

La determinación de la superficie específica de estos minerales ha sido ampliamente discutida por diversos autores (NEWMAN, 1987, GREGG AND SING 1976 y SPOSITO, 1984). Uno de los métodos usados deriva de la teoría de adsorción en multicapas de BRUNAUER, EMMETT Y TELLER (teoría BET), usada para el análisis de gases no polares en sólidos no porosos. El uso de gases no polares (nitrógeno, argón, etc.) como adsorbatos para las arcillas expandibles, resulta en una subevaluación de la superficie originada en la inaccesibilidad a la intercapa (ocupada por cationes hidratados) de estas moléculas sonda.

Con el objetivo de evaluar la superficie específica total, se desarrollaron métodos utilizando moléculas sonda polares (GREGG AND SING 1976, HEILMAN ET AL, 1965 JACKSON , 1956, KELLOMAKI, 1987, NEWMAN, 1987, y SPOSITO , 1984) las cuales pueden penetrar en la intercapa y cubrir la totalidad de la superficie de las partículas. Existe en estos casos el efecto de agrupación de las moléculas polares alrededor de centros cargados (cationes que neutralizan las cargas negativas de la superficie, KELLOMAKI, 1987), lo cual no permite el desarrollo de una verdadera monocapa sobre la superficie que

se está midiendo. No obstante, el uso de moléculas polares como adsorbatos, es el método que mejor estima la superficie de los minerales expansivos.

✓ **pH.**

Toda muestra en agua desarrolla un pH que la caracteriza, este es el valor de referencia para evaluar las variaciones de pH de la misma bajo distintos tratamientos y permite poner en evidencia las reacciones producidas.

✓ **punto isoeléctrico (IEP).**

Las cargas eléctricas superficiales (que se manifiestan en solución) son originadas, como se mencionó anteriormente, por defectos estructurales y/o cambios en el pH, consecuentemente el punto isoeléctrico (IEP) es uno de los parámetros que las caracterizan.

✓ **Deshidratación y estabilidad térmica (T).**

La cantidad de agua perdida por la arcilla cuando se somete a calentamiento se evalúa por análisis termogravimétrico (ATG). Los cambios de calor ocurridos durante el calentamiento se evalúa por análisis térmico diferencial (ATD). Este último refleja a baja temperatura la pérdida de agua de la arcilla hidratada. Ambos ATG y ATD permiten caracterizar los minerales en estudio (MACKENZIE, 1970). Las curvas de ATD indican el proceso endotérmico irreversible en el cuál se pierden los iones OH^- de la estructura de la montmorillonita, la temperatura a la que esto ocurre se toma como medida de la estabilidad térmica de la muestra (T) (SIGUÍN, 1994).

2.4 Etapas y mecanismos de adsorción-desorción de agua

El conocimiento de la cantidad de agua captada por la arcilla es importante para su caracterización y para la evaluación de aplicabilidad. Las isothermas de adsorción - desorción de agua permiten conocer los sitios de adsorción característicos (porosidad), el valor de la presión relativa (p/p_0) para la formación de la monocapa y determinar el valor de superficie específica de la muestra.

La captación de agua (adsorción) por parte del mineral es a través de los siguientes mecanismos (PROST, 1998):

- hidratación de los cationes de intercambio, que presentan fuerte afinidad ión - dipolo: agua de hidratación,
- retención mediante interacciones puente hidrógeno sobre los oxígenos superficiales de la cavidad siloxánica: agua de superficie y
- ocupación de los espacios entre poros o cavidades presentes en la superficie del mineral (proceso similar a la licuefacción): agua de condensación capilar.

Capítulo 3

Materiales y Métodos

3.1. Adsorbente: bentonitas y montmorillonitas

Las bentonitas están formadas por minerales arcillosos esmectíticos (montmorillonitas) y en menor proporción por otros minerales, sustancias húmicas, óxidos de hierro y calcita.

3.1.1. Localización de yacimientos

En el ámbito de la cuenca sedimentaria Neuquina, se encuentran numerosos depósitos de bentonita que constituyen, junto a aquellos de las provincias cuyanas, los dos distritos más ricos del país en estos minerales. Parte de ellos se emplazan en la formación Allen, dentro del Grupo Malargüe, de edad Cretácico Superior en la zona extraandina de la cuenca, en las provincias de Río Negro, La Pampa y Neuquén, la mayoría al Este del meridiano de $68^{\circ}40'$ (IMPICCINI, 1995). Otra zona de importancia equivalente, se localiza principalmente al Oeste de la primera, con bentonitas de la edad terciaria, en la provincia de Neuquén.

En la actualidad, los yacimientos más importantes se explotan en los alrededores del Lago Pellegrini - Río Negro - (IÑÍGUEZ *ET AL.*, 1972), en el Departamento Puelén - La Pampa - y en la zona de Barda Negra y Cerro Bandera - Neuquén -. Los diversos yacimientos, son explotados en canteras a cielo abierto que proveen a seis plantas de procesamiento distribuidas en la región, donde las bentonitas se muelen, mezclan y embolsan, obteniéndose productos - algunos de ellos tipificados - que abastecen mercados nacionales y latinoamericanos. Al tratarse de bentonitas sódicas naturales, por sus propiedades reológicas, ligantes y de sorción además de su elevado grado de hinchamiento y superficie específica, se utilizan para la preparación de fluidos de inyección de pozos de petróleo, como arenas de moldeo para fundición, para pelets de minerales de hierro, para impermeabilización de obras hidráulicas, y en la industria cerámica, solo por mencionar algunas aplicaciones. Los estudios más extensos sobre la geología de estos materiales, han sido realizados por VALLÉS (1988, 1989, 1992), VALLÉS Y GIAVENO (1993), IMPICCINI (1993) Y CRAVERO *ET AL.* (1987).

Las muestras de bentonitas utilizadas en este trabajo para su caracterización se extrajeron de los depósitos de la Cuenca Sedimentaria Neuquina, los cuales se identifican y ubican en el figura 3.1..

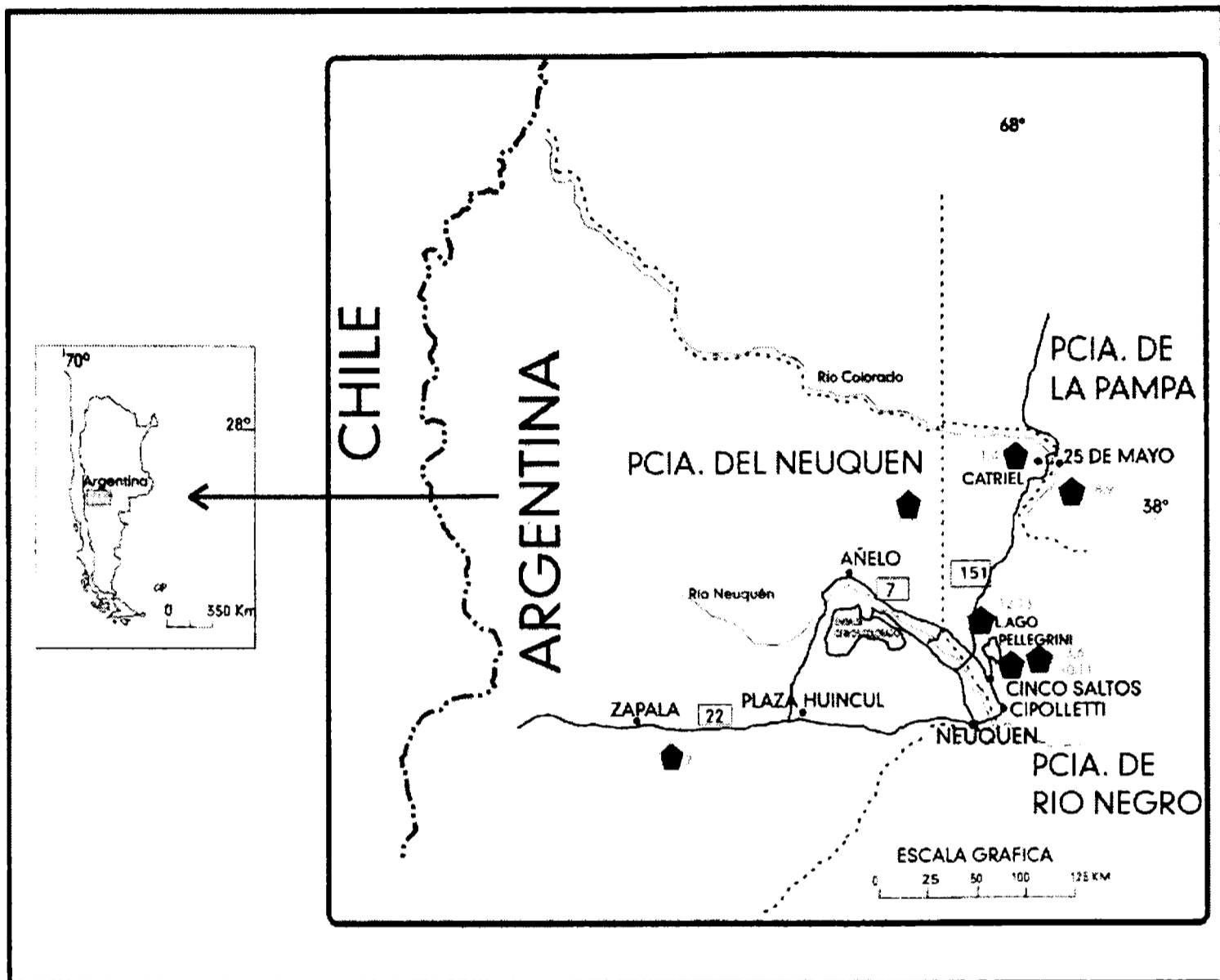


Figura 3.1: Principales depósitos de la cuenca sedimentaria neuquina

PROVINCIA DE RIO NEGRO

Los yacimientos de bentonita se distribuyen en el sector noroeste de la provincia, en el Departamento General Roca donde se ubican las ciudades de Cipolletti y Cinco Saltos que figuran en el mapa y están incluidos en un estrecho rango dentro de la sección media de la formación Allen. Al estar presentes prácticamente en todos los afloramientos de esta sección sedimentaria, esta circunstancia constituye una excelente guía para su búsqueda.

El mayor desarrollo de los depósitos se encuentra en el lago Pellegrini y es de allí de donde procede el grueso de la producción. En menor medida se aprovechan los yacimientos a orillas del río Colorado cercanos a la localidad de Catriel.

1-AREA DEL LAGO PELLEGRINI

Esta área está ubicada en el noroeste de la provincia de Río Negro, cercana a los municipios de Cinco Saltos, Barda del Medio y Comandante. Cordero, los afloramientos circundan al lago Pellegrini - una cuenca artificial formada por las aguas del Río Neuquén - por el sur, este y noroeste.

A estos yacimientos se accede por la Ruta Nacional N°151 recorriendo 10 Km desde Cinco Saltos hacia el este. Los yacimientos distan entre 25 y 30 Km de la zona densamente poblada del Alto Valle del Río Negro.

Las minas en explotación se localizan en los alrededores del lago Pellegrini.

2-AREA DEL RÍO COLORADO

Esta zona se localiza en la margen derecha del río Colorado, Km 111 de la Ruta Nacional N° 151. Hacia el este se accede al campo petrolífero de la empresa Pérez Companc y desde aquí deben recorrerse 23 Km hasta la cercanía del Puesto Avendaño y el IGM Aguara para localizar las minas de bentonita.

PROVINCIA DE LA PAMPA

Los yacimientos se localizan al sudoeste de la provincia de La Pampa, en el departamento Puelén, a 25 Km al sur de la localidad de 25 de mayo y 5 Km de la margen izquierda del río Colorado, en las áreas de los yacimientos de petróleo y gas, La Pampa y Medanito, respectivamente.

PROVINCIA DE NEUQUEN

Se distinguen dos tipos de yacimientos, uno de ellos perteneciente a la subregión de bentonitas Terciarias, con especial desarrollo en el Departamento Zápala, incluido dentro de la formación Colón Cura. El otro tipo de yacimiento corresponde a la subregión de las bentonitas Cretáceas del Departamento de Añejo, incluidas en la formación Allen, que aflora en el este de la provincia.

11- AREA DEL DEPARTAMENTO ZÁPALA

La región estudiada se encuentra ubicada en el Departamento Zápala, provincia del Neuquén, entre las coordenadas 38°45' y 39°15' de latitud sur y 69°30' y 69°40' de longitud oeste, distante 25 km. de la ciudad de Zápala. Se accede a la zona desde Neuquén, recorriendo 130 Km. por la Ruta Nacional N° 22 hacia el oeste, y luego por la Ruta Provincial N° 34 recorriendo 12 Km. hacia el sur.

2- AREA DEL DEPARTAMENTO AÑELO

Estos depósitos localizados en la sección media de la formación Allen, conforman junto con esta unidad sedimentaria una franja elongada en sentido norte-sur. Los afloramientos guardan cierto paralelismo con la ruta Provincial N° 8, que los acompaña por el este.

En la tabla 3.1 se resume la identificación y procedencia de las bentonitas

Tabla 3.1 - Identificación y procedencia de las bentonitas

N°	muestra	Procedencia	Lugar
1	115	RIO NEGRO	Río Colorado
2	117	NEUQUEN	Añelo
3	122	RIO NEGRO	Lago Pellegrini
4	215	RIO NEGRO	Río Colorado
5	227	NEUQUEN	Añelo
6	423	RIO NEGRO	Lago Pellegrini
7	507	NEUQUEN	Zapala
8	514	LA PAMPA	La Pampa
9	714	LA PAMPA	La Pampa
10	BAJADA	RIO NEGRO	Lago Pellegrini
11	D. TITO	RIO NEGRO	Lago Pellegrini
12	MINERA	RIO NEGRO	Lago Pellegrini
13	S/EXPL	RIO NEGRO	Lago Pellegrini

3.1.2. Difracción de RX

Los análisis de RX se llevaron a cabo con un equipo Philips 3710 a 40Kv y 20mA, con radiación CuK_α y filtro de Ni. El método de medida fue $0,02^\circ 2\theta$ y 1 segundo por paso. Las condiciones de trabajo de las muestras están indicadas en los difractogramas correspondientes.

3.1.3. Mineralogía

BENTONITAS

Las muestras de bentonitas fueron analizadas mediante el test de Greene-Kelly (GREENE-KELLY A., 1953), evidenciando la presencia de esmectitas dioctaédricas, en particular montmorillonita (Impiccini, 1995, Iñiguez et al., 1975, Vallés et al., 1999 y Vallés, 1989). El análisis semicuantitativo de las muestras se realizó por difracción de rayos X (DRX) utilizando el área de los picos característicos de minerales puros, de acuerdo al método indicado por Dixon and Weed (1977). Los picos utilizados fueron: montmorillonita $d(001)=4,45 \text{ \AA}$, cuarzo $d(010)=3,34 \text{ \AA}$, feldespato $d(002)=3,2 \text{ \AA}$, calcita $d(104)=3,04 \text{ \AA}$, yeso $d(020)=7,6 \text{ \AA}$ y zeolita $d(421)=3,92 \text{ \AA}$.

MONTMORILLONITA

El pequeño tamaño de partícula de la montmorillonita (menor de $2\mu\text{m}$) permite su separación de la muestra total (bentonita) mediante la aplicación de centrifugación de alta velocidad (mayor de 12000 rpm) o por decantación. En este caso la separación de la fracción menor de $2\mu\text{m}$ se realizó por centrifugación a alta velocidad, aplicando la Ley de Stokes (STARKEY ET AL, 1984).

3.1.4. Determinación de los parámetros estructurales y fórmula estructural

Los análisis químicos (de la fracción menor de $2\mu\text{m}$) fueron realizados en un laboratorio privado en Ontario (Canadá), a partir de los cuales se calculó el tipo y grado de sustitución isomórfica

tetraédrica y octaédrica de las muestras. La fórmula estructural se determinó utilizando el procedimiento indicado en Siguín ET AL. (SIGUÍN ET AL, 1994) donde la fórmula de la montmorillonita es considerada derivada de filosilicatos (DIXON ET AL, 1977 y MOORE ET AL, 1989) :

Fórmula filosilicatos: $Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$

Esta es la fórmula idealizada, sin sustituciones isomórficas en sus láminas, la que aplicada a la montmorillonita y considerando sus sustituciones tetraédricas y octaédricas se obtiene:



Donde:

σ = número de átomos de Si tetraédrico que han sido reemplazados por Al, que introduce deficiencia de carga positiva en la estructura,

α = número de átomos de Al octaédrico sustituidos por Fe o Mg,

ϕ = número de átomos de Fe que reemplazan parcialmente al Al octaédrico, generalmente trivalente, que no aporta carga al mineral,

μ = número de átomos de Mg que reemplazan a los átomos de Al octaédrico, que origina deficiencia positiva de carga.

De este modo $\alpha = \phi + \mu$, mientras que $(\mu + \sigma) M^+$ representa los cationes monovalentes intercambiables originados a partir de las sustituciones isomórficas.

A partir de las proporciones de óxidos determinados por análisis químicos, pueden calcularse los coeficientes correspondiente, de acuerdo a las ecuaciones:

$$\alpha = (6 m + 3,0290 f) / (m + 0,7910 a + 0,5050 f + 0,6715)$$

$$\phi = (3,0290 f) / (m + 0,7910 a + 0,5050 f + 0,6715)$$

$$\mu = (6 m) / (m + 0,7910 a + 0,5050 f + 0,6715)$$

$$\sigma = 4 - (4,0255) / (m + 0,7910 a + 0,5050 f + 0,6715)$$

Donde m , f , s , y a representan la composición porcentual de óxidos de Mg, Fe, Si y Al presentes en las montmorillonitas.

3.1.5. Determinación de los parámetros fisicoquímicos

✓ DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC):

Para las muestras totales y fracción menor de $2\mu\text{m}$ se determinó la capacidad de intercambio catiónico (CIC). El método utilizado fue el de desplazamiento de sodio después de lavado (JACKSON, 1976). Para ello se saturan los sitios de intercambio con el catión sodio, procedente de una solución de cloruro de sodio 1M a pH 7. Esto se logra poniendo en contacto una cantidad conocida de muestra con solución saturante, se agita, centrifuga y desecha el sobrenadante. Se repite el procedimiento tres veces. Se lava por filtrado con etanol para remover el exceso de solución saturante hasta conductividad menor de $40\ \mu\Omega/\text{cm}$. Finalmente, se pone en contacto con solución de cloruro de amonio 1M pH 7 para reemplazar los iones Na^+ por NH_4^+ , luego se centrifuga. El sodio desplazado se obtiene en el sobrenadante y es evaluado por fotometría de llama.

El valor de CIC fue expresado como meq Na^+ cada 100 g de muestra seca.

✓ DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA (S):

Para las muestras totales y fracción menor de $2\mu\text{m}$ se determinó la superficie específica S por adsorción de sustancias polares: etilenglicol monoetil éter (EGME), glicerol y agua.

Adsorción de EGME:

Las muestras fueron secadas durante 24 hs utilizando CaCl_2 (en desecador con vacío). Se les agregó 2 a 3 ml de EGME, se dejaron en contacto 1 hora. Se hizo vacío periódicamente en el desecador que contenía CaCl_2 anhidro, y se pesaron periódicamente hasta constancia en el peso. (HEILMAN ET AL, 1965).

Adsorción de glicerol:

Las muestras fueron secadas a $70\ ^\circ\text{C}$ durante 24 hs; luego humectadas con 10 ml de glicerol al 2%, dejadas en contacto 24 hs a temperatura ambiente y luego se secaron en estufa a $70\ ^\circ\text{C}$. Las muestras se pesaron periódicamente hasta obtener constancia de peso (JACKSON, 1956).

Adsorción de vapor de agua:

Las muestras fueron secadas a 70 °C durante 24 hs., luego colocadas en un desecador conteniendo una solución saturada de KSCN, la cual a temperatura ambiente genera una humedad relativa de 47%, permitiendo la formación de una monocapa de agua sobre el mineral (BRANSON ET AL, 1983). Al igual que en los métodos anteriores, las muestras se pesaron periódicamente, hasta obtener constancia de peso.

✓ **DETERMINACIÓN DE pH**

Las determinaciones de pH de las muestras totales y fracción menor de 2 μ m se realizaron sobre dispersiones acuosas al 6,42 % sólido / agua según normas API (NORMAS API, 1981).

✓ **DETERMINACIÓN DEL PUNTO ISOELECTRICO (IEP):**

Los valores de IEP de las muestras naturales y la fracción arcilla se determinaron por medición del potencial de difusión. Este potencial permite calcular el valor del número de transporte (t^+) según se describe en TSCHAPEK, ET AL. (1989). El IEP se define como el valor de pH cuando la superficie está eléctricamente neutra. Este valor se obtiene de la curva de t^+ vs. pH, siendo el valor de pH cuando ambos cationes y aniones del electrolito, que atraviesan la muestra, tienen igual movilidad, lo cual ocurre a $t^+=0,5$. Debido a que los valores de t^+ corresponden a todos los cationes (adsorbidos y libres) contenidos en la muestra, cuando la cantidad de iones libres es 100 veces menor que los adsorbidos, el valor de t^+ calculado es considerado correspondiente a los iones adsorbidos (contra iones). En consecuencia se determina el IEP de la muestra, solo equilibrándola hasta pH 2 y en medio KCl 10⁻³ M. La figura 3.2 muestra el portamuestra para la medición del potencial de difusión.

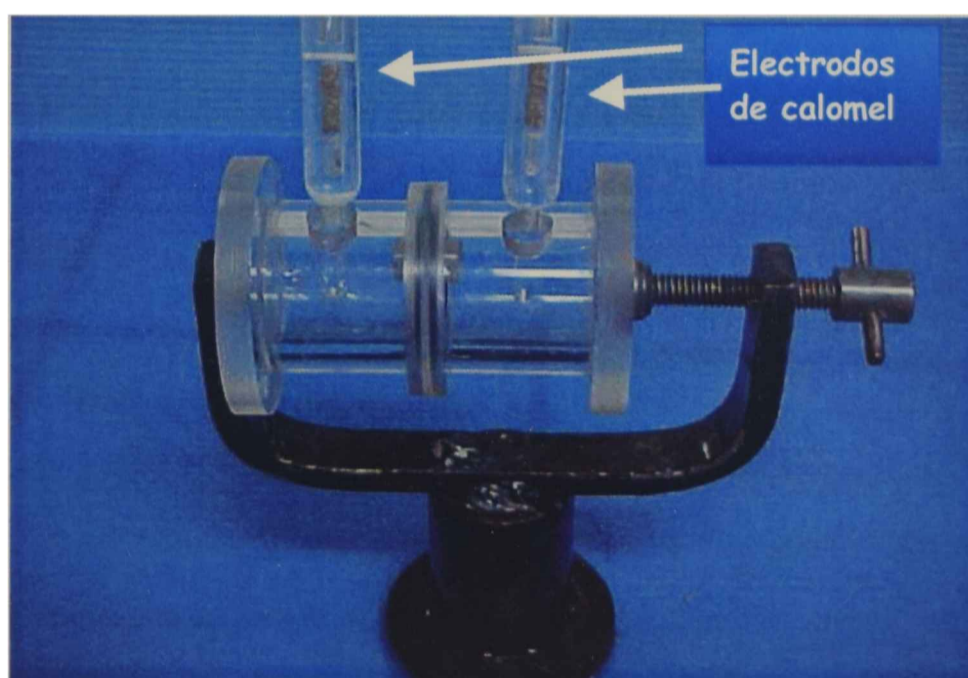


Figura 3.2: portamuestra para medición de potencial de difusión. Los electrodos de calomel están conectados a un voltímetro.

✓ **DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE ESTABILIDAD TÉRMICA (T):**

La temperatura de estabilidad térmica de las muestras se determinó a través de las curvas de análisis térmico diferencial (ATD). Estas se realizaron en muestras totales y para la fracción menor de 2 μ m sobre 200 mg de muestra. Las mismas fueron calentadas en crisoles de Pt-Ir desde temperatura ambiente hasta 1000 °C en un equipo de análisis térmico simultáneo STA 409/c Netzsch. Las condiciones experimentales fueron: velocidad de calentamiento 10°C/min., se utilizó alumina calcinada como material de referencia inerte, la sensibilidad de ATD es de 500 μ V y la atmósfera utilizada fue aire.

3.1.6. Espectroscopia Mössbauer

Los espectros Mössbauer fueron realizados a temperatura ambiente, en geometría de transmisión en un espectrómetro convencional de aceleración constante de 512 canales y fuente de ⁵⁷Co en matriz de Rh con una actividad nominal de 50mCi. Los espectros fueron ajustados con un programa de cuadrados mínimos no lineal, asumiendo formas de línea Lorentzianas. Los corrimientos isoméricos (d) fueron referidos a Fe a temperatura ambiente

3.1.7. Análisis estadístico de correlación y regresión

Los datos obtenidos fueron evaluados estadísticamente por análisis de la varianza ó análisis de correlación (según el caso) con un nivel de significancia del 0,01% (MONTGOMERY , 1991). Se utilizó el software S.A.S para dicho análisis estadístico. El tratamiento estadístico realizado se detalla en el anexo 1 para algunas variables de la fracción menor de 2 μ m.

3.1.8. Etapas y mecanismo de adsorción - desorción de agua

Se trabajó con la fracción menor de 2 μ m de las 13 muestras originales. Para la construcción de las curvas de adsorción se secaron las muestras a 70°C durante 24 horas y luego se expusieron a

diferentes condiciones de humedad relativa en un desecador (Método del desecador) (FU ET AL, 1990) y a la temperatura ambiente ($20^{\circ}\text{C} \pm 5$). La variación de humedad relativa se logró utilizando soluciones concentradas de ácido o soluciones saturadas de diferentes sales, cubriéndose el rango de P/P_0 de 0 a 1 (HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 1976-1977), según se detalla en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Humedad relativa de compuestos

Compuesto	P/P_0 a 20°C
P_2O_5 sólido	0
H_2SO_4 69,09% $d=1,60$	0,09
H_2SO_4 60,17% $d=1,57$	0,20
H_2SO_4 50,50% $d=1,30$	0,37
KSCN *	0,47
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ *	0,56
NaNO_2 *	0,66
$\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *	0,76
KCl *	0,86
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ *	0,98
H_2O pura	1

(*solución saturada del compuesto)

Cuando se define presión relativa, P/P_0 , se hace referencia a la presión ejercida por el adsorbato, respecto de la presión que ejercería si se encontrara puro (WHITTEN , 1992). Cuando el adsorbato es agua entonces se hace referencia a humedad relativa, la cual se representa en lo sucesivo como r ($r = P/P_0$).

La construcción de las curvas de desorción se realizó exponiendo las muestras a r decrecientes.

Cada uno de los puntos de la curva de adsorción son posiciones de equilibrio, correspondientes a los gramos de agua adsorbidos respecto de los gramos de arcilla seca (g/g), al alcanzar peso constante, para cada valor de r . En general, para cada condición de r , se logró la posición de equilibrio antes de las 48 horas.

El proceso de captación y retención de agua desde la fase vapor, bajo distintas condiciones de humedad relativa, se analiza por difracción por rayos X. Los difractogramas de RX se realizaron para la fracción menor de $2\mu\text{m}$ sobre muestras orientadas. El registro se obtuvo barriendo desde 3° hasta 40° (2θ), a una velocidad de $2^\circ/\text{min}$.

La observación de variaciones en los valores experimentales de r , se realizó midiendo el pico correspondiente a $4,54 \text{ \AA}$ $d(001)$ de las montmorillonitas sódicas para cada r (MOORE R., 1989). Los datos obtenidos ("d") fueron evaluados estadísticamente por análisis de la varianza o análisis de correlación, según el caso, con un nivel de significancia del 0,01% (MONTGOMERY, 1991).

3.1.9. Microscopia SEM

La morfología de las partículas se determinó por microscopia de barrido electrónico (SEM) con un equipo Philips SEM 505; las mismas fueron recubiertas con un film conductor de oro, siguiendo la técnica de Goldstein y Muldoon (1977).

3.2. Adsorbato: fungicida

El nombre común del fungicida usado es tiabendazol y el nombre IUPAC es 2-(tiazol-4-yl)benzimidazol, fue provisto por Chem Service, West Chester, PA (pureza 99%). Este fungicida se presenta como una sustancia sólida cristalina con PM 201,3, punto de fusión 298°C , pK_a 4,7 y 2,5 y $\log k_{ow}$ 2,3. Su solubilidad en agua es 28mg/l (Roberts-Hutson 1998). La figura 3.3 muestra la estructura química del compuesto (especie neutra).

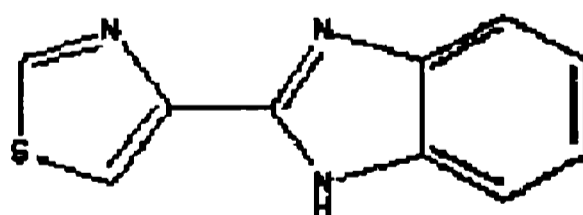


Figura 3.3: estructura química del fungicida tiabendazol

Las distintas concentraciones de fungicida se obtuvieron a partir de diluciones acuosas de una solución madre preparada con etanol absoluto.

3.2.1. Isotermas de adsorción

Se realizaron las adsorciones en batch a temperatura ambiente, con agitación, en tubos de plástico descartables de 10 ml conteniendo suspensiones de montmorillonita fijadas y soluciones de tiabendazol determinadas sin o con ajuste de pH (según se indica). Luego del período de equilibración (indicado en hs) el sobrenadante se separó por filtrado a través de membranas de nitrocelulosa (tamaño de poro de $0,45\mu$).

3.2.2. Cuantificación - Espectroscopia UV-visible

La solución sobrenadante se analizó por espectroscopia UV (máxima adsorción de tiabendazol $\lambda=298\text{nm}$) usando un espectrómetro Hewlett Packard 8453 UV-Visible. La linealidad del rango de concentraciones de las soluciones de tiabendazol fue de 2-20 mg/l ($R^2= 0,99$). Los ensayos para medir la adsorción de fungicida por los tubos plásticos utilizados, dieron negativo.

La cantidad de tiabendazol adsorbida por la montmorillonita (C_s , $\mu\text{moles tiabendazol/kg arcilla}$) se determinó como la diferencia entre la concentración de tiabendazol inicial y la del sobrenadante en el equilibrio (C_e , $\mu\text{moles tiabendazol/l solución}$). Todos los datos presentados en las isotermas se realizaron por triplicado

3.2.3. Optimización de los parámetros de adsorción

Tiempo de contacto

Los tiempos de contacto estudiados para alcanzar el equilibrio en las experiencias de adsorción fueron 1, 6, 12, 24 y 72 hs. Estas se realizaron con 200mg/L de montmorillonita y diferentes concentraciones de adsorbato (0, 248, 497, 994 y 1490 $\mu\text{moles/l}$).

Relación adsorbato/adsorbente

Las concentraciones de adsorbente, montmorillonita, seleccionadas fueron 50, 100, 200, 500 y 1000 mg/l y las de adsorbato las indicadas en el párrafo precedente.

pH

El rango de pH de las suspensiones analizadas fue de pH 2 a 10, previamente todas las muestras se ajustaron a pH 5,5 y la concentración de montmorillonita usada fue de 200mg/L.

Fuerza Iónica

Se evaluó el efecto de la fuerza iónica en la adsorción usando soluciones de KCl 10^{-1} y 10^{-3} M con una concentración de montmorillonita de 200mg/L y las concentraciones de adsorbato indicadas en los párrafos previos.

3.2.4. Concentración crítica de coagulación (c.c.c.)

Las experiencias para determinar la c.c.c. se realizaron con concentraciones de arcilla desde 50 a 1000mg/l, las que se contactaron con concentraciones de tiabendazol desde 0 a 1490 $\mu\text{mol/l}$. Luego de alcanzado el equilibrio (24 hs) se evaluó visualmente la coagulación del sistema.

3.2.5. Análisis de los datos

Las isothermas de adsorción fueron ajustadas mediante la ecuación de Freundlich (ROSS ET AL, 1988) y para los cálculos posteriores se utilizó el valor del log de la concentración de equilibrio:

$$C_s = K_f \cdot C_e^n$$

donde K_f y n son constantes empíricas que representan el coeficiente de adsorción y la desviación de la linealidad, respectivamente.

3.2.6. Desorción

La desorción del tiabendazol fue analizada partiendo de muestras con diferentes concentraciones de fungicida (248 y 745 $\mu\text{mol/g}$ arcilla). La desorción se evaluó a distintos tiempos de equilibrio (desde 1 a 30 días) y a distintos valores de pH (3,5; 5,0; 6,5 y 8,0).

3.2.7. Espectroscopia IR

Muestras de montmorillonita seca, tiabendazol y sedimentos de determinadas experiencias de adsorción fueron preparadas en pastillas con KBr y analizadas en un espectrómetro de infrarrojo, FTIR, Bruker 66. Las mismas muestras fueron tratadas con agua deuterada, siguiendo el mismo procedimiento anterior. Estas muestras se sometieron a un tratamiento en cámara de vacío libre de agua y se analizaron en un espectrómetro de infrarrojo FTIR, ATI Mattson Genesis.

La muestra de tiabendazol protonada se solubilizó en 25mg/25 ml de etanol absoluto y se acidificó con HCl hasta pH 3,0, luego se evaporó el agua en estufa a 100°C durante 12 hs, y el sólido obtenido se analizó por IR.

3.2.8. Absorción Atómica

Los análisis de concentración de Na^+ en las soluciones sobrenadantes en el equilibrio de adsorción se llevaron a cabo en un espectrómetro de adsorción atómica, Perkin Elmer Analyst 300.

3.2.9. XPS

Los espectros XPS se realizaron usando un espectrómetro de fotoelectrones, Surface Science Instruments SSX 100/206. La fuente de rayos x está provista de un monocromador microfoco de aluminio. Los análisis se realizaron con una presión residual en la cámara de 10^{-6} Pa. La energía de resolución (Ancho de banda a mitad de altura máxima del pico standard de la muestra de oro $\text{Au } 4f_{7/2}$)

fue 1,6eV, el paso de energía 150eV y la medida 1000 μm . La escala de energía de unión del espectrómetro se calibró con respecto al pico del Au $4f_{7/2}$ fijada a 83,98 eV (SEAH, 1989). La secuencia de los espectros fue la siguiente: C1s, O1s, N1s, Mg (KLL), Si2p, Al2p, C1s (la repetición del espectro de C es para testear la estabilidad de la compensación de carga en función del tiempo). El tratamiento de los datos se realizó con el programa CasaXPS (Casa software, UK). La descomposición de los picos se llevo a cabo con la rutina de cuadrados mínimos incluido en el software, haciéndose una sustracción no lineal de la línea de base, asumiendo una función producto 85/15 Gaussiana -Lorentziana. El ángulo entre la normal de la superficie de la muestra y la dirección de la colección de electrones fue de 55°.

Capítulo 4

Bentonitas y montmorillonitas

4.1 Mineralogía

El análisis por DRX de las muestras de bentonita permitió identificar la presencia de esmectita dioctaédrica, montmorillonita, y los minerales acompañantes. La figura 4.1 muestra el diagrama de rayos X correspondiente a la muestra 8.

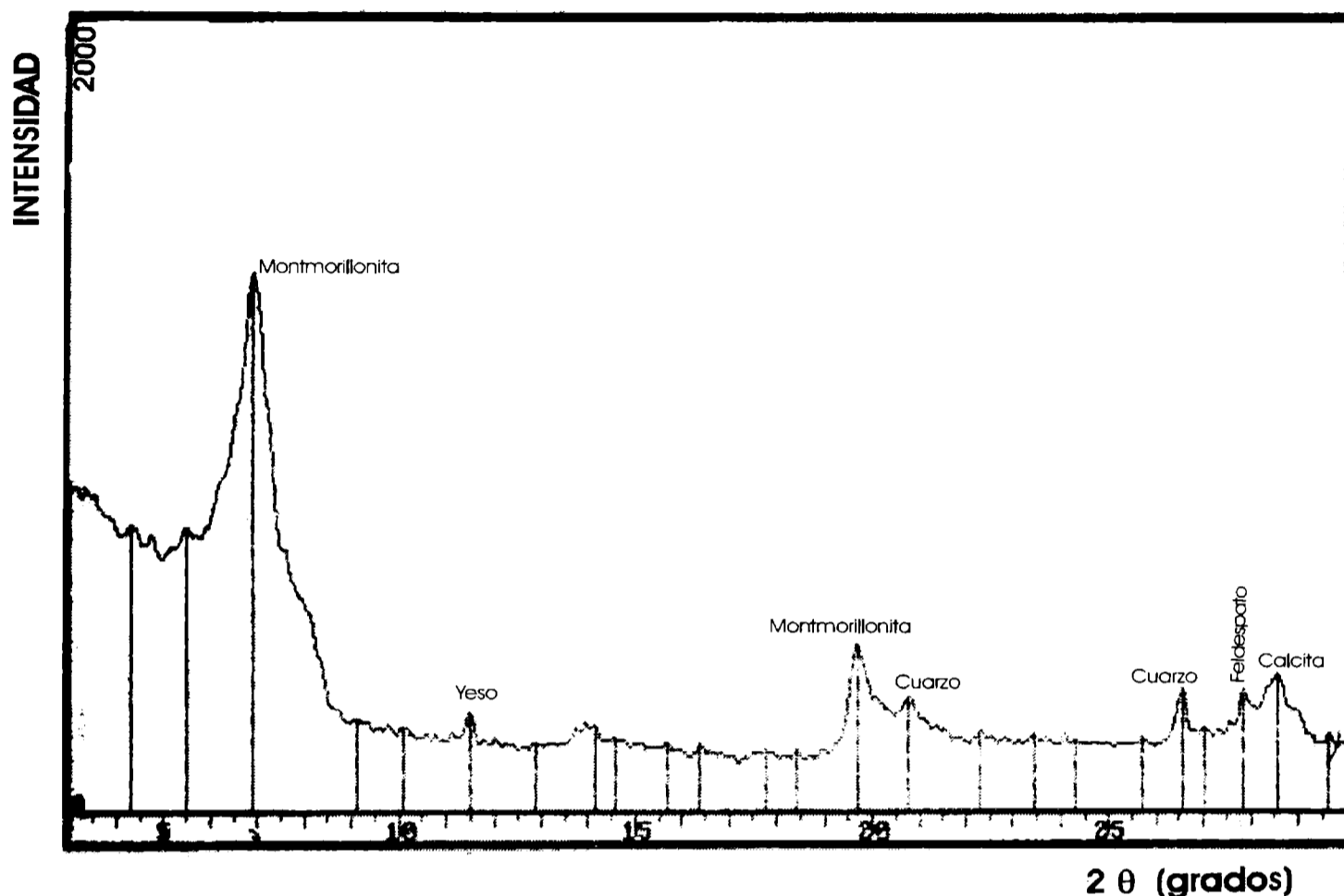


Figura 4.1: Diagrama de DRX para la bentonita 8.

La tabla 4.1 muestra el porcentaje (%) de montmorillonita obtenido por análisis semicuantitativo por DRX (método indicado en el párrafo 3.1.3) de las muestras cuya procedencia fue indicada en la tabla 3.1.

El alto contenido en montmorillonita hallado en todas las muestras (entre 93 y 99 %) permite clasificarlas como bentonitas de alta pureza (LOMBARDI, ET AL. 2003c). Los minerales acompañantes identificados principalmente como cuarzo, feldespato y yeso, solo en la muestra 7 superaron el 7 % del total de la muestra.

Tabla 4.1: Pureza de las bentonitas

muestra	% Mont
1	97,2
2	96,5
3	99,3
4	98,4
5	93
6	99
7	89
8	93,6
9	96,5
10	97,6
11	99,4
12	97
13	90

MONTMORILLONITA

El análisis de las fracciones menores de $2\mu\text{m}$ (montmorillonita) de las muestras de bentonita, realizado por DRX, reflejó la disminución del contenido de minerales acompañantes (100% de montmorillonita o mayor que 97% en las muestras que presentan menos de 95% de pureza inicial). La figura 4.2 muestra el diagrama de rayos X luego de la separación de la fracción menor de $2\mu\text{m}$.

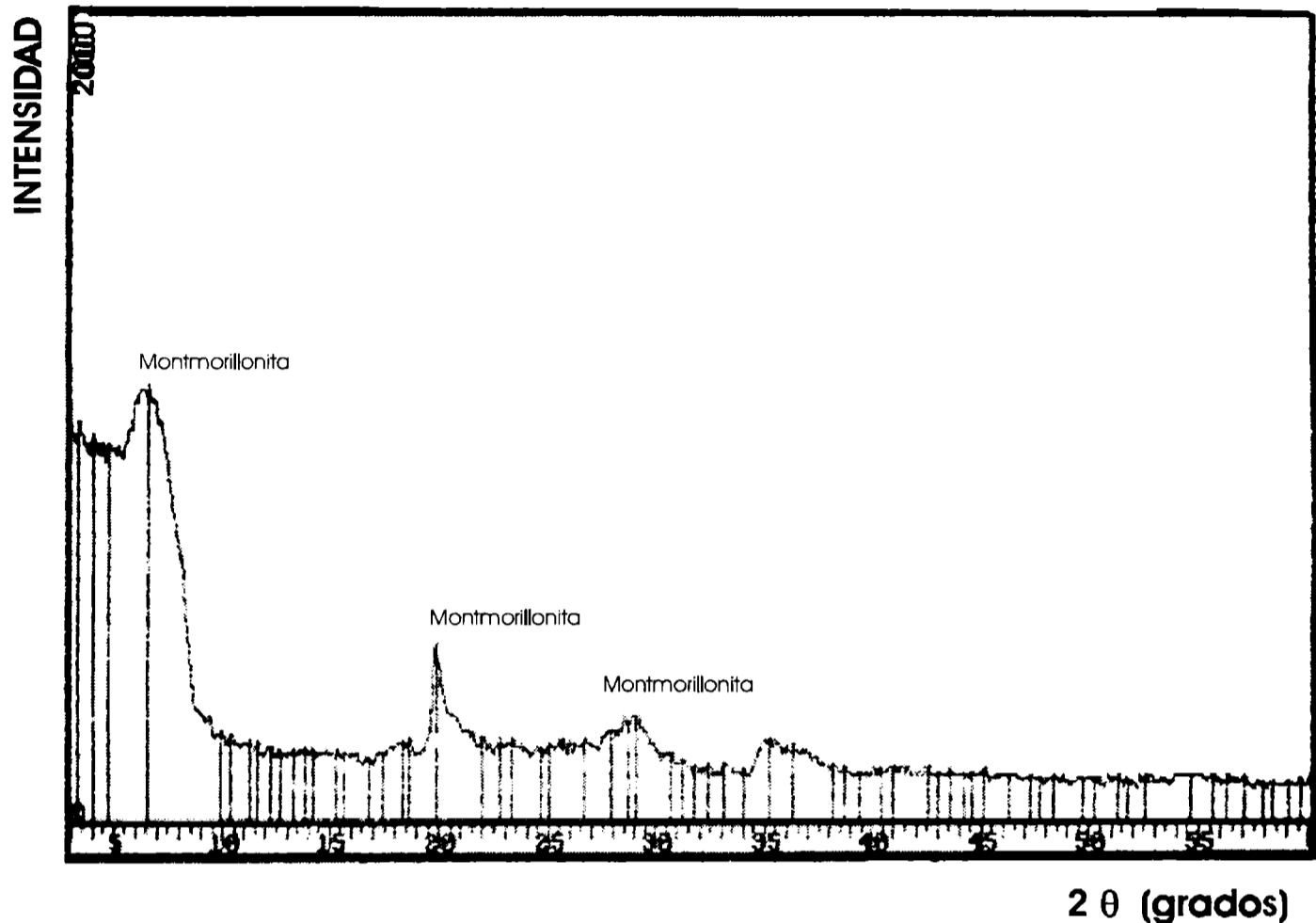


Figura 4.2: Diagrama de DRX para la fracción menor de $2\mu\text{m}$ (montmorillonita) de la muestra 8

El difractograma de la figura 4.2 muestra solo los picos de montmorillonita, a diferencia de la figura 4.1 no se observan los picos de los minerales acompañantes.

4.2 Parámetros estructurales

Los resultados de los análisis químicos se indican en la tabla 4.2 donde los elementos presentes en las muestras se expresan en % de óxidos. A partir de éstos datos se calcularon los elementos que sustituyen o reemplazan al Si en la capa tetraédrica así como al Al en la capa octaédrica de acuerdo a lo indicado en el párrafo 3.1.4. La fórmula estructural y los valores de sustitución para cada una de las muestras, está indicado en la tabla 4.3. Los parámetros estructurales: grado de sustitución isomórfica tetraédrica, octaédrica y total, corresponden a los valores de las sustituciones isomórficas expresados en %. Estos datos se presentan en la tabla 4.4.

Los valores de óxidos obtenidos de los análisis químicos se encuentran dentro del rango de los citados en la literatura para este tipo de materiales (NEWMAN, 1987), observándose un elevado contenido de Fe_2O_3 , en las muestras 7 y 13.

Tabla 4.2: Composición porcentual de óxidos presentes en las montmorillonitas.

Nº	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	P_2O_5	Cr_2O_3
1	58.70	19,10	0.64	3,86	2.11	0.19	4,27	0.02	0,68	0.06	<0,01
2	58.20	19,20	1.20	3,29	1.21	0,07	4.56	0,02	0.37	0,08	<0.01
3	58,00	20.10	0.77	2,66	2.28	0,01	5.88	<0,01	0.55	0,03	<0,01
4	58.40	18,80	0.59	3,83	1.73	0,15	4.60	0,01	0.68	0,05	<0.01
5	58.70	19.50	0.41	3.61	1.38	0.10	3.98	0.05	0.38	0.03	<0.01
6	58.20	19.90	0.46	2.77	2.31	0.07	5.61	<0.01	0.55	0.04	<0.01
7	58.80	17.90	0.87	2.01	1.99	0.58	7.27	0.02	0.76	0.03	<0.01
8	58.40	18.70	1.08	3.82	1.49	0.13	4.56	<0.01	0.23	0.03	<0.01
9	58.30	18.80	0.28	4.06	2.30	0.24	3.49	<0.01	0.73	0.04	<0.01
10	57.40	19.90	0.25	2.84	2.59	0.04	5.46	0.03	0.78	0.03	<0.01
11	58.00	20.00	0.26	2.91	2.43	0.07	5.44	0.01	0.79	0.03	<0.01
12	59.60	19.70	0.41	3.43	1.94	0.08	4.56	0.01	0.18	<0.01	<0.01
13	59.00	17.50	0.19	2.99	1.89	1.10	6.33	0.09	0.57	0.04	<0.01

Tabla 4.3: Fórmula estructural y valores de sustitución tetraédrica (σ) , sustitución octaédrica por Fe (ϕ) , sustitución octaédrica por Mg (μ) y sustitución octaédrica total (α).

Muestra	α	ϕ	μ	σ	FORMULA ESTRUCTURAL
1	0,60	0,21	0,38	0,10	$[(Si_{3,90}Al_{0,10})(Al_{1,40}Fe^{3+}_{0,21}Mg_{0,38})O_{10}(OH)_2]M^{+}_{0,48}$
2	0,56	0,23	0,33	0,09	$[(Si_{3,91}Al_{0,09})(Al_{1,44}Fe^{3+}_{0,23}Mg_{0,33})O_{10}(OH)_2]M^{+}_{0,42}$
3	0,56	0,29	0,26	0,14	$[(Si_{3,86}Al_{0,14})(Al_{1,44}Fe^{3+}_{0,29}Mg_{0,26})O_{10}(OH)_2]M^{+}_{0,40}$
4	0,61	0,23	0,38	0,10	$[(Si_{3,90}Al_{0,10})(Al_{1,39}Fe^{3+}_{0,23}Mg_{0,38})O_{10}(OH)_2]M^{+}_{0,48}$
5	0,56	0,20	0,36	0,09	$[(Si_{3,91}Al_{0,09})(Al_{1,44}Fe^{3+}_{0,20}Mg_{0,36})O_{10}(OH)_2]M^{+}_{0,45}$
6	0,56	0,28	0,28	0,12	$[(Si_{3,88}Al_{0,12})(Al_{1,44}Fe^{3+}_{0,28}Mg_{0,28})O_{10}(OH)_2]M^{+}_{0,40}$
7	0,58	0,37	0,20	0,01	$[(Si_{3,991}Al_{0,009})(Al_{1,42}Fe^{3+}_{0,37}Mg_{0,20})O_{10}(OH)_2]M^{+}_{0,21}$
8	0,61	0,23	0,38	0,09	$[(Si_{3,91}Al_{0,09})(Al_{1,39}Fe^{3+}_{0,23}Mg_{0,38})O_{10}(OH)_2]M^{+}_{0,47}$
9	0,58	0,18	0,41	0,08	$[(Si_{3,92}Al_{0,08})(Al_{1,42}Fe^{3+}_{0,18}Mg_{0,41})O_{10}(OH)_2]M^{+}_{0,49}$
10	0,56	0,28	0,28	0,14	$[(Si_{3,86}Al_{0,14})(Al_{1,44}Fe^{3+}_{0,28}Mg_{0,28})O_{10}(OH)_2]M^{+}_{0,42}$
11	0,56	0,27	0,29	0,13	$[(Si_{3,87}Al_{0,13})(Al_{1,44}Fe^{3+}_{0,27}Mg_{0,29})O_{10}(OH)_2]M^{+}_{0,42}$
12	0,56	0,23	0,34	0,09	$[(Si_{3,91}Al_{0,09})(Al_{1,44}Fe^{3+}_{0,23}Mg_{0,34})O_{10}(OH)_2]M^{+}_{0,43}$
13	0,62	0,32	0,30	0,02	$[(Si_{3,98}Al_{0,02})(Al_{1,38}Fe^{3+}_{0,32}Mg_{0,3})O_{10}(OH)_2]M^{+}_{0,32}$

Tabla 4.4: Grados de sustitución isomórfica: tetraédrica, octaédrica y total de las muestras de montmorillonitas (expresado en %).

Muestra	Tetraédrica	Octaédrica			Total
		σ %	Fe ³⁺ (ϕ %)	Mg ²⁺ (μ %)	
1	2,50	10,50	19,00	29,50	32,00
2	2,25	11,50	16,50	28,00	30,25
3	3,50	14,50	13,00	27,50	31,00
4	2,50	11,50	19,00	30,50	33,00
5	2,25	10,00	18,00	28,00	30,25
6	3,00	14,00	14,00	28,00	31,00
7	0,23	18,50	10,00	28,50	28,73
8	2,25	11,50	19,00	30,50	32,75
9	2,00	9,00	20,50	29,50	31,50
10	3,50	14,00	14,00	28,00	31,50
11	3,24	13,50	14,50	28,00	31,25
12	2,25	11,50	17,00	28,50	30,75
13	0,50	16,00	15,00	31,00	31,50

La carga superficial neta obtenida para cada una de las muestras, inferior a 0,85 para la fórmula unidad, y la sustitución tetraédrica entre 15 y 50% del total de la carga, permite ubicar a estas muestras dentro de las montmorillonitas tipo Wyoming (NEWMAN A., 1987).

4.3 Parámetros fisicoquímicos

- ✓ Los valores de CIC obtenidos para las muestras se presentan en la tabla 4.5.

Tabla 4.5: Valores de CIC (meq/100g) para las muestras totales y fracción menor de 2µm.

Muestra	CIC muestra total	CIC muestra < 2µm
1	96	102
2	80	79
3	85	100
4	101	96
5	93	96
6	93	103
7	80	90
8	86	105
9	104	101
10	101	105
11	102	105
12	89	99
13	72	86

Tanto las muestras totales como la fracción menor de 2µm presentan la elevada capacidad de intercambio catiónico característica de las montmorillonitas. Los iones intercambiables determinados por análisis químico (tabla 4.2) son Na⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ y K⁺, con un neto predominio del primero, que en muchos casos triplica al valor de la suma de Ca⁺⁺ y Mg⁺⁺. Esto caracteriza a las bentonitas naturales como sódicas naturales.

✓ Los valores de \underline{S} se obtuvieron a partir de la ecuación:

$$S = G_{ads} \times N \times A \times 10^{-18} / G_{ar} \times PM \quad \text{ecuación 4.1}$$

Donde G_{ads} = gramos de adsorbato adherido a la superficie, N = número de Avogadro, A = área de la molécula de adsorbato (EGME= 0,522nm², glicerol= 0,270nm² y agua= 0,106nm²), 10^{-18} = factor de conversión de nm² a m², G_{ar} = gramos de arcilla y PM = peso molecular del adsorbato.

Reemplazando en ec. 4.1, se obtiene:

$$S = G_{ads} * X / G_{ar},$$

ecuación 4.2

Donde X= 3496,5 para EGME,

X= 1980,0 para glicerol y

X= 3545,0 para vapor de agua

Los valores de superficie específica obtenidos, utilizando esta ecuación, se presentan en la tabla 4.6.

Tabla 4.6: Valores de S obtenidos con adsorción de EGME (Se), de glicerol (Sg) y de vapor de agua (Sav) para las muestras totales y para la fracción menor de 2µm.

muestra	Se muestra total	Se Muestra <2µm	Sg muestra total	Sg muestra <2µm	Sav muestra total	Sav muestra <2µm
1	655	747	673	710	299	202
2	642	711	967	819	276	206
3	646	796	652	710	267	254
4	692	779	792	834	304	229
5	589	752	870	709	318	182
6	676	805	957	855	263	225
7	441	655	1160	822	242	191
8	551	741	751	710	273	234
9	607	763	619	797	362	220
10	950	768	1027	794	290	258
11	870	774	850	724	210	234
12	912	758	977	837	201	190
13	685	615	680	734	274	162

En general, los valores de Sg (obtenidos por adsorción de glicerol) son mayores que los obtenidos con los otros adsorbatos (EGME y vapor de agua). Esto se debe a que la muestra al ponerse

en contacto con una solución acuosa de glicerol, permite su dispersión y exposición de toda la superficie; mientras que en la adsorción con EGME, la cual también se realiza en contacto con el líquido, sin formar una dilución acuosa, en consecuencia la dispersión de la muestra es menor y también lo es la superficie en contacto, lográndose valores de S_e menores a los obtenidos con glicerol. En el caso de la adsorción de agua, ésta se realiza desde la fase vapor y la S_{av} obtenida es menor .

Las muestras adsorbidas con los diferentes adsorbatos se analizaron por difracción de rayos X. Los difractogramas, correspondiente se realizaron entre 3 y 15 ° (2θ), a 2°/min. para las muestras con adsorción de EGME, glicerol y agua, y se determinaron los espaciados promedios ($d(001)$) de las trece muestras para cada adsorbato aplicado. Los valores de $d(001)$ promedio obtenidos se detallan en la tabla 4.7:

Tabla 4.7: Espaciado interlaminar promedio en Å obtenido para las diferentes muestras luego de los distintos tratamientos de adsorción.

Muestra	Seca (110°C)	EGME	Glicerol	Vapor de agua (KSCN)
Espaciado (Å)	10,0	16,9	17,8	10,0 - 12,6
Característica	pico agudo	pico agudo	pico agudo	Expansión Ancha

Los distintos valores de espaciado interlaminar obtenido, respecto de la muestra seca, indican las modificaciones que ocurren luego de la incorporación de los distintos adsorbatos (muestras en polvo). Los valores de espaciado para la muestra adsorbida con EGME y glicerol concuerdan con los datos bibliográficos para la formación de una monocapa de adsorbato (KELLOMAKI , 1987; JACKSON , 1956). Mientras que en el caso de la adsorción de agua vapor la expansión ancha (10,0 - 12,6 Å), evidencia que en la intercapa no se logró formar una verdadera monocapa de adsorbato. Para ello el pico debería haber sido agudo, indicativo de un ordenamiento entre las moléculas (monocapa), a un valor de espaciado de 12,6 Å aproximadamente (MOORE , 1989; NEWMAN , 1983).

Con el objetivo de conocer las condiciones adecuadas para obtener la formación de la monocapa y a partir de este dato obtener el correcto valor de superficie específica, en el capítulo 5 se analizan las etapas y mecanismos de adsorción - desorción de agua vapor.

Los valores de CIC y S obtenidos coinciden con los indicados en la bibliografía para montmorillonitas similares a las estudiadas (NEWMAN, 1987).

✓ Los valores de pH obtenidos se presentan en la tabla 4.8.

Tabla 4.8: Valores de pH para las muestras totales y para la fracción menor de 2 μ m.

muestra	pH	
	Muestra total	Muestra <2 μ m
1	5,3	6,7
2	4,2	5,2
3	6,5	6,7
4	6,0	6,7
5	4,4	6,4
6	6,1	6,7
7	8,5	7,4
8	6,4	7,2
9	5,3	6,9
10	6,7	6,9
11	6,8	7,1
12	8,4	8,1
13	7,2	7,7

Los valores de pH obtenidos se encuentran en el rango ácido-neutro, excepto para las muestras 7, 12 y 13. Esto indica que las muestras en agua tienen las cargas dependientes de pH (las de bordes) negativas, salvo para las muestras 7, 12 y 13 donde son positivas.

✓ La figura 4.3 presenta las curvas de t^+ vs pH para la fracción menor que $2\mu\text{m}$ de todas las muestras. La tabla 4.9 resume los valores de IEP obtenidos de la Figura 4.3, para la fracción menor de $2\mu\text{m}$ y se presentan también los IEP de la muestra total (cuyas figuras no se presentan).

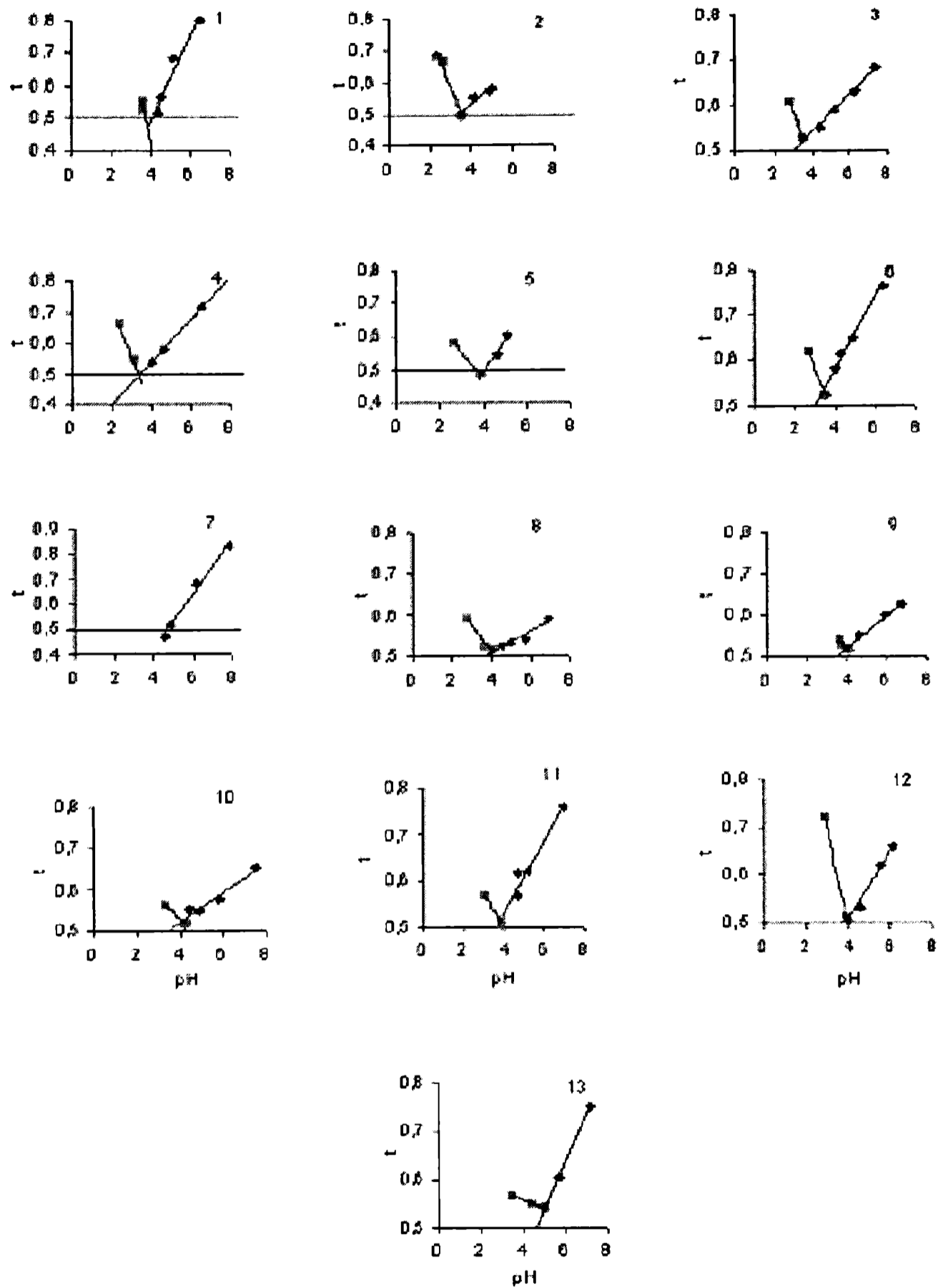


Figura 4.3: curvas de t^* vs. pH para la fracción menor que $2\mu\text{m}$ de todas las muestras

Los valores de IEP obtenidos, para la fracción menor de $2\mu\text{m}$ se hallan dentro del rango de pH hallados en la literatura para estos minerales (TORRES SÁNCHEZ, 1997, DELGADO ET AL.,1986 Y TORRES SÁNCHEZ,ET AL., 1992). Las muestras 7 y 13 presentan un comportamiento diferenciado del resto (IEP=4,8 y 4,6, respectivamente). Esto puede asignarse al bajo grado de sustitución isomórfica tetraédrica en estas muestras, en consecuencia la cantidad de H^+ necesarios para neutralizar la carga superficial es menor y por ende el pH del punto isoeléctrico mayor.

Tabla 4.9: Valores de IEP para las muestras totales y para la fracción menor de $2\mu\text{m}$.

Muestra	IEP (pH)	
	Muestra total	Muestra $<2\mu\text{m}$
1.	3,0	4,0
2.	2,0	3,6
3.	3,0	3,0
4.	3,7	3,4
5.	2,2	4,0
6.	1,0	3,1
7.	5,0	4,8
8.	1,5	3,6
9.	1,8	3,6
10.	3,0	3,5
11.	4,0	3,6
12.	4,5	3,9
13.	5,0	4,6

La figura 4.4 muestra la temperatura de pérdida de OH^- (T) en las curvas de ATD para la fracción menor de $2\mu\text{m}$ de cada una de las muestras. Las curvas obtenidas para la muestras totales son similares (no presentadas).

El análisis de la figura 4.4 evidencia dos muestras (7 y 13) con picos endotérmicos a temperaturas menores que el resto de las muestras. La muestra 7 presenta un doble pico endotérmico a 550 y 686,2°C y la muestra 13 un pico a 557,4°C. Este comportamiento las clasifica como bentonitas "anormales", donde la energía necesaria para iniciar la dehidroxilación es menor que la necesaria para las "normales" que es de 700°C (MACKENZIE, 1970). Estas muestras presentan la mayor sustitución isomórfica octaédrica por Fe (Tabla 4.2) comparativamente al resto de las muestras. El mayor radio iónico del Fe (Fe^{2+} ; Fe^{3+}) respecto del Al^{3+} , provoca en la capa octaédrica deformaciones estructurales con la consecuente vulnerabilidad de dicha capa al ataque térmico. Esta mayor vulnerabilidad facilita la dehidroxilación a menores valores de temperatura, en coincidencia con lo obtenido para las muestras 7 y 13.

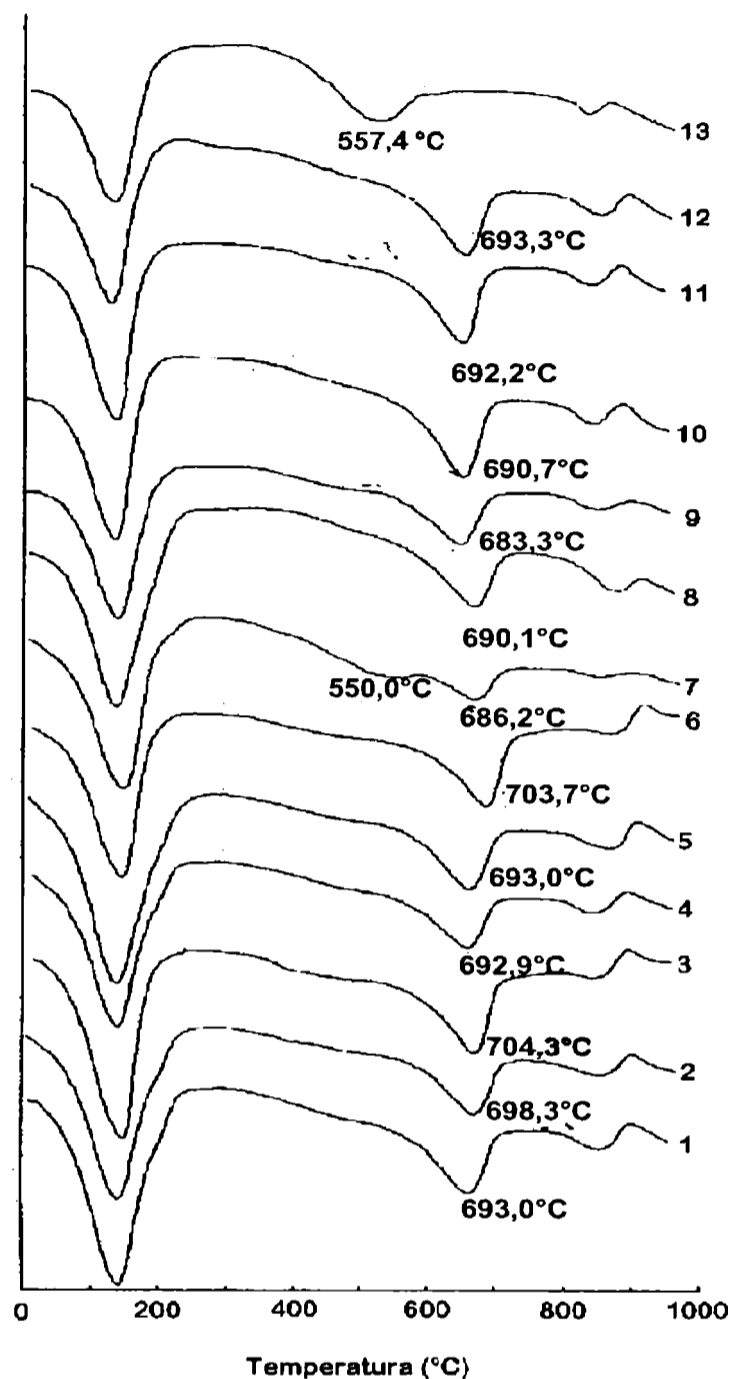


Figura 4.4: Curvas de ATD para la fracción menor de 2µm de todas las muestras.

4.4 Modelos predictivos

El conocimiento de los valores de los parámetros fisicoquímicos para cada una de las muestras de trabajo, como ya indicamos precedentemente, es necesario tanto para trabajos de campo como en la industria. En párrafos anteriores se detallaron las etapas necesarias para determinar experimentalmente dichos parámetros, evidenciándose la alta cantidad de horas hombre necesarias

para obtener los resultados buscados. Debido a que las muestras pertenecen a una familia definida de minerales, la utilización de correlaciones entre parámetros, con altos valores de ajustes estadísticos entre ellos, puede facilitar la estimación de alguno de ellos, minimizando el tiempo de obtención de los mismos. Correlaciones estadísticas entre estructura química y parámetros fisicoquímicos, han sido utilizadas por NEWMAN , 1983, entre CIC y S, en suelos y SIGUÍN ET AL, 1995, utilizó la correlación entre T y sustitución octaédrica, en bentonitas para evaluar su utilización como soporte de fundición.

En este apartado se investiga la correlación entre distintos parámetros y se evalúan los modelos matemáticos y su ajuste estadístico. Es de esperar que los parámetros enunciados en la sección 4.2, determinados en muestras totales (en los cuales se verificó la presencia de impurezas) tengan poca correlación con las sustituciones isomórficas, debido a que estos parámetros estructurales se determinan en la fracción menor de 2 μ m.

A continuación, se indica el análisis de correlación entre los distintos grados de sustitución isomórfica (σ , ϕ , μ , α , γ) y los parámetros siguientes: CIC, Se, Sg, Sav, pH, IEP y T para la muestra total y la fracción menor de 2 μ m. El tratamiento estadístico de todos los datos para la fracción menor de 2 μ m, cuyo resultado está indicado para cada una de las correlaciones estadísticas, se muestra en el anexo 1.

✓ pH

No se encontró correlación entre los valores de pH y los obtenidos para las sustituciones isomórficas ni en las muestras totales ni en la fracción menor de 2 μ m de las mismas. Esto se explica por que la modificación del pH, debido a la adsorción de protones e hidroxilos del medio, ocurre mayoritariamente en las cargas de los bordes de las partículas, modificando la hidrólisis del aluminio y silicio como se discutió en la sección 2.1. El efecto del pH sobre las cargas basales (o caras) es mínimo y consecuentemente este no tiene relación directa con las sustituciones isomórficas

✓ CIC

Las muestras totales no presentaron correlación lineal entre CIC y los grados de sustitución isomórfica. Las muestras de fracción menor que 2 μ m no mostraron correlación entre CIC y los grados de sustitución isomórfica octaédrica y total, sin embargo la correlación lineal entre CIC y el grado de

sustitución tetraédrica permitió establecer un modelo matemático de regresión lineal con un aceptable valor del coeficiente de determinación ($R^2=0,67$).

La figura 4.5 presenta el modelo matemático de regresión lineal para CIC y el grado de sustitución tetraédrica para la fracción menor de $2\mu\text{m}$.

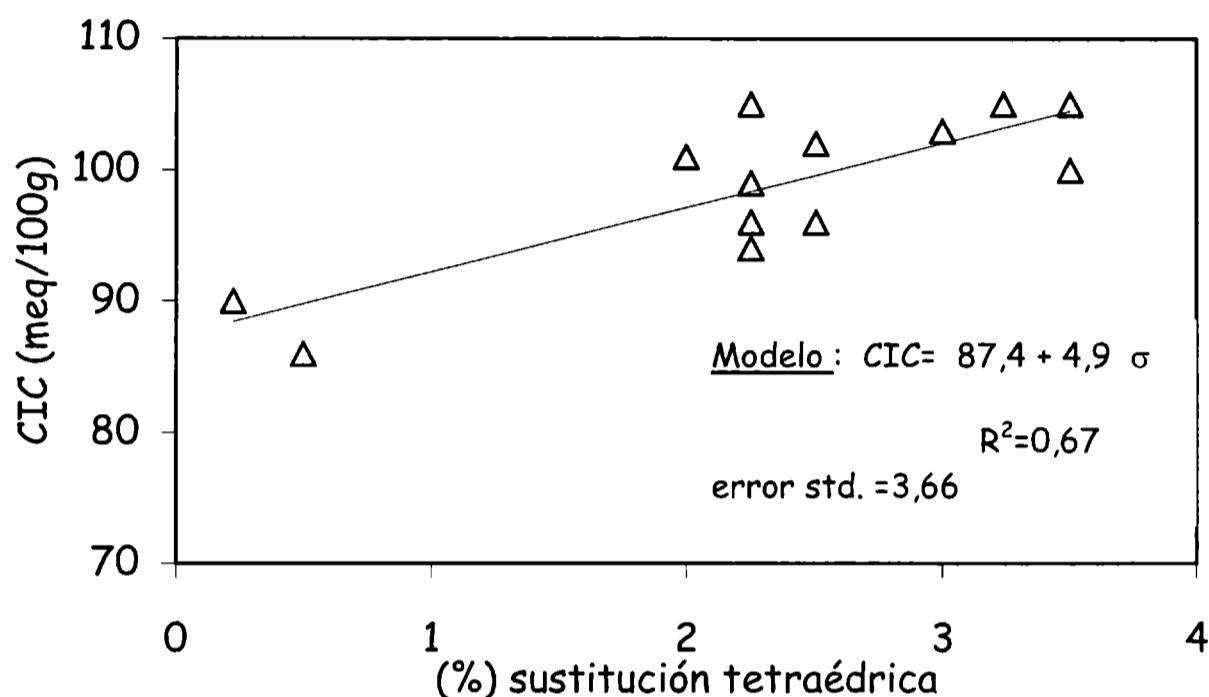


Figura 4.5: Variación de CIC con el porcentaje de sustitución tetraédrica ($\% \sigma$), para las muestras de fracción menor que $2\mu\text{m}$

La regresión lineal obtenida en la figura 4.5 puede explicarse por los cambios en la reactividad de la cavidad siloxánica originados por la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} en esta capa, en cada muestra. El distinto déficit de carga positiva, en cada muestra debe ser compensado por un número de cationes de intercambio equivalente. Este efecto de carga es más cercano a la intercapa (lugar donde se ubican los cationes de intercambio) que el exceso de carga negativa producido en la capa octaédrica donde influye el efecto de apantallamiento generado por los átomos estructurales y la distancia a la superficie (SPOSITO, 1984).

✓ **S:**

Las muestras totales no presentaron correlación lineal entre, S_e , S_g , S_{av} y los grados de sustitución. Las muestras de fracción menor que $2\mu\text{m}$ tampoco se correlacionaron entre S_e , S_g , S_{av} y

los grados de sustitución isomórfica octaédrica y total. La superficie específica de la muestra total y de la fracción arcilla evaluada con glicerol tampoco se correlacionó con ninguna de las sustituciones isomórficas.

La S_g no se correlacionó con el grado de sustitución tetraédrica, mientras que se correlacionaron linealmente S_e y S_{av} con el porcentaje de sustitución tetraédrica para la fracción menor de $2\mu\text{m}$, lo que permitió plantear modelos de regresión lineal con coeficientes de determinación lineal $R^2=0,80$ y $0,62$ respectivamente. Las figuras 4.6 y 4.7 presentan los gráficos de los modelos matemáticos de regresión lineal para S_e y S_{av} con el porcentaje de sustitución tetraédrica para la fracción menor de $2\mu\text{m}$.

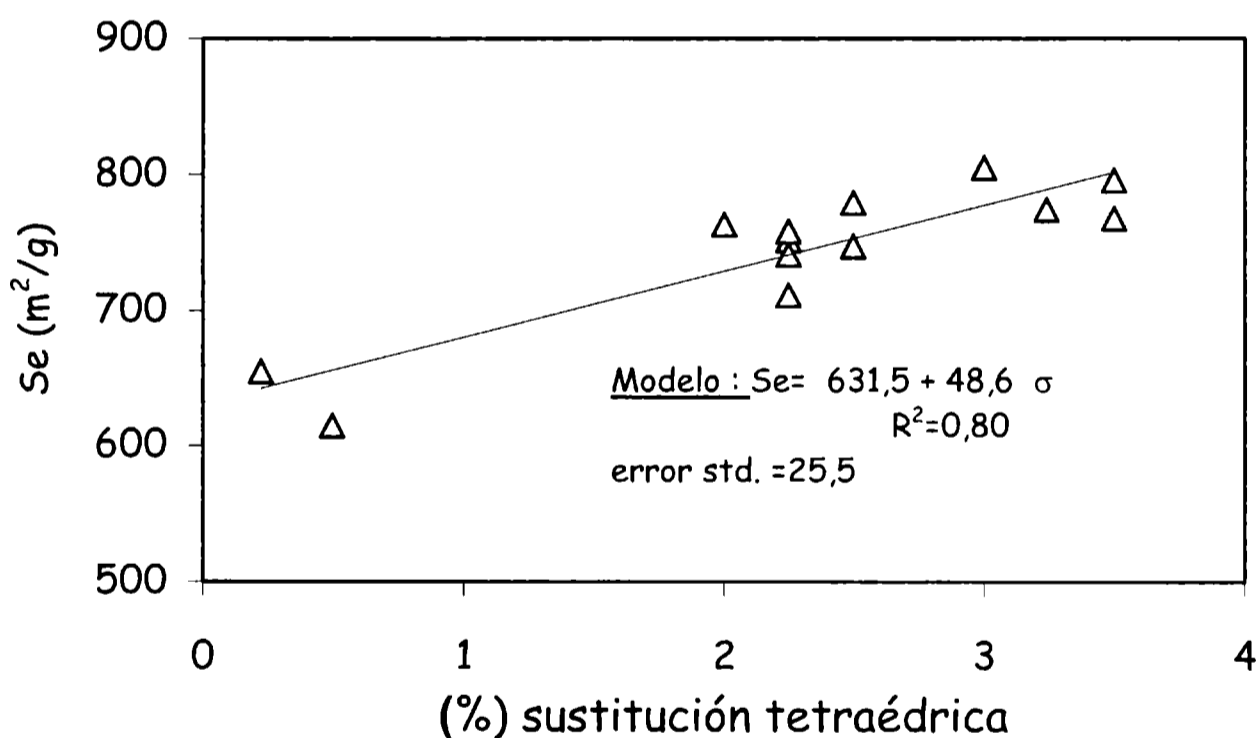


Figura 4.6: Variación de la Superficie determinada con EGME (S_e) con el porcentaje de sustitución tetraédrica ($\% \sigma$) para la fracción menor de $2\mu\text{m}$.

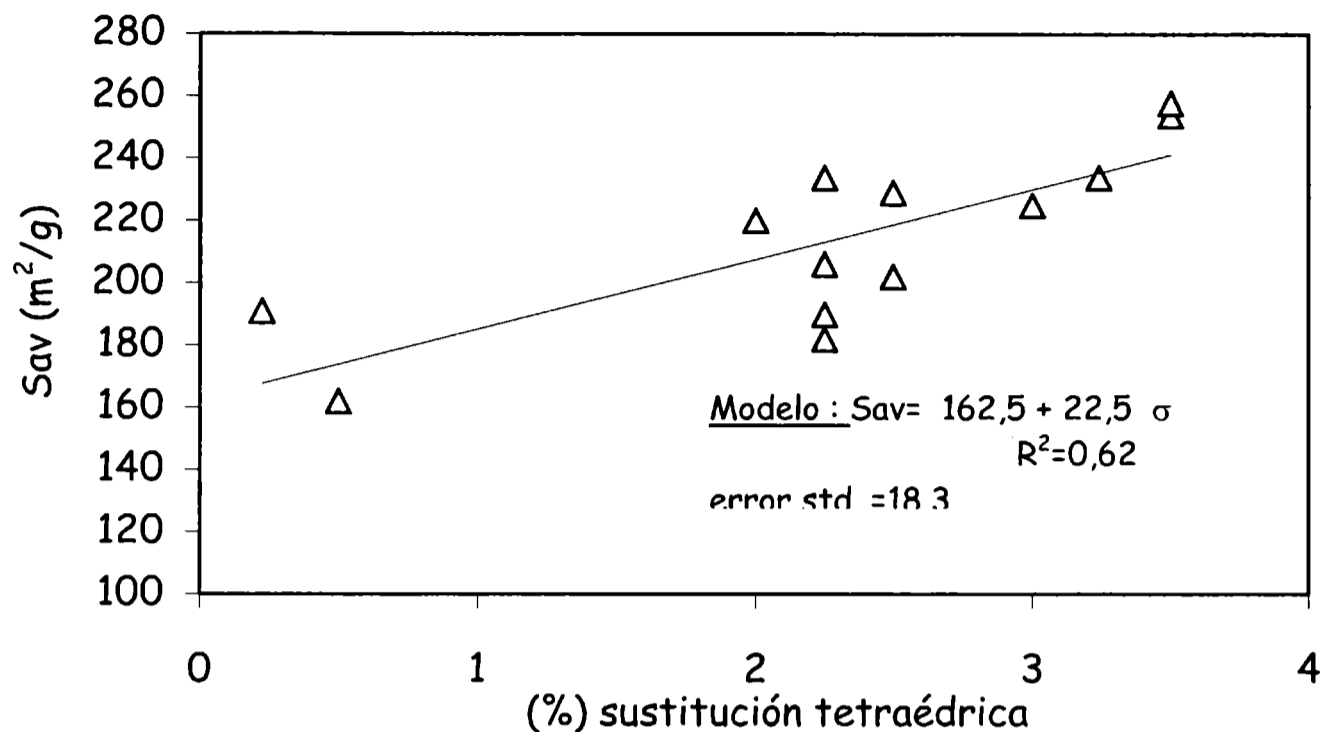


Figura 4.7: Variación de la Superficie determinada con agua (S_{av}) con el porcentaje de sustitución tetraédrica ($\% \sigma$) para la fracción menor de $2\mu\text{m}$.

Como se discutió anteriormente para la CIC, la distribución de sitios cargados en el mineral, está dada por las sustituciones isomórficas que crean exceso de carga negativa permitiendo uniones más fuertes con las moléculas polares utilizadas para la determinación de la superficie específica (SPOSITO, 1984). Consecuentemente, la diferencia entre las correlaciones de los valores de S obtenidos por ambos métodos y el grado de sustitución isomórfica tetraédrica (Figuras 4.3 y 4.4), muestra que la medida de superficie por agua se encuentra subestimada e impone la necesidad de evaluar correctamente este parámetro. Para ello se debe encontrar el valor de humedad relativa que permita la formación de la monocapa de agua sobre la superficie del mineral, lo cual permitirá calcular un valor de superficie específica más preciso (ver capítulo 5).

La falta de correlación entre S_g y las sustituciones isomórficas tetraédricas se atribuye al hecho que la muestra se sumerge en una solución acuosa muy diluida, como se detalló en la sección 3.1.5, lo cual facilita la penetración del agua en la intercapa generando varias monocapas, solvatación de los cationes de intercambio y condensación de la misma en los capilares. Evidenciando la dependencia del agua adsorbida no solo de las cargas superficiales sino del volumen de poros del sólido.

o IEP

Las muestras totales no presentaron correlación entre el IEP y los grados de sustitución isomórfica tetraédrica, octaédrica y total.

En las muestras de fracción menor que $2\mu\text{m}$ tampoco se encontró correlación entre el IEP y los grados de sustitución isomórfica octaédrica y total. Por el contrario, se obtuvo una buena correlación lineal entre el IEP y el grado de sustitución tetraédrica, cuyo modelo de regresión lineal con un coeficiente de determinación $R^2=0.78$ se presenta en la figura 4.8.

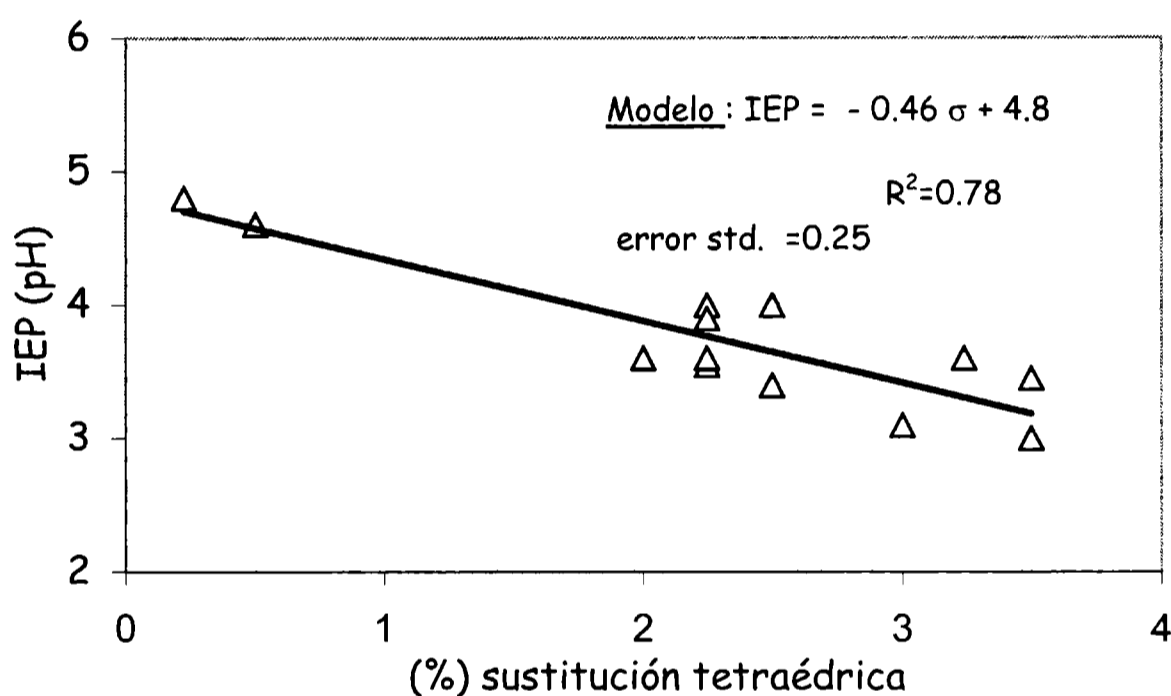


Figura 4.8: Variación del pH del IEP con el porcentaje de sustitución tetraédrica ($\% \sigma$), para las muestras de fracción menor de $2\mu\text{m}$.

La relación de orden inverso, encontrada para los valores de IEP y el grado de sustitución isomórfica tetraédrica, puede explicarse considerando la relación directa existente entre las cargas superficiales y la adsorción de H^+ para alcanzar el pH de neutralidad de las muestras (IEP). La alta sustitución existente en la capa tetraédrica (Si^{+4} por Al^{+3}) encontrada (tabla 4.4), indica la existencia de cargas negativas estructurales, las cuáles requieren una mayor cantidad de H^+ , que muestras sin dicha sustitución, para lograr la neutralidad de las partículas, lo cual se logra a bajos valores de pH de la solución.

En el caso de las muestras 7 y 13 que presentan baja sustitución tetraédrica, la cantidad de H^+ adsorbidos necesarios, para neutralizar las cargas superficiales, es menor; obteniéndose el pH del IEP, para estas muestras, a valores mayores de pH que para el resto de las muestras.

o I

Las muestras totales no presentaron correlación entre T y los grados de sustitución octaédrica e isomórfica total, por el contrario se encontró una buena correlación lineal de este parámetro con el grado de sustitución tetraédrica. En la figura 4.9 se presenta el modelo matemático asociado y el coeficiente de determinación $R^2=0,74$, correspondiente.

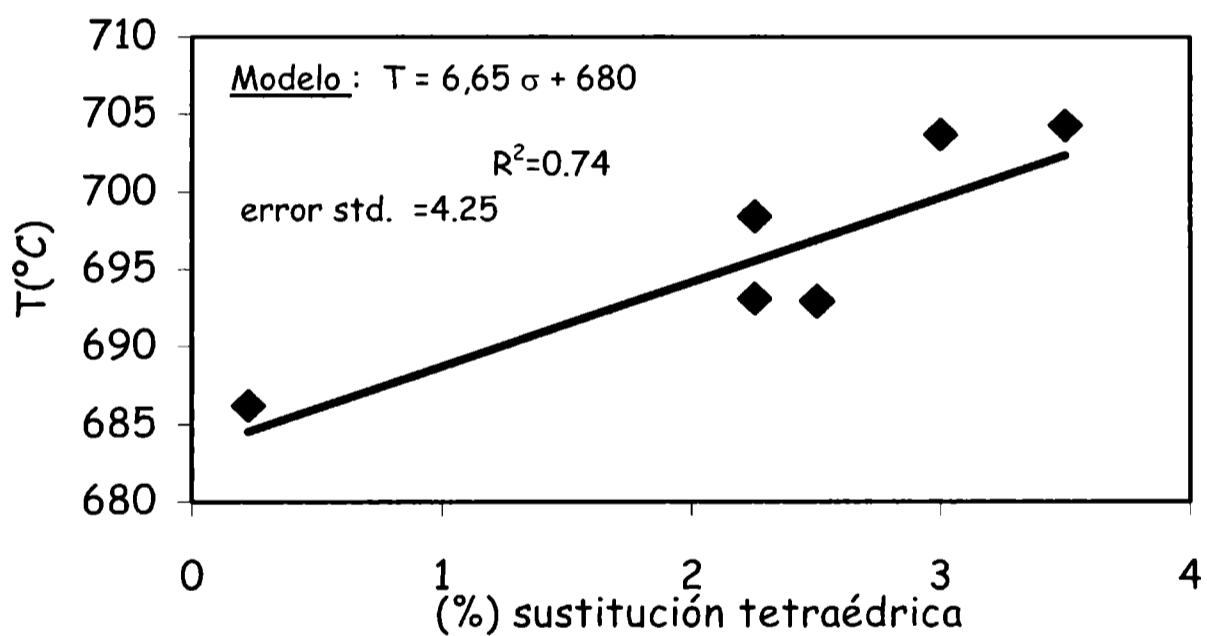


Figura 4.9: Variación de T con el porcentaje de sustitución tetraédrica (% σ) para las muestras totales.

Las muestras de fracción menor que $2\mu m$ presentaron correlación lineal inversa entre T y el grado de sustitución octaédrica por hierro, coincidiendo con lo obtenido por otros autores (SIGUÍN ET AL, 1995), (figura 4.10).

Si bien, el bajo valor de R^2 obtenido ($R^2 = 0,47$), en este caso, no permite definir un modelo matemático de regresión lineal, se puede plantear una tendencia inversa entre las variables consideradas.

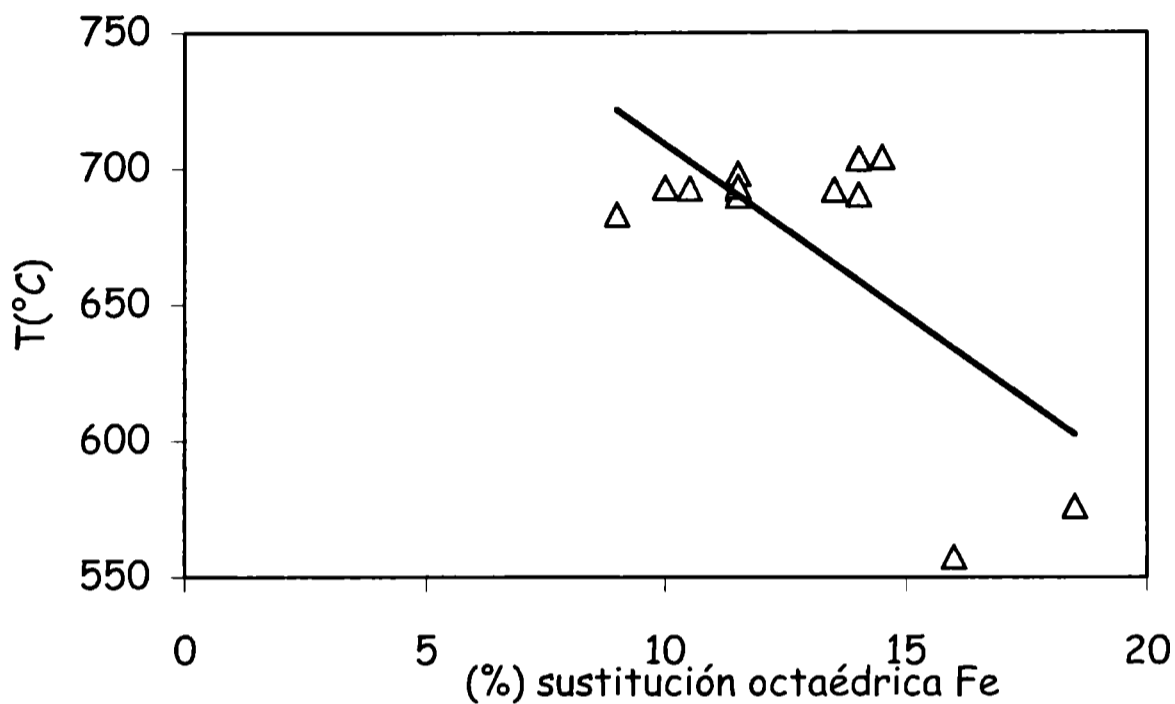


Figura 4.10: Variación de T con el porcentaje de sustitución octaédrica por Fe ($\% \phi$), para las muestras de fracción menor que $2\mu\text{m}$.

Debemos destacar, que en particular en las muestras 7 y 13 cuyas curvas de ATD se definieron como anormales (figura 4.4), se evidenció una relación inversa en la relación de la energía de unión de los grupos hidroxilos con la estructura, explícitamente generada por la sustitución de Fe por Al en la capa octaédrica. Esto indica, claramente la debilitación de la estructura de la capa octaédrica con una alta sustitución por hierro, el cual al formar enlaces más débiles con los oxígenos de esta capa, que los que generados por el aluminio, inestabiliza la estructura y consecuentemente la energía necesaria para producir la deshidroxilación es menor.

Se encontró para la fracción menor que $2\mu\text{m}$ correlación lineal directa entre T y el grado de sustitución tetraédrica. En la figura 4.11 se presenta el modelo de regresión lineal correspondiente y el coeficiente de determinación obtenido ($R^2=0.77$).

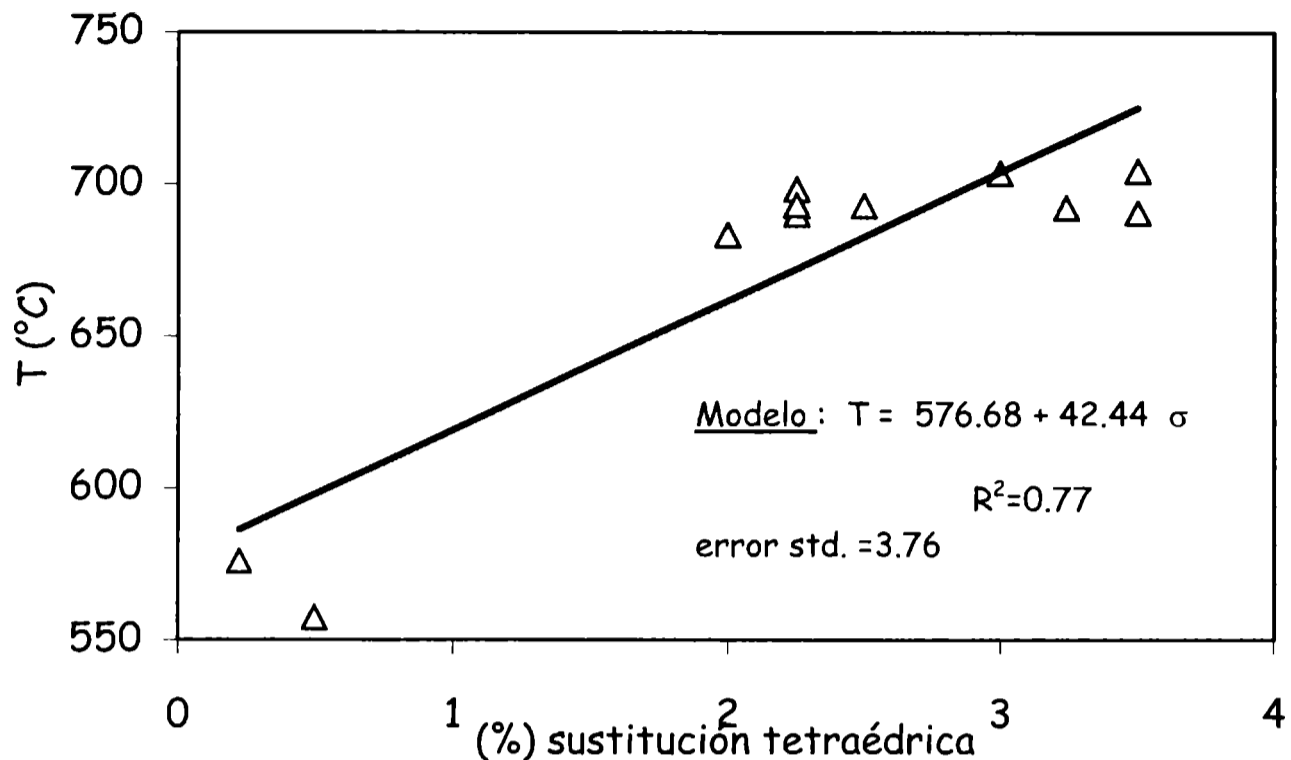


Figura 4.11: Variación de T con el porcentaje de sustitución tetraédrica (% σ), para las muestras de fracción menor que $2\mu\text{m}$.

La observación de esta figura (4.11), en coincidencia con los indicado por otros autores (ALThER, 1991 y VALLÉS ET AL., 1993), permite relacionar la estabilidad térmica con el alto contenido de Na^+ de las muestras (ver tabla 4.2), el cual participa como catión intercambiable equilibrando el déficit de carga generado por las sustituciones isomórficas tetraédricas (Si^{4+} por Al^{3+}). Asignándose a la atracción electrostática entre los cationes intercambiables y la superficie del mineral la preservación de la capa tetraédrica y consecuente estabilización de la estructura (DRITS AND MANCEAU, 2000, VALLÉS ET AL., 1993).

El análisis de esta figura (Fig. 4.11) permite diferenciar claramente dos familias de muestras, dependiendo del contenido en hierro de las mismas. La primera familia, constituida por las muestras 7 y 13 con alto contenido en hierro, bajo valor de T y menor sustitución en la capa tetraédrica y en la segunda familia se ubican el resto de las muestras, con menor contenido en hierro, mayor valor de T y sustitución en la capa tetraédrica.

Se destaca, que las muestras totales al igual que la fracción menor que $2\mu\text{m}$ presentan buena correlación lineal entre T y el grado de sustitución tetraédrica, evidenciando la dependencia del

parámetro T con la fracción de mineral mayoritario, que en todas las muestras estudiadas, corresponde a montmorillonita.

4.4 Diferenciación del estado de oxidación del hierro en la capa octaédrica

La falta de correlación hallada en párrafos anteriores, entre los distintos parámetros evaluados y el grado de sustitución octaédrica en la fracción arcilla, puede asignarse no solo al distinto contenido en Fe sino a cantidades variables de sus estados de oxidación, Fe^{2+} - Fe^{3+} , en dicha capa.

La sustitución de hierro, independientemente del estado de oxidación, provoca distorsiones estructurales debido a la diferencia de su radio iónico respecto al del Al (radio iónico de Pauling $Al^{3+}=0.5$; $Fe^{3+}=0.64$; $Fe^{2+}=0.75\text{Å}$). Estas distorsiones estructurales se evidenciaron en la correlación lineal inversa de T con la sustitución isomórfica octaédrica, indicando claramente la debilidad de la capa octaédrica cuando existe alta sustitución por Fe (SIGUÍN ET AL., 1995). Como se determinó en párrafos precedentes T, presenta una correlación lineal inversa con el grado de sustitución octaédrica por Fe ($\phi\%$) cuya regresión lineal presenta un coeficiente de determinación ($R^2=0.50$), en concordancia con lo obtenido por Siguín (SIGUÍN ET AL., 1995).

En particular, la sustitución de Al^{3+} por Fe^{2+} produce un exceso de carga negativa en la capa octaédrica, la cual puede influir en distinto grado en los parámetros de superficie (S, IEP y CIC) de la fracción arcilla.

La cuantificación precisa de dichos estados de oxidación, se realizó por espectroscopia Mössbauer.

Se eligieron las muestras con baja, media y alta sustitución de Fe (muestras 9=9,0; 12=11,5 y 13=16,0% de Fe_2O_3 , tabla 4.4) para ser analizadas por espectroscopia Mössbauer. Los espectros de las muestras 9, 12 y 13 se muestran en la figura 4.12.

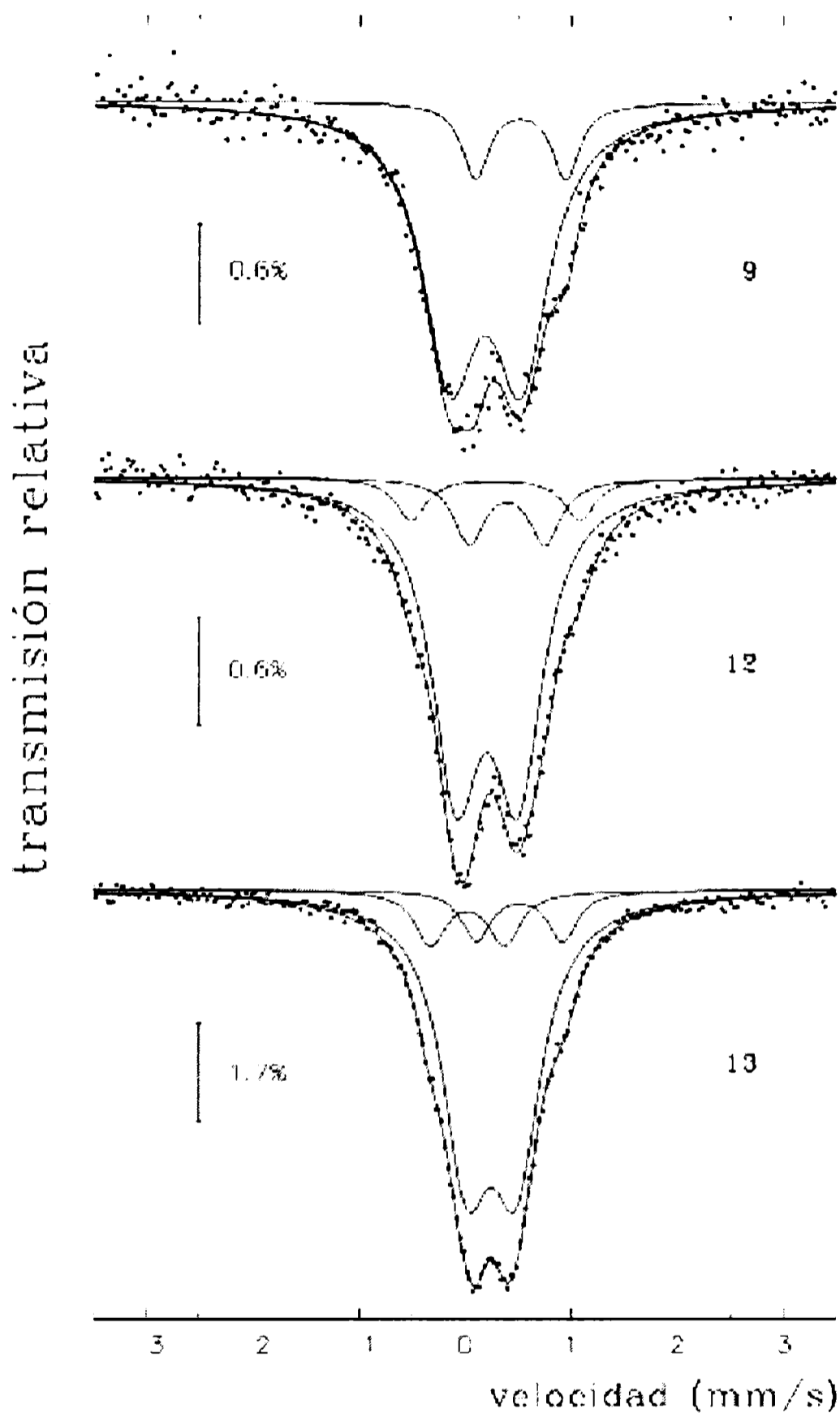


Figura 4.12: Espectros Mössbauer de las muestras 9, 12 y 13.

En la figura 4.12 puede observarse claramente, el doblete del Fe^{+3} , con valores de corrimiento isomérico (δ_{Fe} , cero de velocidad y el centro del doblete) $0,35\text{mm/s}$ y acoplamiento cuadripolar (ΔE_Q , separación entre los dos picos del doblete) $0,55\text{ mm/s}$, característicos de los silicoaluminatos. La

presencia de pequeñas cantidades de Fe^{2+} introduce los dobletes a 1,07mm/s δ_{Fe} , y 2,90mm/s ΔE_Q (GOODMAN,1987; SILVER ET AL.,1980).

La tabla 4.9 resume los valores de Fe^{2+}/Fe^{3+} obtenidos a partir del análisis de los espectros de la Figura 4.12 y los valores de % Fe^{2+} respecto al Fe^{3+} en cada una de las muestras consideradas.

Tabla 4.9: valores de valores de Fe^{2+}/Fe^{3+} obtenidos a partir del análisis de los espectros de la Figura 4.12 y valores de % Fe^{2+} respecto al Fe^{3+} (obtenidos considerando el % total de Fe, tabla 4.2) en las muestras indicadas.

Muestra	Fe^{2+}/Fe^{3+}	% Fe^{2+} respecto a Fe^{3+}
9	0,15	14,96
12	0,12	11,96
13	0,10	10,02

La Tabla 4.9 refleja una alta sustitución de Fe^{3+} , respecto a Fe^{2+} en las muestras analizadas, generando una relación directa importante entre la sustitución isomórfica octaédrica y el Fe^{3+} . La sustitución de Al^{3+} por Fe^{2+} en la capa octaédrica puede despreciarse frente a la de Fe^{3+} , así como la carga negativa que dicha sustitución genera. Esto explica el bajo coeficiente de correlación encontrado en las regresiones lineales de los parámetros de superficie (S, IEP y CEC) con el grado de sustitución octaédrica por Fe ($\phi\%$).

Conclusiones

- Se encontraron modelos matemáticos de regresión lineal entre CIC, S (evaluada con Egme y agua), IEP, T y el grado de sustitución isomórfica tetraédrica para la fracción menor que 2 μ m. Los parámetros que evalúan fenómenos de superficie (CIC, S, IEP) parecen estar fuertemente relacionados con las cargas eléctricas del mineral. Mientras que la regresión con T sería indicativa de la estabilidad térmica que le confiere el alto contenido de cationes sodio de la intercapa.

- Para las muestras totales al igual que para la fracción $<2\mu\text{m}$, no se encontraron correlaciones entre S_e , S_{av} , CIC, IEP y T con el grado de sustitución octaédrica y total. Estas muestras siguieron la tendencia de la fracción $<2\mu\text{m}$ con el grado de sustitución tetraédrica, si bien no pudo establecerse una modelización matemática debido al bajo valor de R^2 (0,38, 0,30 y 0,31 para CEC, S e IEP, respectivamente). Sin embargo pudo plantearse un modelo de regresión lineal entre T y el grado de sustitución isomórfica tetraédrica con $R^2=0,74$, coincidiendo con lo obtenido para la fracción $<2\mu\text{m}$.
- La comparación de los datos de estabilidad térmica de las muestras naturales y la fracción menor que $2\mu\text{m}$ indica que este parámetro depende principalmente del contenido de montmorillonita (90%) y no de los minerales acompañantes.
- El grado de sustitución isomórfica octaédrica es numéricamente superior al grado de sustitución tetraédrica (tabla 4.4), pero no así el aporte de carga negativa por sustitución de Fe^{+2} (mayor % de Fe^{+3} en las muestras analizadas). Esta pequeña variación en la carga juntamente con la deslocalización de la misma en la capa octaédrica, parece minimizar la contribución del grado de sustitución octaédrica respecto a la aportada por la sustitución tetraédrica. Evidenciando la prioridad de las distancias de estos efectos respecto a la superficie del mineral y en consecuencia en la evaluación de parámetros relacionados directamente con la superficie como lo son CIC, S e IEP. Mientras que las sustituciones isomórficas octaédricas de aluminio por Fe presentan correlación lineal inversa con la estabilidad térmica, evidenciando el debilitamiento que éste último le provoca a la capa octaédrica.

Capítulo 5

Etapas y mecanismos de adsorción-desorción de agua

5.1 Interpretación del proceso de adsorción

Cuando un vapor o compuesto en fase gaseosa (adsorbato) entra en contacto con una superficie sólida (adsorbente), parte del mismo se une a la superficie, formando una o más capas moleculares de adsorción (figura 5.1).

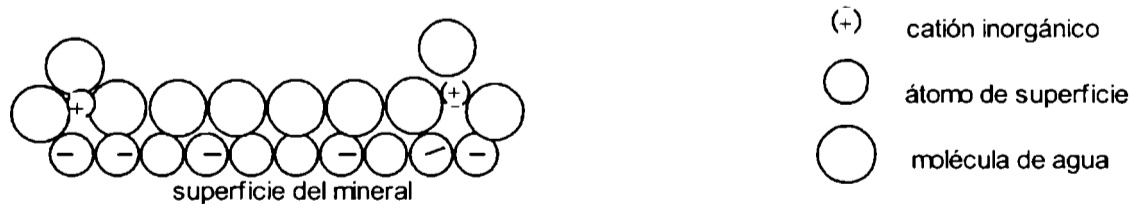


Figura 5.1: Esquema de adsorción superficial

A temperatura constante, el incremento de la humedad relativa (r), genera un aumento de la cantidad de adsorbato capaz de adsorberse sobre el sólido, lográndose un equilibrio después de cada

incremento de r . La figura 5.2 muestra este proceso graficado como isotermas de adsorción de vapor de agua en arcilla (montmorillonita), para distintas muestras.

Este fenómeno (adsorción) reduce el desequilibrio de fuerzas atractivas en la región superficial del sólido, disminuyendo la energía libre del sistema. A su vez, las moléculas de la fase gaseosa se ordenan sobre la superficie del sólido, por lo tanto el proceso ocurre con disminución de la entropía.

Dado que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔH debe ser siempre negativo (el término $(- T\Delta S)$ contribuye en este caso a hacer mas positivo el valor de ΔG) durante el proceso de adsorción: lo cual implica que siempre se trata de una reacción superficial exotérmica (SHAW , 1977).

Las fuerzas que participan en la adsorción pueden ser de tipo Van der Waals, pareciéndose el proceso de adsorción al cambio de estado desde la fase gaseosa a la líquida para el adsorbato seleccionado.

Teóricamente, cuando se establecen enlaces químicos entre adsorbato y adsorbente, el proceso se denomina quimisorción, involucrando altas energías de reacción.

Para los procesos que se analizan en este trabajo las interacciones son de tipo van der Waals: ión-dipolo, dipolo-dipolo o puente hidrógeno, ocurriendo en general el proceso denominado fisorción, cuyas energías de reacción, son menores que las necesarias para la quimisorción.

Las isotermas de adsorción pueden ajustarse a diversos tipos de curvas (ROSS ET AL, 1988), que representan comportamientos determinados del adsorbato frente al adsorbente. No hay que perder de vista que las isotermas de adsorción son descripciones de datos macroscópicos y que la coincidencia de los datos experimentales de adsorción con una isoterma determinada, no indica una descripción única de dichos datos (SPARKS, 1995).

Las isothermas de adsorción: representadas como la cantidad de adsorbato adherido sobre la superficie de 1 gramo de sólido, en función de la humedad relativa del mismo, pueden evidenciar uno o más de los siguientes fenómenos:

- a- Adsorción de una monocapa de vapor
- b- adsorción de multicapas y
- c- condensación en poros (o capilares).

Para los sistemas analizados en este trabajo, en general, las isothermas obtenidas tuvieron buen ajuste con las representativas del proceso de adsorción en multicapas. El aumento de la presión relativa, generó las tres etapas, indicadas precedentemente (a, b y c), para este tipo de adsorción. La figura 5.2 presenta las curvas de adsorción de vapor de agua (correspondiente a gramos de vapor de agua adsorbidos sobre g de arcilla (g/g)) en función de diferentes humedades relativas (r) para las muestras 2, 4, 7, 8, 11 y 13, representativas de todas las muestras estudiadas,.

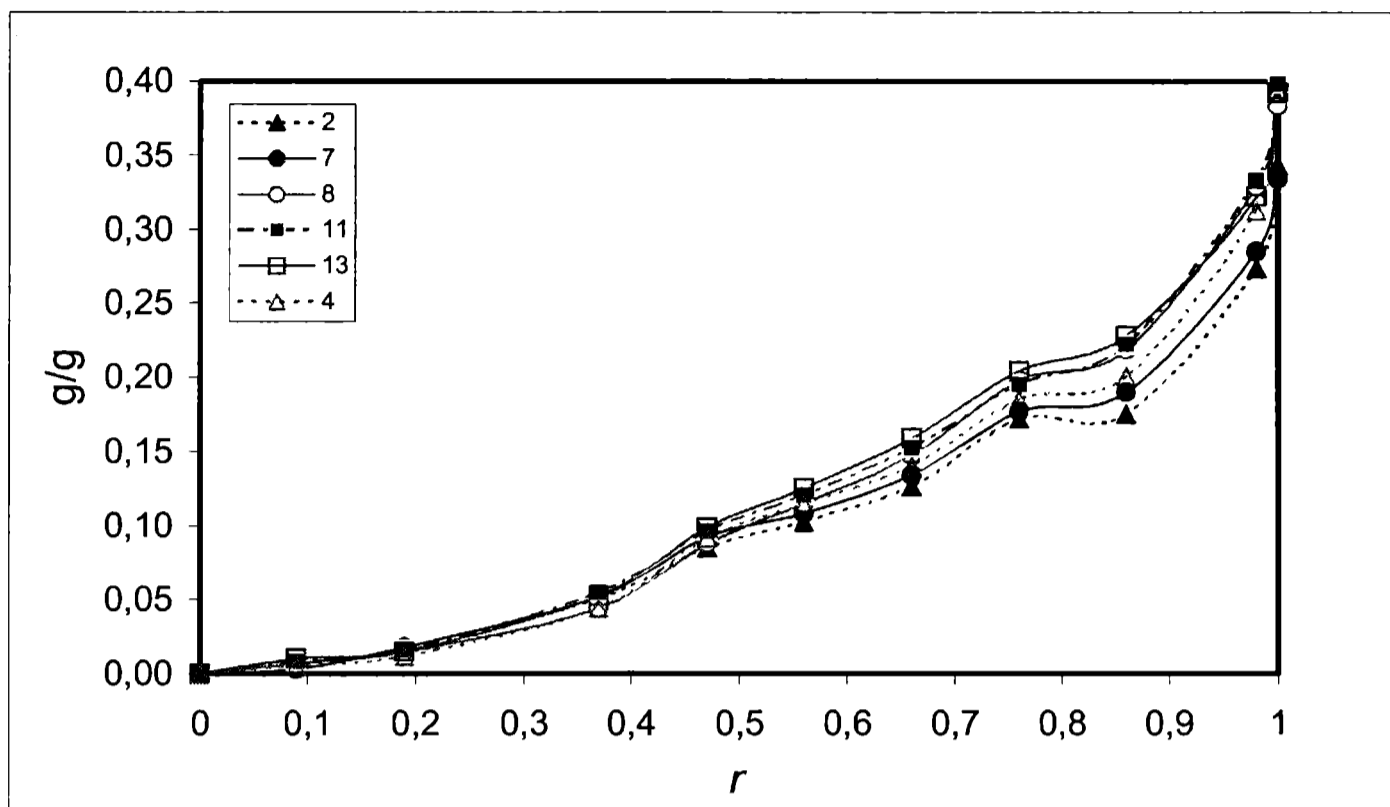


Figura 5.2: Isotermas de adsorción de vapor de agua para las muestras 2,4,7,8,11 y 13.

La Figura 5.2 muestra las isotermas de adsorción de vapor de agua, donde se visualizan diferentes tramos (diferentes pendientes) en las curvas para todas las muestras. Estos datos son analizados, posterior y conjuntamente con los datos obtenidos por difracción de rayos X para una muestra, representativa del resto de las muestras estudiadas.

En las Figuras representadas a continuación, se seleccionó una muestra representativa del total de las utilizadas en este trabajo, para eliminar la superposición de curvas (ver Figura 5.2) y mejorar su interpretación.

Cuando se analiza el proceso de adsorción y desorción sobre la superficie de un sólido y no existe coincidencia entre las curvas, el fenómeno que provoca esta disidencia se denomina histéresis. La histéresis se atribuye a que el ángulo de contacto entre adsorbato y adsorbente, durante la adsorción (superficie seca) generalmente es mayor que el que se presenta durante la desorción, ya que en este último caso, la superficie se comporta como si estuviera mojada por el vapor (proceso comparable con la licuefacción (ROSS ET AL, 1988).

La figura 5.3 muestra las curvas de adsorción - desorción, de vapor de agua sobre arcilla a diferentes humedades relativas (r), para la muestra 2. El valor máximo alcanzado, cuando $r=1$ corresponde al agua pura. La separación entre la curva de adsorción y la de desorción evidenciada en este gráfico es indicativa de la histéresis de la muestra frente al adsorbato agua y puede atribuirse a un determinado tipo de poros, tal como se discute más adelante.

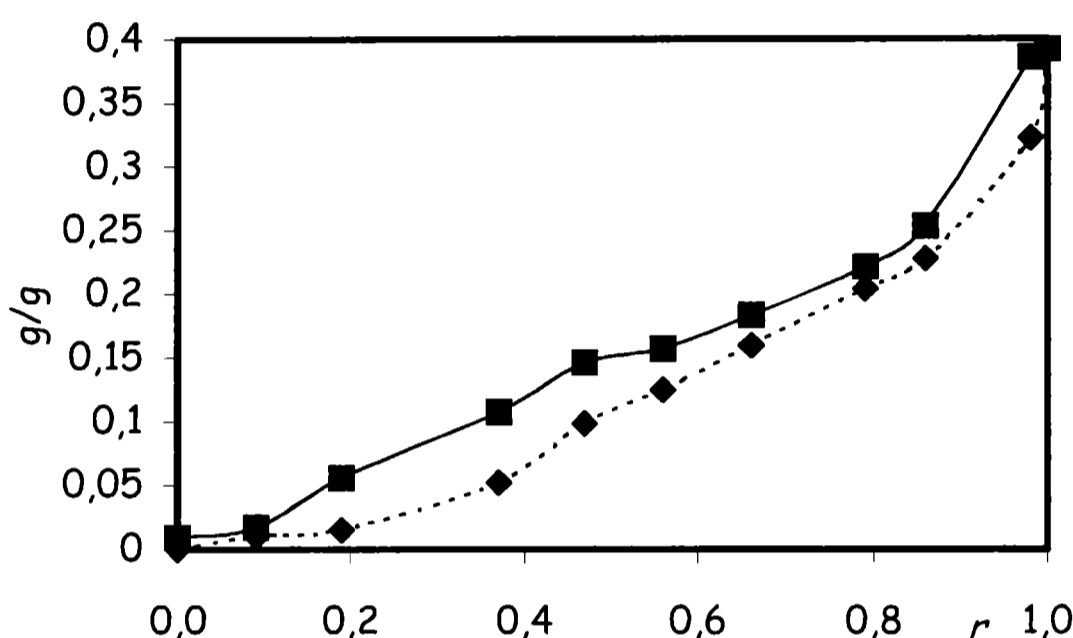


Figura 5.3: isoterma de adsorción (◆) -desorción (■) para la muestra 2 (representativa del resto de las muestras).

Las diferencias entre las curvas, visibles por simple observación del gráfico, son confirmadas mediante el tratamiento estadístico de los datos. Las diferencias significativas obtenidas entre las cantidades de agua retenida durante la adsorción y la desorción, permite identificar ambos procesos. El fenómeno de histéresis presente en la desorción, muestra la irreversibilidad del proceso.

Una mayor información sobre la etapa predominante del proceso total (adsorción- desorción) esta dada por la relación de histéresis definida como: gramos adsorbidos durante la desorción sobre gramos adsorbidos durante la adsorción. La figura 5.4 muestra la relación de histéresis en función de la humedad relativa, para la misma muestra de la figura 5.3.

Puede observarse que en todo el rango de humedad relativa la relación de histéresis se mantiene por encima de 1, lo cual indica que durante la desorción se retiene mayor cantidad de agua

para un dado r que durante la adsorción. Sin embargo, a partir de $r = 0,56$ y valores superiores y hasta $r = 0,9$, la relación de histéresis se mantiene levemente por encima de 1 de manera constante. En la región próxima a $r = 0,20$ aparece un incremento muy marcado de la relación de histéresis indicando gran diferencia entre el agua desorbida y adsorbida. Esto está originado por la limitación del ingreso de agua en la intercapa durante el proceso de la adsorción ($r = 0-0.2$) y la imposibilidad de eliminación de toda el agua adsorbida, durante la desorción para alcanzar el estado seco original de la muestra.

Este análisis indica que la rama de adsorción es la que proporciona la información más ajustada a la realidad para interpretar los mecanismos y pasos de adsorción de agua

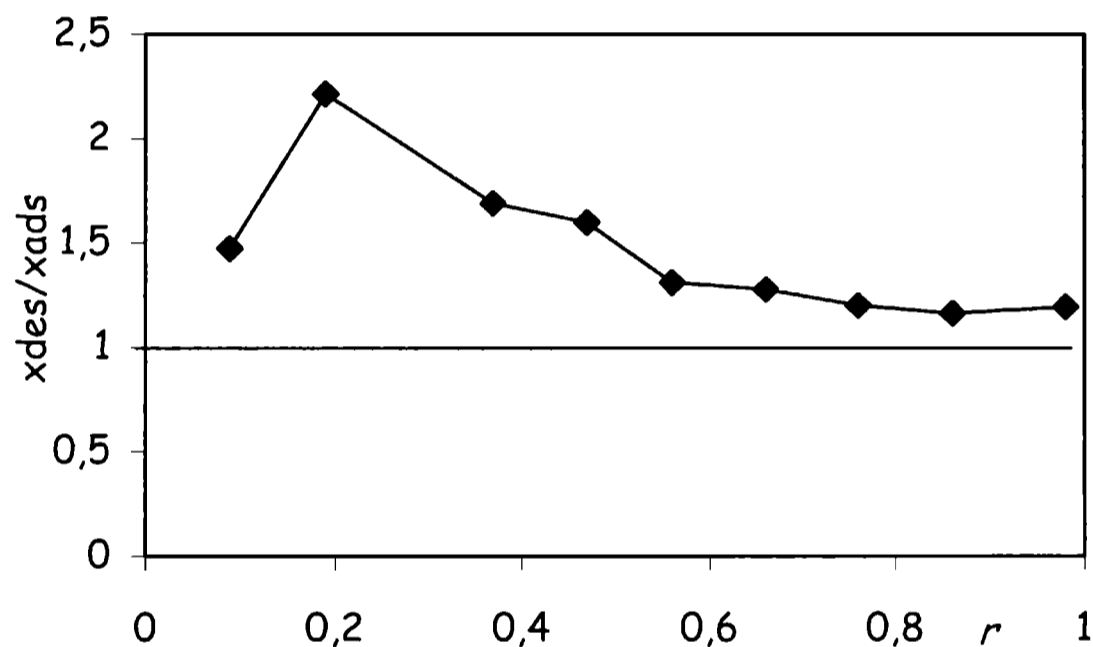


Figura 5.4: relación de histéresis para la muestra 2.

5.2 Parámetros de adsorción

Si el adsorbato se encuentra en la fase gaseosa y tiende a formar multicapas en la superficie del mineral, como es el caso del vapor de agua entonces es posible obtener el valor de adsorbato que genera una monocapa: X_m , (cantidad de adsorbato por gramo de arcilla). Para ello se utilizó el tratamiento de Brunauer-Emmett-Teller (BET) basado en la siguiente ecuación (POPIEL, 1978):

$$P/P_o / (q(1 - P/P_o)) = 1/X_m C + (C-1)(P/P_o)/(X_m C)$$

Donde P = presión del adsorbato, P_0 = presión de saturación, C es una constante y q = cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente.

La representación de esta ecuación como: $P/P_0 / (q(1- P/P_0))$ en función de (P/P_0) , permite obtener los valores de X_m y C , (pendiente y ordenada al origen, respectivamente).

El modelo físico en el cual se basa la ecuación de BET plantea que la probabilidad de evaporación y condensación del adsorbato para cada monocapa formada, así como las energías involucradas en los dos procesos, son independientes de la cantidad adsorbida q (POPIEL , 1978).

Este tipo de tratamiento se utiliza ampliamente para adsorción de nitrógeno y determinación de la superficie específica de sólidos (GREGG ET AL, 1976, NEWMAN , 1983, SPOSITO , 1984), y menos frecuentemente para la retención de vapor de agua (VAN OLPHEN, 1977). Sin embargo, puede encontrarse una correlación aceptable al utilizar agua, limitado al rango de humedades relativas (P/P_0) , inferiores a 0,40. En particular, la adsorción del adsorbato en minerales de tipo montmorillonítico, a éstos valores de humedad relativa sólo ocurre en la superficie externa. A partir de valores de humedad relativa superiores a 0,30 prevalece el fenómeno de expansión de la intercapa sobre el de formación de multicapas sobre la superficie externa (SPOSITO , 1984).

La figura 5.5 muestra una isoterma de BET para la muestra 2 y la tabla 5.1 resume los valores de C y X_m de varias muestras obtenidos a partir de dicha representación:

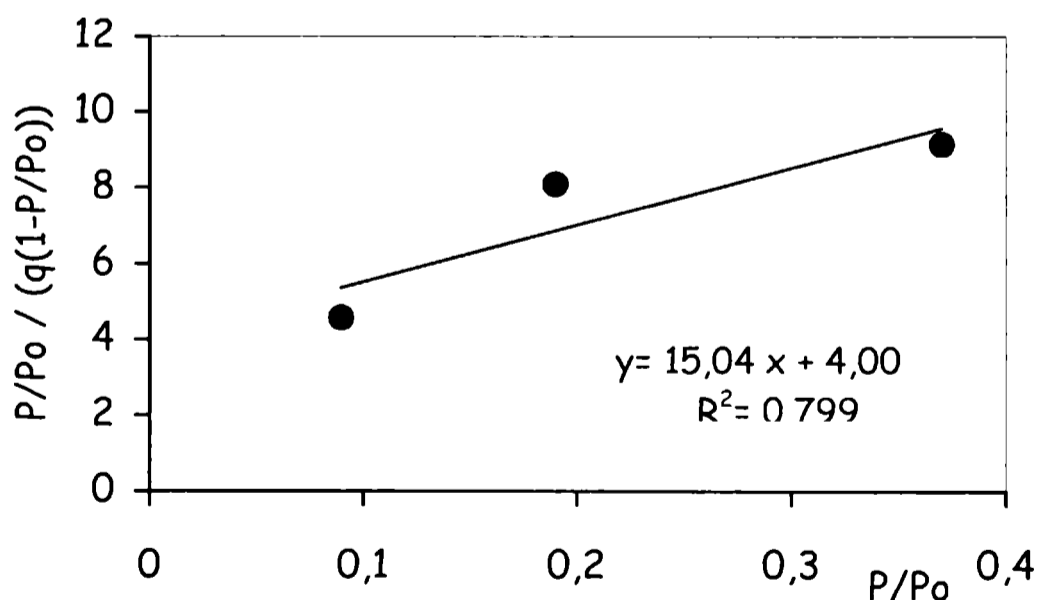


Figura 5.5: Representación de la ec. de BET para los valores experimentales de adsorción de la muestra 2.

Tabla 5.1: parámetros de la isoterma de BET, para las muestras indicadas

Muestra	C	Xm	Superficie m ² /g
2	4,75	0,053	187,62
6	11,8	0,062	219,48
8	2,58	0,029	102,66
11	3,23	0,031	109,74

Aún cuando los valores obtenidos de Xm permiten un cálculo de superficie de las muestras analizadas, en este caso, la superficie así determinada esta subestimada, debido a la utilización limitada ($r < 0,3$) del rango total de humedad relativa.

El valor del parámetro C obtenido a partir de la ecuación de BET, depende del calor involucrado en el proceso de adsorción, el cual a su vez está influenciado por el tamaño de los poros que participan del mismo (NGUYEN, 1999). La importancia de la determinación de este parámetro, como indicamos en el párrafo siguiente, es fundamental para determinar el tipo de poros de sólidos mediante el análisis de las curvas t. Para obtener una comparación precisa del tipo de poros de la muestra en estudio, el valor de este parámetro debe ser coincidente con el del sólido no poroso utilizado como referencia.

5.3 Curvas t y t plot

Como se indicó en el párrafo precedente, la presencia del tipo de poros en la superficie de los sólidos en general, y de los minerales arcillosos en particular, puede detectarse y analizarse mediante las curvas t y los t plot derivados de ellas.

Al respecto cabe señalar que la presencia de poros en minerales arcillosos puede deberse a varias causas, entre las que se destacan: tipo de superficie de la partícula, diferentes asociaciones entre ellas capaces de generar cavidades, espacio interlaminar (si la separación de este es suficientemente grande), etc. (RUTHERFORD, 1997). Los poros resultantes pueden ser clasificados en:

- microporos: cavidades menores a 20 Å, y
- mesoporos, cavidades cuyas dimensiones oscilan entre los 20 a 500 Å.

Los primeros se llenan a pequeños valores de r mientras que los segundos lo hacen a valores elevados.

Esta clasificación y los modelos para su identificación se encuentran ampliamente estudiados (GREGG S. ET AL, 1976) para sólidos porosos no expansivos, en los cuáles no está presente la intercapa existente en la montmorillonita. De manera que en estos minerales debemos considerar la posibilidad de existencia de micro y mesoporos generados en el espacio interlaminar.

Para evaluar la existencia o inexistencia de poros, se comparan las isotermas obtenidas, para la muestra en cuestión con la de una muestra referencia, no porosa (sin presencia de espaciado interlaminar).

La curva t es una representación gráfica del espesor de las capas moleculares de adsorbato (t estadístico) en función de r (humedades relativas).

El t -plot es la representación tanto para la referencia como para la muestra de los gramos o volumen adsorbidos en función del t estadístico, obtenido de la curva t (GREGG ET AL, 1976).

Si en el t -plot la representación obtenida es una recta que pasa por el origen, tal como ocurre con la referencia, entonces implica que el sistema no tiene micro ni mesoporos. La presencia de microporos se verifica por la aparición de una ordenada al origen distinta de cero, mientras que los mesoporos se detectan como una desviación positiva de la linealidad a r superiores a 0,5.

Las figuras 5.6 y 5.7 presentan las curvas t y el t plot para la referencia, seleccionada (HAGYMASSY, 1969 y TRILLO ET AL, 1990) y la muestra 2.

Como se indicó precedentemente, la selección de la referencia se realizó teniendo en cuenta el valor de C obtenido para la muestra 2 (4,75 ver tabla 5.1), por el tratamiento de BET, donde el adsorbato es agua.

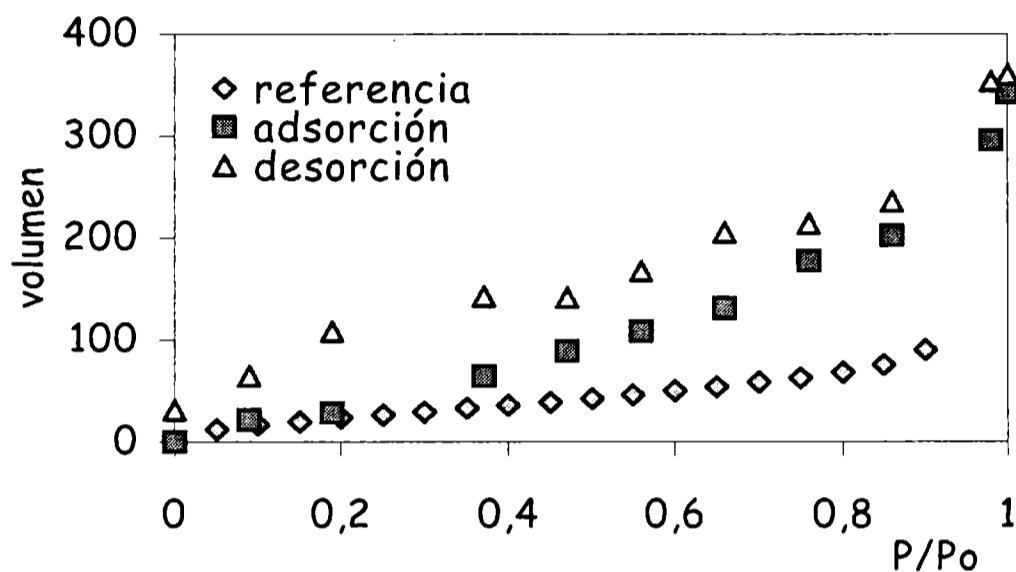


Figura 5.6: curva t para la muestra 2

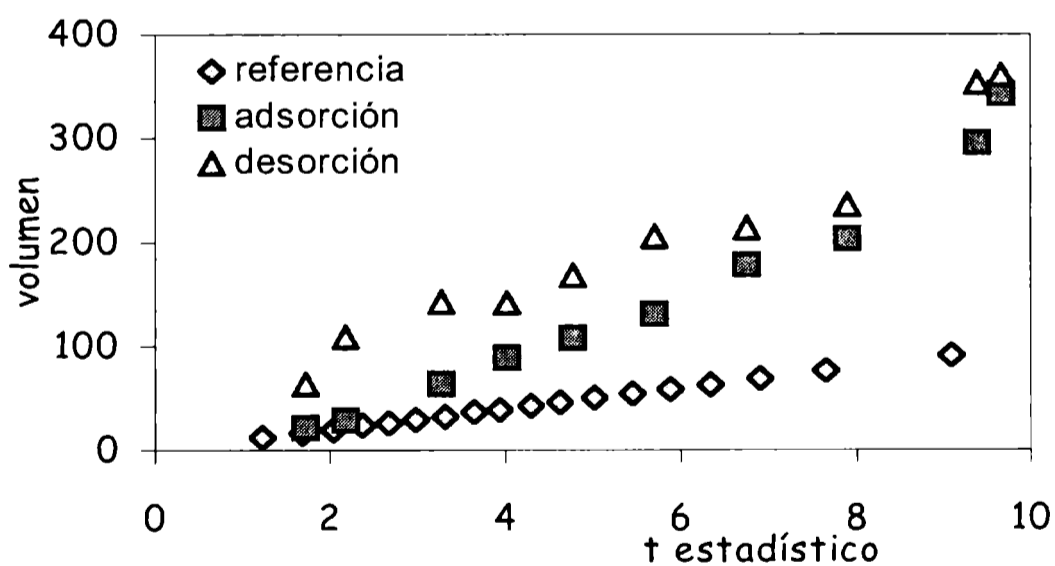


Figura 5.7: t plot para la muestra 2

La curva t de la muestra 2, intercepta el origen, lo cual indica ausencia de microporos. A partir de $r=0,2$, comienza la desviación de la linealidad, (GREGG ET AL, 1976) debido al ingreso de agua en el espacio interlaminar y a valores altos de $r > 0,8$ se solapa el agua de intercapa y el agua captada por los mesoporos, con lo cual puede concluirse que:

- Para $0 \leq r \leq 0,20$, el agua se incorpora en la superficie externa,
- Para $0,20 \leq r \leq 0,56$, ingresa agua en la intercapa formando una capa monomolecular,
- mientras que para $r \geq 0,56$ se suman dos mecanismos de captación de agua, formación capas moleculares y llenado de los mesoporos generados por diferentes tipos de acomodamientos entre las partículas.

Como evidencia adicional de este comportamiento en los sistemas analizados puede plantearse que, en muestras similares utilizando adsorción y desorción de nitrógeno, la diferencia entre las ramas de adsorción y desorción recién surge a partir de $r = 0,5$, indicando ausencia de microporos y presencia de mesoporos (KRAEHEBUEHL ET AL, 1987). Dado que el nitrógeno es un compuesto no polar, no puede ingresar en la región interlaminar, pero si en los mesoporos, y eso solo ocurre a r superiores a 0,5 (LOMBARDI ET AL, 2002a).

5.4 Formación de las multicapas de agua

La figura 5.8 muestra las líneas de difracción para los difractogramas de rayos X correspondientes a puntos pertenecientes a la curva de adsorción (distintos valores de r) de la muestra 4.

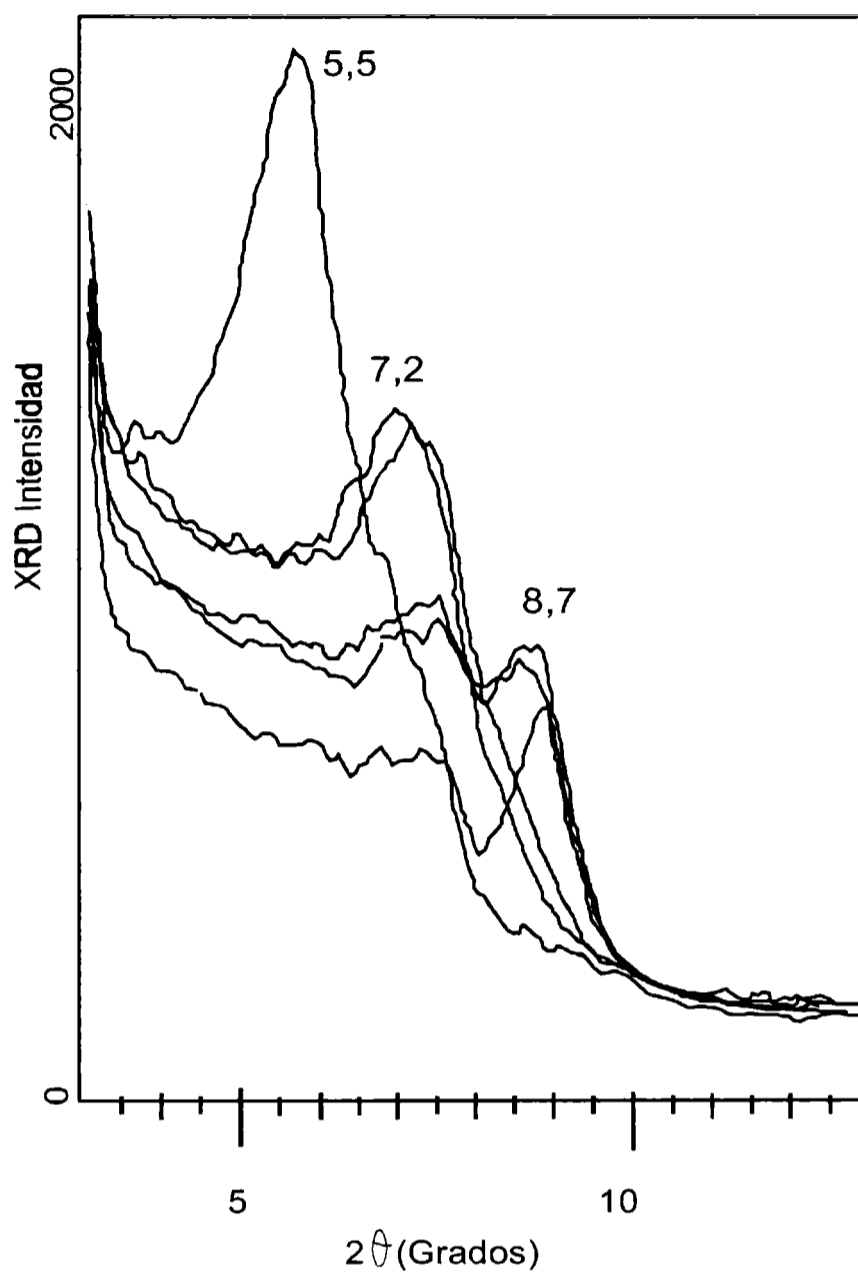


Figura 5.8: diagramas de rayos X de la muestra 4 para los rangos de r indicados en el texto.

Los difractogramas de las muestras con humedades relativas dentro del rango $r = 0$ a $0,20$, $r = 0,47$ a $0,56$ y $r = 0,76$ a $0,86$ presentan picos a $8,7$; $7,2$ y $5,5^\circ 2\theta$ (equivalente a: $9,8$; $12,6$ y $15,5 \text{ \AA}$), respectivamente. El aumento en la intensidad y la agudeza de los picos a medida que r aumenta, se analiza a continuación.

La figura 5.9 muestra la variación de espaciado en función de r .

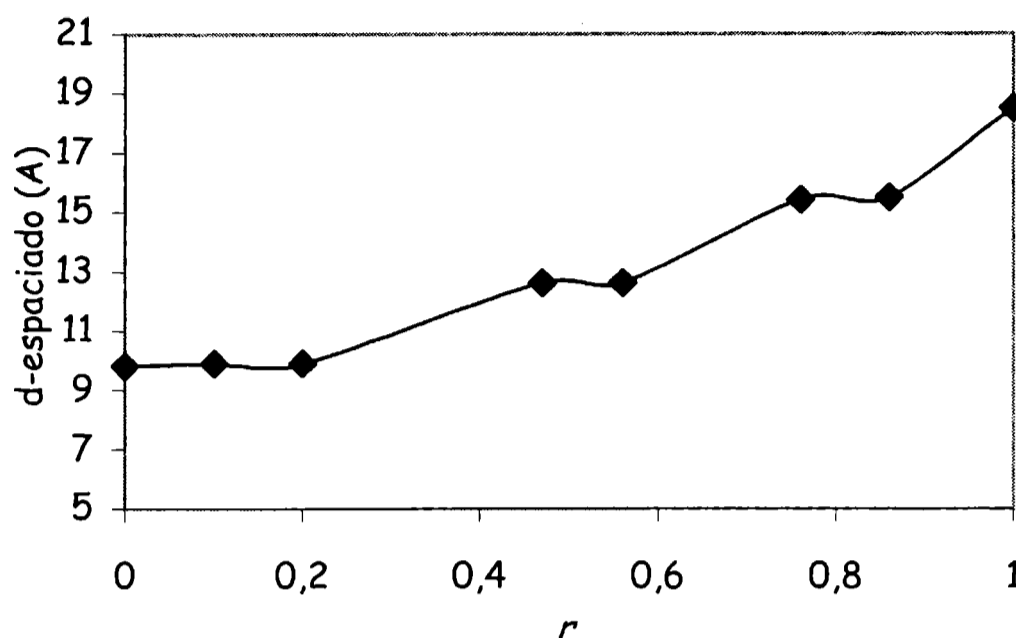


Figura 5.9: variación del espaciado interlaminar en función de r , para la muestra 4

El estado inicial de todas las muestras se denomina *estado seco*: el mismo se caracteriza por tener sólo agua de hidratación de los cationes de intercambio, debido a la imposibilidad de eliminar el agua de solvatación de los iones con el secado previo en estufa a la temperatura utilizada (80 °C) (BÉREND ET AL, 1995).

Las tres regiones que aparecen en la isoterma de adsorción (figura 5.3) también pueden identificarse en la figura 5.9: correspondientes a los espaciados de 9,8; 12,6 y 15,5 Å para $r = 0-0,20$; 0,47-0,56 y 0,76-0,86 respectivamente.

A partir de la forma de la isoterma de adsorción (figura 5.1), los difractogramas de rayos X (figuras 5.8 y 5.9) y los cálculos estadísticos de análisis de la varianza de los gramos adsorbidos de agua a cada valor de r , fue posible identificar tres regiones:

- En la primera región, cuando se alcanza un valor de $r = 0,20$, se encuentra la primera meseta de la curva, la cual marca un primer punto de saturación. El difractograma de rayos X correspondiente a dichas muestras indica presencia de agua de hidratación y ausencia de agua de superficie en la

intercapa ($d=9,8\text{Å}$, $8,7^\circ 2\theta$) lo cual indica que hasta ese valor de r sólo se recubre la superficie externa del mineral.

- En la segunda región, comprendida entre $r = 0,20$ y $0,56$, el agua de superficie comienza a incorporarse entre las láminas del mineral, formando allí una monocapa de agua. Puede observarse la segunda meseta en la región final de este tramo, seguido de un punto de inflexión, que marca un segundo recubrimiento: el valor del espaciado en este caso ($9,8-12,6\text{ Å}$) indica que tal recubrimiento ocurre entre las láminas. Los difractogramas de rayos X muestran que sólo cuando se alcanza el valor de $r = 0,56$ ($d=12,6\text{Å}$, $7,2^\circ 2\theta$) se completa la formación de la monocapa de agua (BÉREND ET AL, 1995).
- En la tercera región, entre $r = 0,56$ y $0,86$, se produce la incorporación de agua de superficie entre láminas formando una segunda capa de agua adsorbida o bicapa completa. La meseta de la isoterma de adsorción, que se observa al finalizar esta tercera región (o el punto de inflexión que le sigue) indica un tercer punto de saturación que se completa a $r = 0,86$. El difractograma de rayos X correspondiente presenta un espaciado que concuerda con la formación de la bicapa de agua propuesta: $d= 15,5\text{Å}$ ($5,5^\circ 2\theta$) (BÉREND ET AL, 1995).

Cada una de las diferencias encontradas entre las regiones señaladas anteriormente están en un todo de acuerdo con etapas de recubrimiento de superficie, de montmorillonitas, enunciadas por otros autores (MOORE , 1989). Coincidiendo con lo analizado a partir de las isotermas de adsorción y de las curvas t y t plot (apartados 1 y 3, respectivamente de este capítulo).

Los valores obtenidos de g/g , en estas muestras, para la formación de mono y bicapa de agua, en el orden de $0,1$ y $0,2\text{ g/g}$ respectivamente, son coincidentes con los indicados por otros autores (FU ET AL, 1990 Y NEWMAN , 1983).

El aumento de agudeza e intensidad para el pico $d(001)$, con el aumento de r (Figura 5.8) evidencia un ordenamiento progresivo de las láminas del mineral y del agua de intercapa a medida que se producen los sucesivos pasos de recubrimiento de la superficie externa y la formación de mono y bicapa entre láminas (MOORE, 1989).

5.5 Cálculo de superficie

Los mecanismos implicados en el proceso de adsorción de agua sobre el mineral, para los distintos valores de r permitió utilizar los valores de la relación g/g para determinar las superficies involucradas (KAHR, 1991), utilizando la ecuación 4.1 (SPOSITO, 1984):

$$S = (g/g) \times (N \times A \times 10^{-18} / PM) \quad \text{ecuación 4.1}$$

Los valores de g/g obtenidos para los distintos r permiten determinar:

- superficie externa: SE
- superficie interna: SI (asociada sólo al espaciado interlaminar) y
- superficie total: S (toda la superficie disponible).

A partir de las determinaciones experimentales y lo previamente discutido en los puntos 1, 3 y 4 de éste capítulo se propone:

- Calcular SE a partir del valor de g/g encontrada a $r = 0,20$, humedad relativa en la cual se produce el recubrimiento de la superficie externa con una monocapa de agua. Los valores obtenidos son coincidentes con los obtenidos para este tipo de minerales (BÉREND ET AL, 1995) con adsorción de nitrógeno (BET)(LOMBARDI ET AL, 2002b).
- Cuando se alcanza el valor de $r = 0,56$, como ya se indicó, además de la monocapa sobre la superficie externa, se completa la formación de una monocapa de agua entre las láminas del mineral. Bajo estas circunstancias hay que tener la precaución al calcular S, de duplicar el valor correspondiente a la superficie interna.
- Para $r = 0,86$ existe una completa cobertura de la superficie interna con agua adsorbida, y g/g reflejará la superficie total de los minerales.

La siguiente ecuación muestra la relación existente entre las diferentes superficies analizadas (SPOSITO G., 1984):

$$S = 2 S_{0,56} - SE \quad \text{ecuación 5.1}$$

Los valores de superficie total obtenidos utilizando las ecuaciones 4.1 y 5.1, se correlacionan en la figura 5.10.

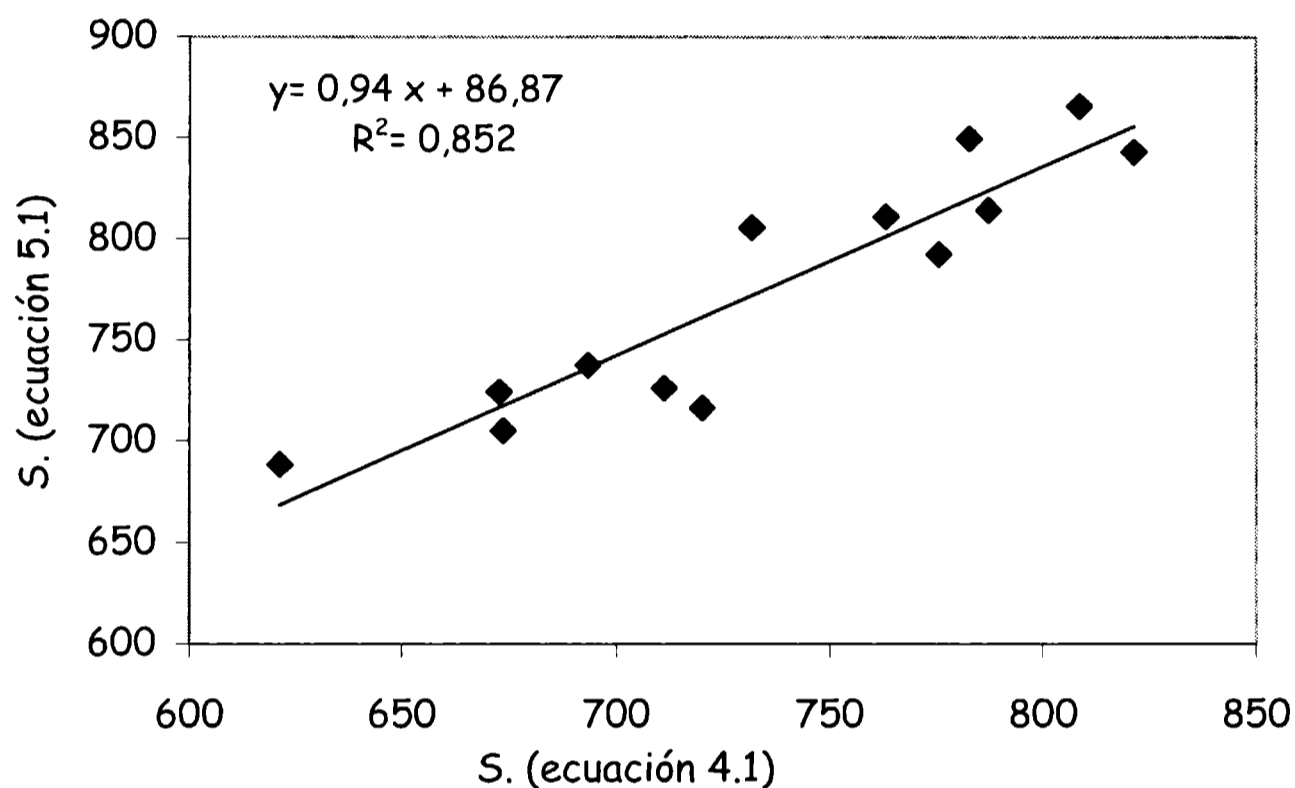


Figura 5.10: Correlación entre valores de S obtenidos mediante las ecuaciones 4.1 y 5.1 con $r = 0,87$

El alto valor de $R^2 = 0,85$ y la pendiente cercana a la unidad (0.94), indican que la utilización de cualquiera de las dos ecuaciones es adecuada para la determinación de superficie total para los minerales analizados en este trabajo.

Teniendo en cuenta las condiciones experimentales, la determinación de adsorciones de agua vapor a $r = 0,20$ y $0,56$ permiten obtener superficie total a partir de la ecuación 5.1, dado que:

- se alcanza fácilmente la posición de equilibrio a bajas r
- se pueden obtener simultáneamente valores de superficie externa e interna.
-

A partir de la evaluación de S precedentes (calculada por la ecuación 5.1) se realizó el análisis de correlación y regresión entre las variables superficie específica versus % sustitución isomórfica tetraédrica. El modelo matemático predictivo así obtenido, figura 5.11, presenta un valor mayor del coeficiente de determinación respecto del obtenido en el capítulo 4 para la misma correlación utilizando el valor de bibliografía 0,47 P/P_0 (NEWMAN, 1983). Esto es indicativo del alto recubrimiento de las láminas más expuestas del mineral por el agua, confirmando la mejor evaluación acerca de la formación de una monocapa a dicha P/P_0 respecto de la obtenida a 0,47 P/P_0 .

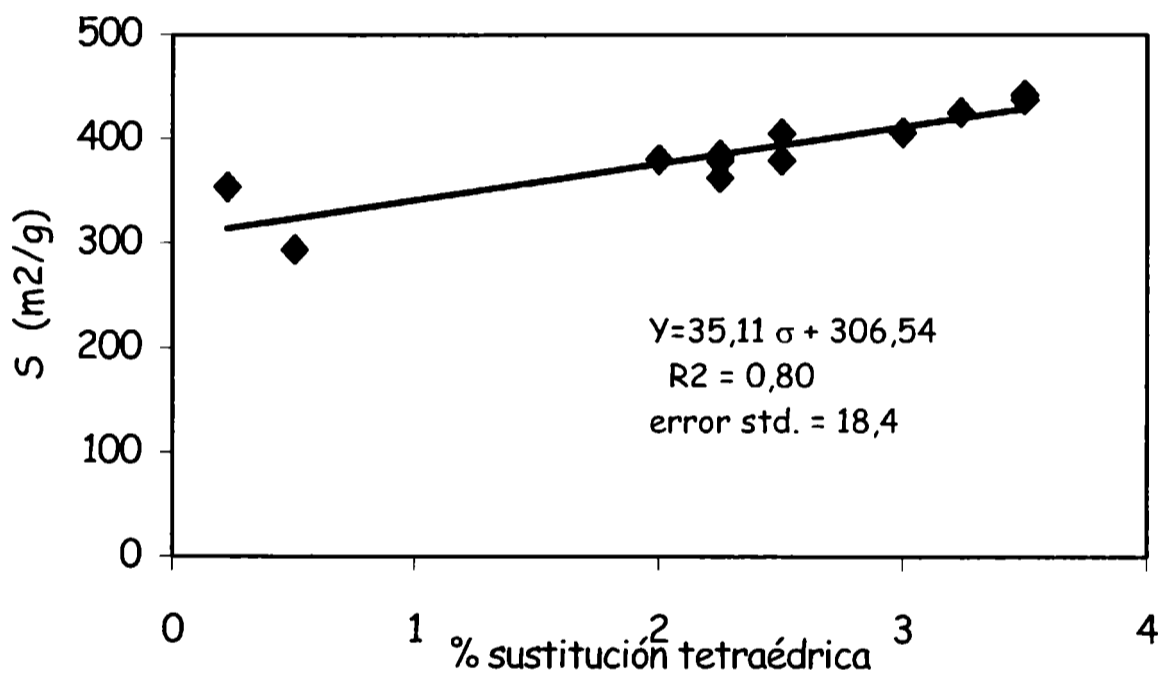


Figura 5.11: Variación de la Superficie determinada con agua vapor ($P/P_0= 0,56$) con el porcentaje de sustitución tetraédrica (% σ).

Conclusiones

El análisis de los resultados presentados en éste capítulo permite arribar a las siguientes conclusiones:

El proceso de adsorción de vapor de agua sobre las montmorillonitas ocurre en etapas, cubriéndose sucesivamente la superficie externa, la interna y finalmente toda la superficie disponible. Cada etapa pudo ser identificada en la curva de adsorción.

La aparición del fenómeno de histéresis entre ambas curvas (adsorción-desorción) muestra claramente la presencia de poros en estos minerales.

La aplicación del modelo BET para adsorción de agua vapor en estos minerales solo puede utilizarse para hallar el parámetro C , necesario para la selección de un mineral de referencia para la construcción de las curvas t .

Las curvas t y los t plot muestran que los poros presentes pueden clasificarse como mesoporos, cuyo llenado comienza a partir de $r=0,56$. Las desviaciones previas observadas son atribuidas a la adsorción en la intercapa.

Los diagramas de difracción de RX corroboran el mecanismo de adsorción de agua propuesto.

Los datos de S obtenidos de la curva de adsorción, permiten obtener valores más representativos que los de la curva de desorción. Esto se explica ya que en la desorción los valores numéricos son mayores a los de adsorción debido al agua remanente tanto por la condensación en poros como por la retención interlaminar.

Se propone como método para el cálculo de superficie mediante adsorción de agua para los minerales estudiados trabajar a $r= 0,20$ y $0,56$. Pudiendo calcularse para estos valores la superficie total y diferenciar superficie interna y externa. No es conveniente utilizar el valor de adsorción a $r= 0,47$, tal como se indica en la bibliografía para estos sistemas, debido a que, se sub evalúan los valores de superficie al no haberse logrado la cobertura completa de la superficie por la monocapa de agua.

Capítulo 6

Selección del adsorbente

6.1 Análisis del adsorbente

La caracterización de las muestras realizadas en los capítulos 4 y 5, permitió evaluar parámetros representativos de las estructuras cristalinas involucradas, los cuales a su vez condicionan la capacidad adsorbente de las muestras. Surge de manera implícita, que la superficie específica de la muestra tiene un papel predominante en la capacidad adsorbente de la misma. La CIC, ha sido utilizada como medida importante para la evaluación de la adsorción de cationes metálicos (JASMUND Y LAGALY, 1993), evidenciándose un efecto sinérgico en la adsorción de algunos iones metálicos con la presencia de compuestos orgánicos (AMMANN, 2003). Lagaly (1994) indicó que, en particular, la sustitución isomórfica tetraédrica intensifica la interacción entre dichas capas con el agua y algunas moléculas orgánicas. La evidencia encontrada en este trabajo, descrita en el capítulo 4, de una alta correlación lineal entre la sustitución isomórfica tetraédrica y la adsorción de moléculas polares (agua, EGME y glicerol) condujo, basado en la estructura molecular del tiabendazol (Figura 3.3), a estudiar la posibilidad de utilizar las bentonitas con mayor sustitución isomórfica tetraédrica para su adsorción. Adicionalmente, la pureza y procedencia de la muestra, fueron consideradas a fin de minimizar los costos para su posterior utilización industrial.

En consecuencia para la selección del adsorbente se tuvieron en cuenta los siguientes elementos :

- ◆ características superficiales elevadas (CIC, S),
- ◆ alto grado de sustitución isomórfica tetraédrica,
- ◆ minerales naturales con alta concentración en montmorillonita
- ◆ cercanía entre los yacimientos y las plantas de empaque de frutas,
- ◆ disponibilidad del material.

Por las razones expuestas se eligieron las muestras 9, 11 y 12, para utilizarlas como adsorbentes. Entre ellas la muestra 11, se eligió como “*adsorbente óptimo*” y sobre la cual se realizaron, los análisis de los parámetros de adsorción en el capítulo 7. Las muestras 9 y 12 se utilizaron para evaluar la influencia de la sustitución isomórfica tetraédrica en la capacidad de adsorción y el análisis de morfología, ambos en comparación con la muestra 11 “*adsorbente óptimo*”.

Las restantes muestras se descartaron según se indica a continuación:

- Las muestras 7 y 13 presentan bajo grado de sustitución isomórfica tetraédrica y consecuentemente bajos valores de los parámetros fisicoquímicos asociados.
- Las muestras 5 y 8 mostraron poca pureza.
- Las muestras 1, 2, 4 y 10, a pesar de ser potencialmente utilizables como adsorbentes, con un grado medio de sustitución isomórfica tetraédrica, se descartaron para minimizar los estudios de adsorción.
- Las muestras 3, 6, fueron descartadas por razones ajenas al análisis precedente. Durante la realización de este trabajo se discontinuó su explotación, encontrándose en la actualidad cerrados los yacimientos correspondientes.

6.2. Morfología de las muestras seleccionadas

En los minerales arcillosos, la estabilidad está regida por fuerzas de repulsión generadas entre las regiones basales de las partículas, cargadas negativamente, debido a los déficit de carga originada en las sustituciones isomórficas (JOHNSON AND TOMBACZ, 2002). La existencia de carga positiva, dependiente del pH, en los bordes de estos minerales, genera una pérdida de estabilidad, debido a las posibles asociaciones interpartícula. Así en caolines, Van Olphen (1977), indica asociaciones cara-borde denominada ' *castillo de naipes* ' (card-house) y cara-cara para distintos pH y cargas en superficie. En particular, para montmorillonitas, Lagaly (2002) analiza asociaciones similares generadas en las diferencias en el grado de sustitución isomórfica de las muestras.

Las muestras seleccionadas (9, 11 y 12) se observaron por microscopia de barrido electrónico (SEM) para evaluar la morfología y el tipo de asociación entre partículas. El pH inicial de estas muestras, fue el desarrollado en agua (pH= 5.0).

Las figuras 6.1, 6.2, y 6.3 muestran las microfotografías (SEM) de las muestras 9, 11 y 12 a 5200 aumentos (la barra al pie de las microfotografías indica 2 μ m). Estas microfotografías fueron elegidas como representativas de las muestras correspondientes, después de realizado el análisis de observaciones en diversas regiones de las mismas muestras.

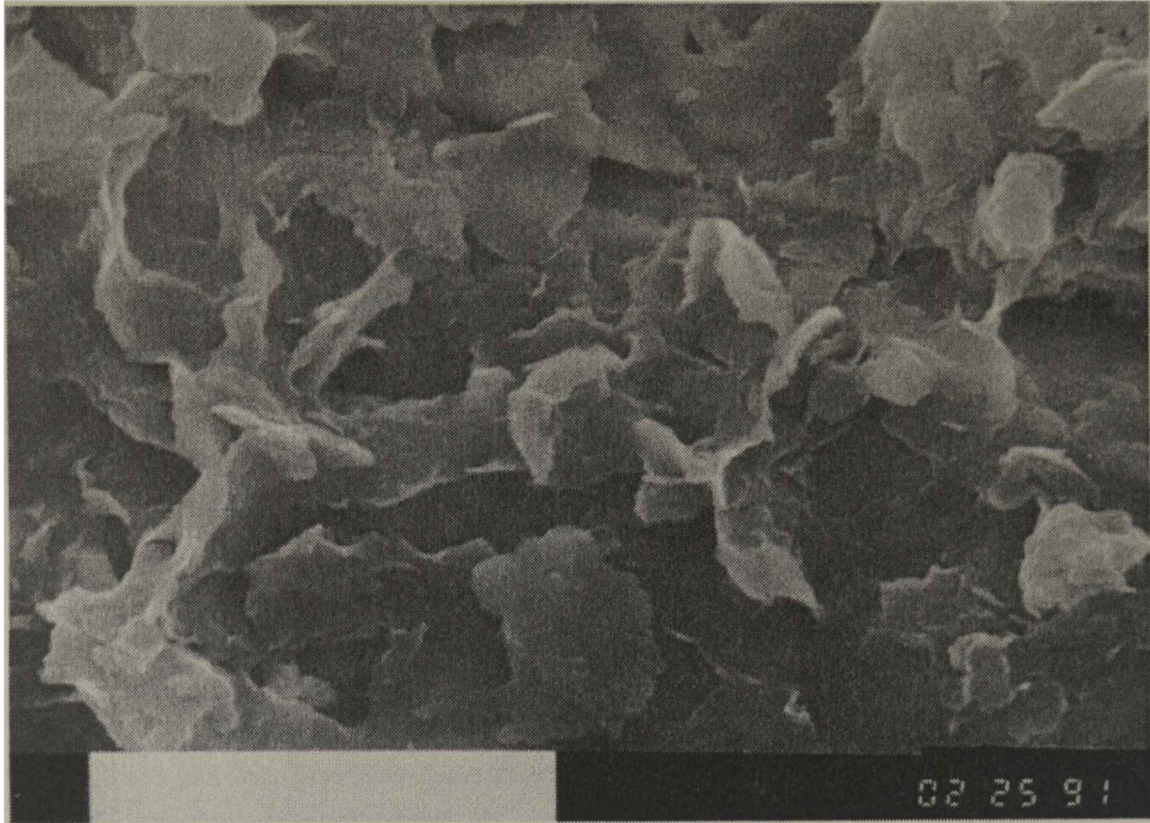


Figura 6.1: Microfotografía de la muestra 9

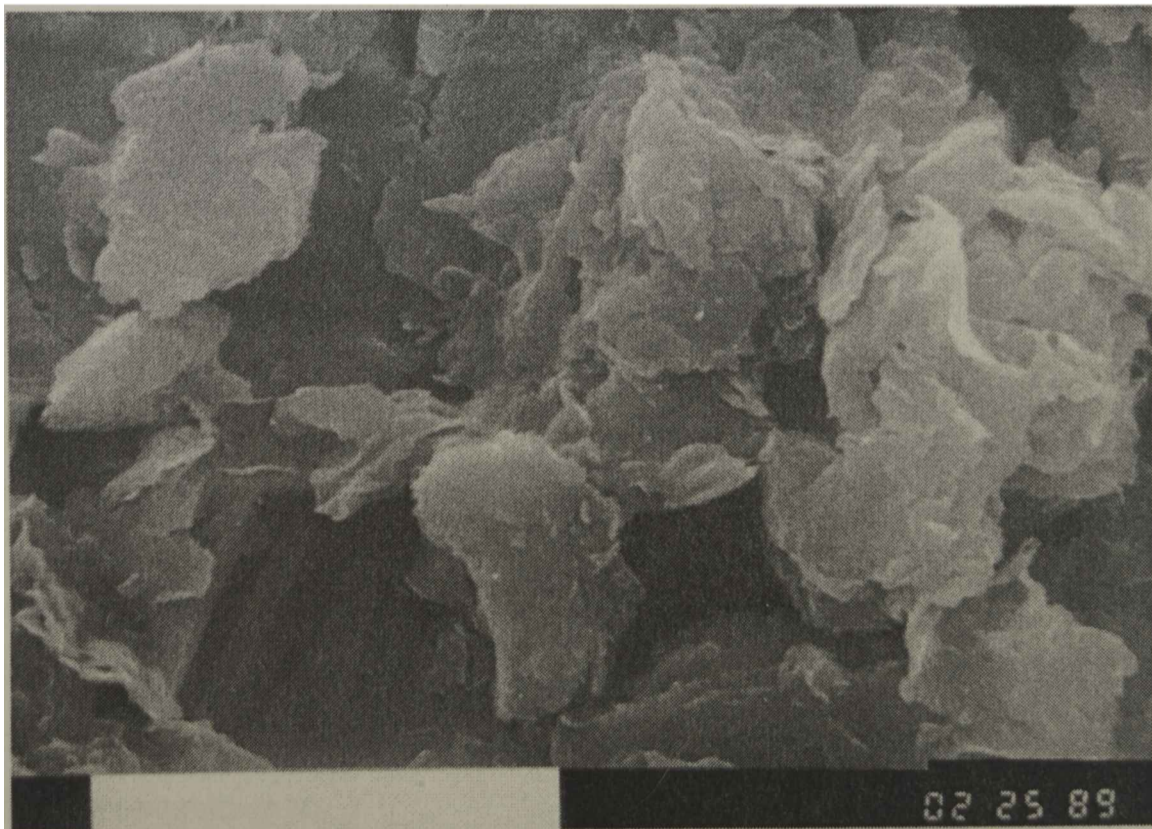


Figura 6.2: Microfotografía de la muestra 11

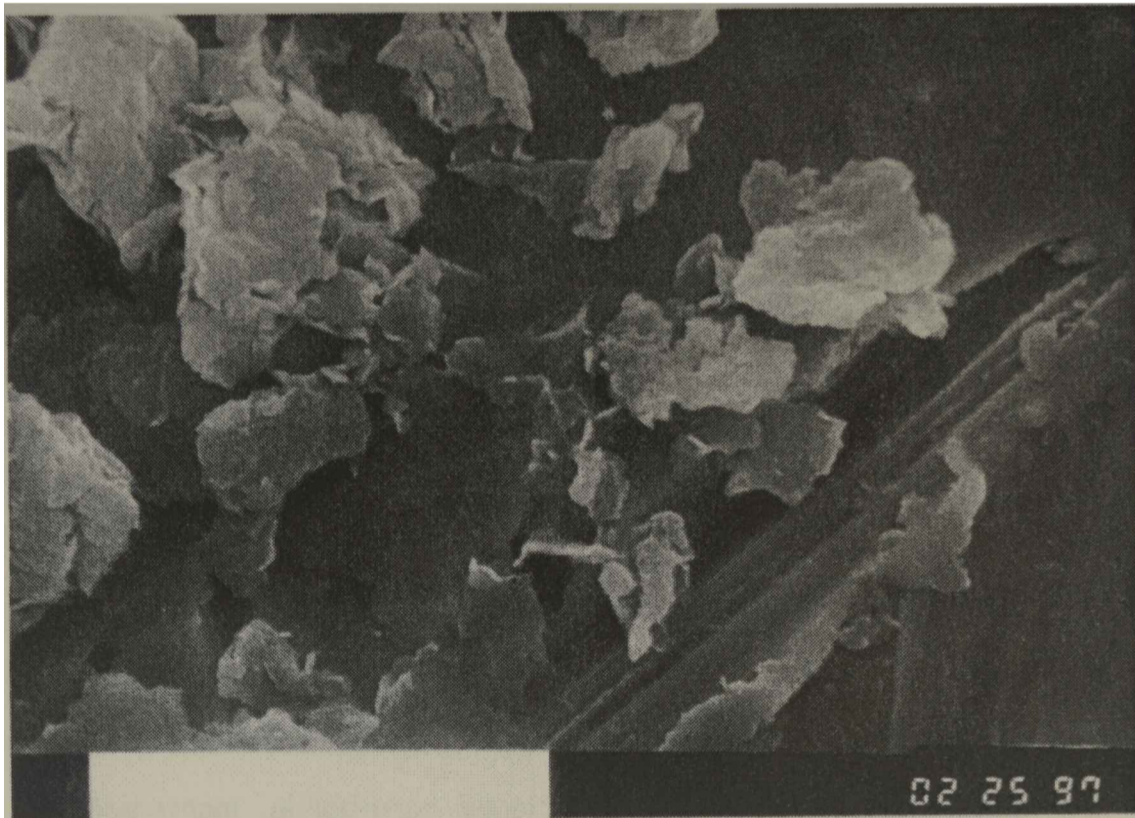


Figura 6.3: Microfotografía de la muestra 12

La figura 6.1, correspondiente a la muestra 9, presenta superficies del tipo de finas laminillas en forma de hojuelas de maíz (corn flakes) con bordes irregulares y curvos. El análisis de diferentes regiones de la muestra, reveló una gran homogeneidad en la disposición de las laminillas en un arreglo tridimensional, del tipo cara-borde. La figura 6.2, que representa a la muestra 11, revela las mismas finas laminillas con superficies de bordes irregulares pero planas, además de una disposición en forma paralela entre ellas. Indicando la primacía de asociaciones del tipo cara-cara. Esta muestra, también presentó homogeneidad en el tipo de asociación, en las distintas regiones observadas. En la figura 6.3, correspondiente a la muestra 12, se observa un arreglo intermedio a los dos anteriores. Las laminillas se presentan con bordes curvos y planos y el tipo de asociación entre partículas varió entre regiones de la muestra observada.

Como indicamos precedentemente las sustituciones isomórficas, ionización de grupos superficiales y adsorción de iones (MERMUT, 1994), generan distintas fuerzas de atracción y repulsión interpartículas, que dan lugar a las distintas asociaciones observadas en las figuras 6. 1, 2 y 3.

La relación entre el grado de sustitución tetraédrica y las asociaciones observadas en las figuras precedentes, puede resumirse de la siguiente manera:

- ◆ El tipo de asociación que se observa en la muestra 9 (figura 6.1) es primordialmente, del tipo "cara-borde" esquematizado en la figura 6.4a. Esta asociación entre partículas, debido a la baja sustitución isomórfica tetraédrica (2,00, Tabla 4.4) en las caras de la muestra, esta generada principalmente por unión entre los bordes cargados positivamente (debajo de pH 7) y las caras cargadas negativamente.
- ◆ El tipo de asociación de la muestra 11 (figura 6.2) presenta un predominio del modo "cara-cara" como se esquematiza en la figura 6.4b. Este tipo de asociación, es generado por el alto grado de sustitución isomórfica tetraédrica (3,25, tabla 4.4), que para mantener el equilibrio eléctrico de la partícula tiene asociado una mayor cantidad de cationes en la intercapa. La fuerza de atracción de estos últimos prevalece sobre las atracciones cara-borde, manteniendo a las láminas (caras) fuertemente unidas entre sí.
- ◆ El tipo de asociación de la muestra 12, mezcla de los dos tipos de asociaciones anteriores, se explica por su grado de sustitución isomórfica tetraédrica, de valor intermedio (2,25, Tabla 4.4), respecto a las muestras 9 y 11.

La predominancia de la asociación "cara-cara" mostrada por la muestra 11, generada por la mayor cantidad de cationes de intercapa, indicaría una mayor capacidad de adsorción frente al resto de las muestras, si esta es regida por intercambio catiónico.

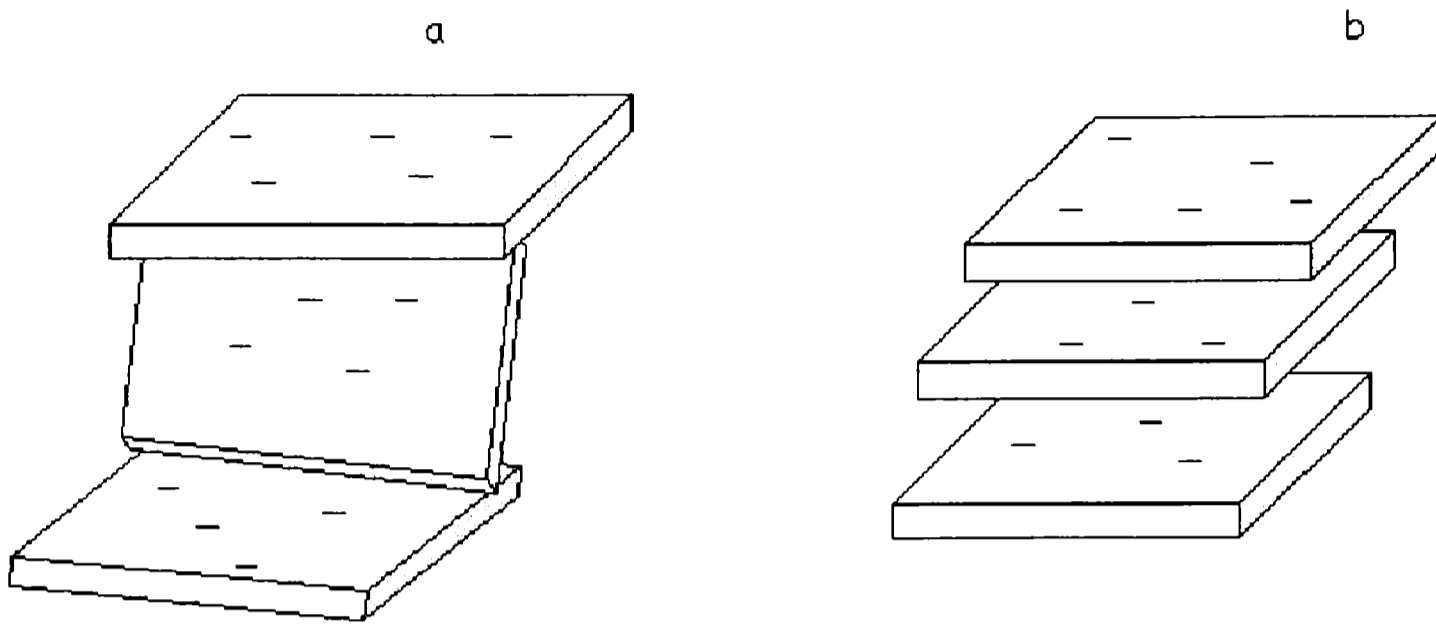


Figura 6.4: Esquema de la asociación a- "cara-borde" y b- "cara- cara".

Conclusión

La selección del adsorbente se realizó en función de los parámetros representativos de las estructuras cristalinas, determinados en los capítulos 4 y 5, surgiendo la muestra 11, como el "adsorbente óptimo", entre las muestras estudiadas. Las observaciones de esta muestra realizadas por SEM evidenciaron, predominancia de asociación tipo "cara-cara" entre partículas, indicándola como buen adsorbente de moléculas polares en la intercapa, cuando el mecanismo involucrado es el intercambio catiónico. Las muestras 9 y 12, con menor grado de sustitución isomórfica tetraédrica, presentaron asociación tipo "cara-borde", lo que indicaría menor eficiencia en adsorciones del tipo intercambio catiónico.

Capítulo 7

Remediación

7.1 Optimización de los parámetros de adsorción

Como se indicara en el capítulo 5, el término “*Adsorción*” se refiere estrictamente a la existencia de una mayor concentración de cualquier componente en la superficie de una fase líquida o sólida que en solución (SPOSITO, 1984). Las isotermas de adsorción, utilizadas para medir el grado de concentración en la superficie de un sólido, son descripciones de datos macroscópicos, las cuales no indican mecanismos de reacción. Aún la coincidencia de los datos experimentales de adsorción con ecuaciones definidas de isotermas de adsorción no provee evidencia que el mecanismo real sea un proceso único de adsorción. Para definir claramente el proceso de adsorción, se debe recurrir a espectroscopias que ofrezcan evidencia de uniones entre las moléculas adsorbidas y el adsorbato, en este caso se recurrió a la espectroscopia IR y de fototoelectrones, para evidenciar las uniones atómicas que confirman la existencia de adsorción entre el tiabendazol y la montmorillonita. El análisis de la desorción en el tiempo, indicará la potencialidad de la remediación generada por la fuerza de unión entre adsorbato y adsorbente.

Conclusión

Se evaluarán a continuación, los parámetros que condicionan el proceso de adsorción, con el objetivo de optimizarlo (LOMBARDI B., ET AL. 2003a). Estos son: tiempo de contacto, concentración de adsorbente, pH y fuerza iónica.

○ La influencia del tiempo de contacto adsorbato-adsorbente, indica el tiempo mínimo necesario para lograr una máxima adsorción, este no debe ser tan largo, como para permitir la aparición de reacciones colaterales, ni demasiado corto como para no lograr el equilibrio termodinámico. En la figura 7.1 se presentan las curvas de adsorción para 200mg/l de arcilla y una concentración creciente (0 a 1490 $\mu\text{mol/l}$) de fungicida a distintos tiempos de contacto (1 - 72 hs).

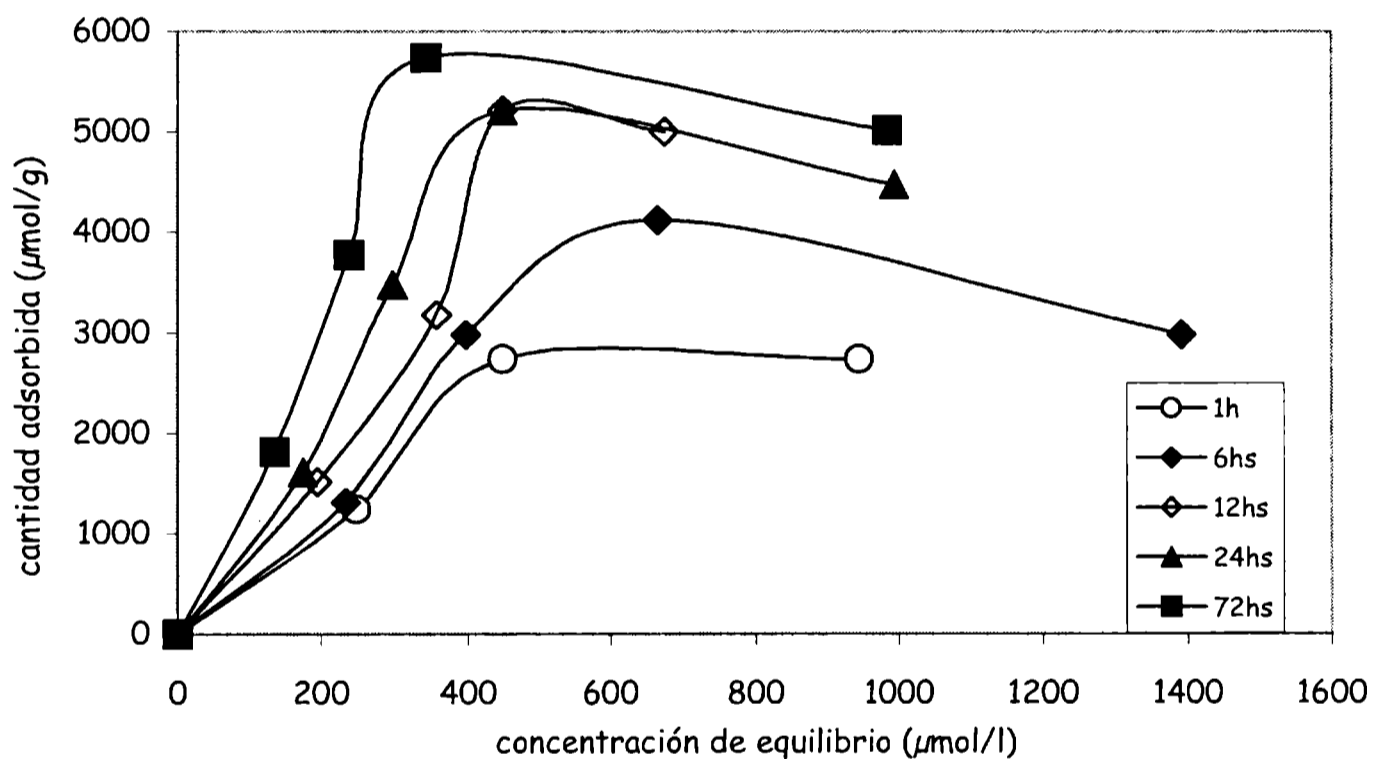


Figure 7.1: adsorciones obtenidas para concentraciones de tiabendazol (0, 248,497,994 y 1490 $\mu\text{mol/l}$) en función del tiempo de contacto

La figura 7.1 muestra un aumento de adsorción con tiempo de contacto creciente. Se puede observar que para concentraciones de equilibrio superiores a 400 $\mu\text{mol/l}$, en particular las curvas de tiempo de contacto de 12, 24 y 72 hs, alcanzan un máximo de adsorción de aproximadamente 5000 $\mu\text{mol/g}$. A partir de este valor de concentración de equilibrio (400 $\mu\text{mol/l}$), para todos los tiempos de contacto analizados, aparece una posterior disminución en la retención del adsorbato. Esta disminución esta originada, en que a partir de 400 $\mu\text{mol/l}$ se excede el límite de solubilidad del adsorbato, aunque

solo comienzan a formarse micelas luego de $1500\mu\text{mol/l}$. La adsorción máxima ($5800\mu\text{mol/g}$) se obtuvo a 72 hs de equilibrio. Debido a que los máximos de adsorción alcanzados para 12 y 24 hs, son coincidentes, y dado que las plantas empacadoras descargan los efluentes cada 24 hs se eligió este último como tiempo óptimo de contacto, para las sucesivas isothermas. Esto además de presentar buenos resultados respecto a los tiempos de contacto inferiores otorgará practicidad operativa en planta.

◆ Previo a la optimización del pH de trabajo se realizaron adsorciones con una concentración de máxima adsorción ($1000\mu\text{mol/l}$ de concentración inicial de fungicida y $400\mu\text{mol/l}$ de fungicida en el equilibrio) variando el pH en una unidad desde 2 hasta 10. En la figura 7.2, se muestra la variación de adsorción obtenida en función del pH de la suspensión.

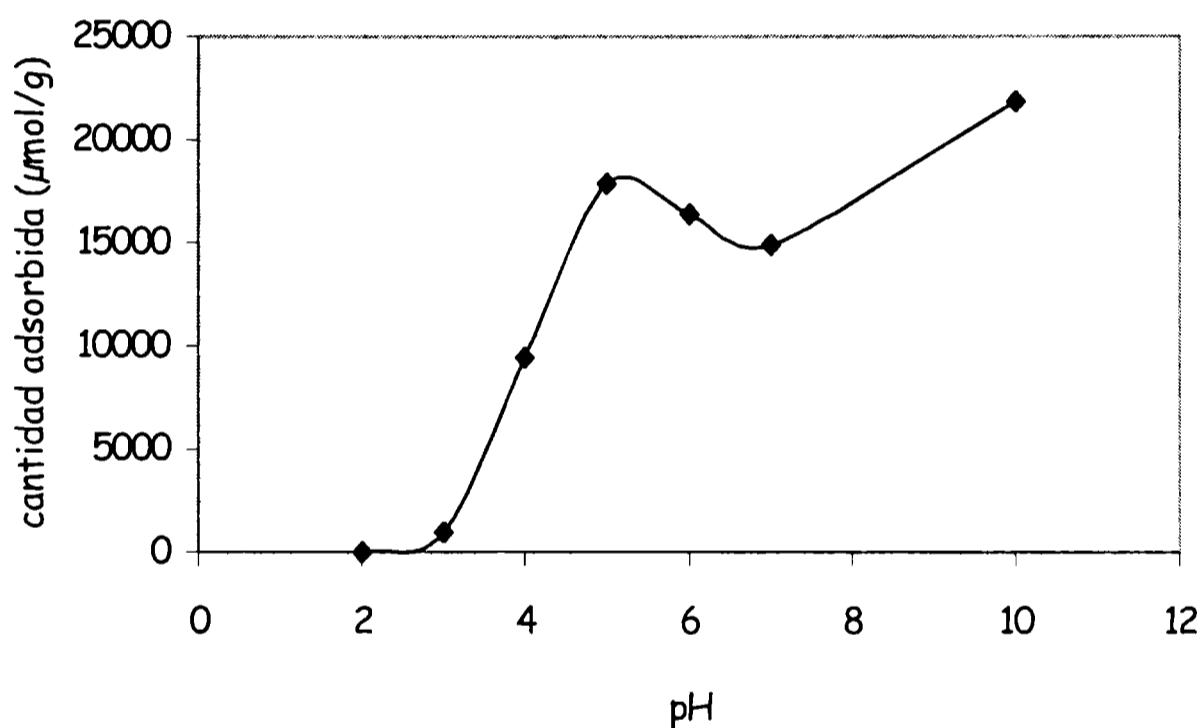


Figura 7.2: Adsorción en función de pH de la suspensión, para $1000\mu\text{mol/l}$ de concentración inicial de fungicida y $400\mu\text{mol/l}$ de fungicida en el equilibrio.

La Figura 7.2 muestra que entre pH 5 a 7 se encuentra el rango de pH de máxima la adsorción. La descomposición del fungicida a pH mayores que 8 (ROBERTS-HUTSON, 1998), genera el falso aumento de adsorción a pH alcalinos.

Se realizaron curvas de adsorción para determinar la influencia del control de pH de la suspensión dentro del rango obtenido en la Figura 7.2. Para ello se aplicaron concentraciones crecientes de adsorbato en el tiempo óptimo de contacto (24 hs), controlando el pH a $5,4 (\pm 0,1)$ y sin control del mismo (pH 6.3 a 7.3, alcanzado por los reactivos utilizados). La figura 7.3 muestra las isotermas de adsorción obtenidas para ambas situaciones.

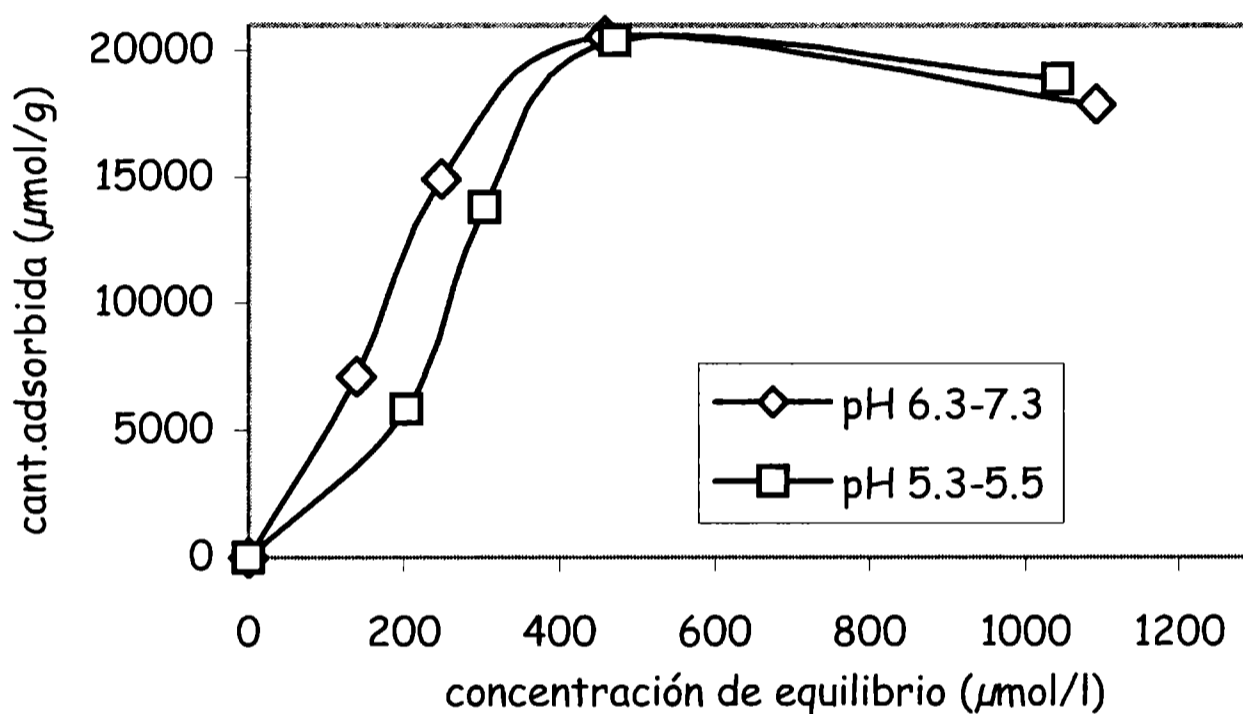


Figura 7.3: adsorciones obtenidas para concentraciones de tiabendazol (0, 248,497,994 y 1490 $\mu\text{mol/l}$) con (5,3-5,5) y sin (6,3-7,3) control de pH de la suspensión.

La figura 7.3 no indica diferencias significativas entre la cantidad de tiabendazol adsorbida con y sin control del pH de la suspensión, siendo coincidentes ambas curvas en el máximo de adsorción (concentración de equilibrio de 500 $\mu\text{mol/l}$). De manera de minimizar la cantidad de parámetros a ajustar para la aplicación de la adsorción del fungicida, se seleccionó como óptimo el pH desarrollado naturalmente por los reactivos involucrados (pH 6.3 a 7.3).

♦ Con el objetivo de hallar la menor cantidad de arcilla necesaria para adsorber la máxima cantidad de adsorbato se analizó la concentración de adsorbente a utilizar. En la figura 7.4 se presentan las curvas de adsorción para concentraciones de adsorbente creciente (50 a 1000 mg/l), con

las mismas concentraciones de adsorbato crecientes que en los puntos anteriores, 24 hs de tiempo de contacto y sin control de pH de la suspensión.

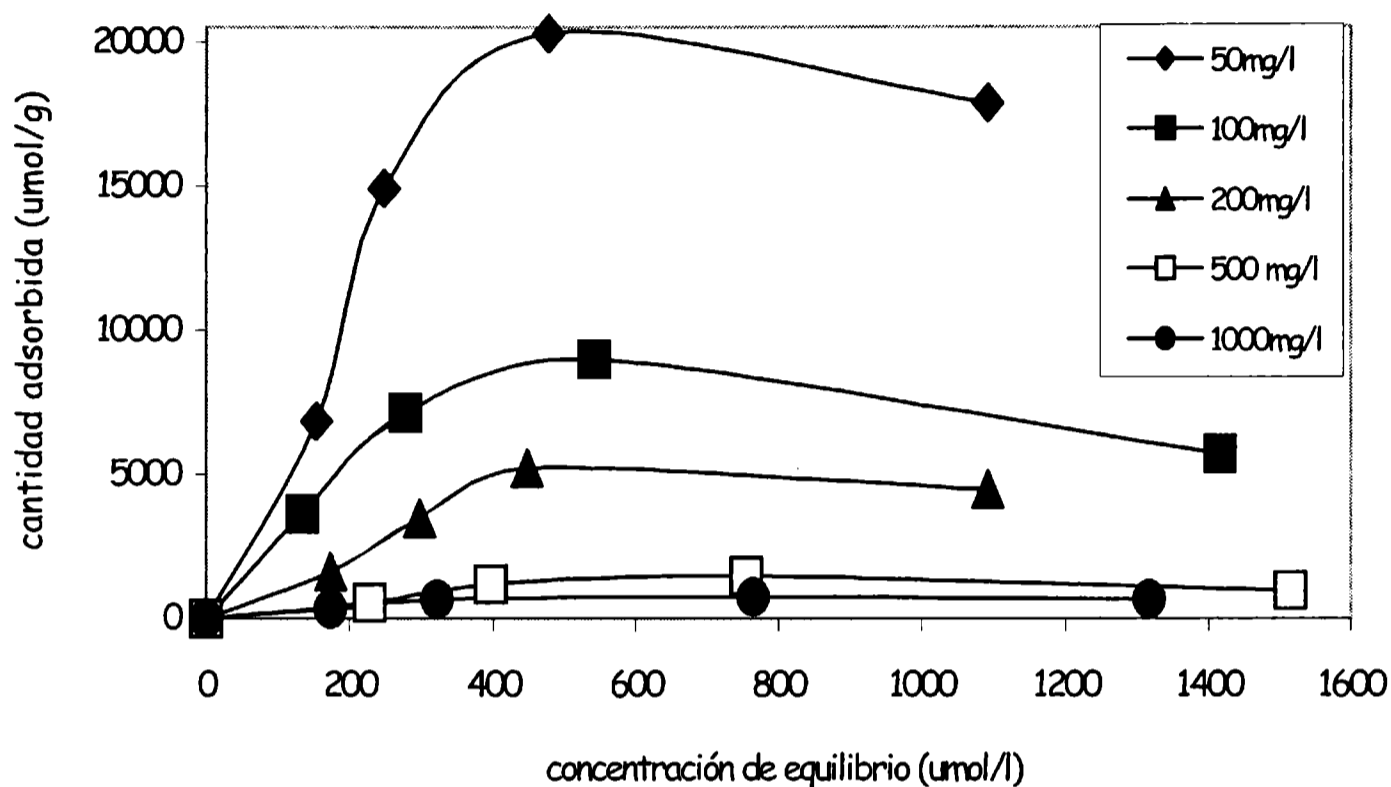


Figura 7.4: adsorciones obtenidas para concentraciones de tiabendazol (0, 248,497,994 y 1490 $\mu\text{mol/l}$) y concentraciones adsorbente crecientes.

Los valores de concentración de isothermas de adsorción de la figura 7.4, fueron ajustadas con la ecuación de Freundlich (Ross, 1988). Para los cálculos las concentraciones de equilibrio fueron expresadas como $\log C$.

$$C_s = K_f \cdot C_e^n$$

Donde: C_s y C_e , son la concentración adsorbida y de equilibrio, respectivamente, K_f es el coeficiente de adsorción de Freundlich y n es una constante que indica la curvatura de la isoterma.

En la figura 7.4 se observa que la mayor adsorción se obtiene con la menor concentración de arcilla, el análisis posterior indica que 1000mg/l de montmorillonita debe elegirse como cantidad óptima de adsorbente.

El valor del parámetro K_f obtenido de las isothermas de adsorción (de menor a mayor concentración de adsorbato), varía entre 26 y 155, indicando que la mayor afinidad del adsorbato está dada cuando se contacta con menores concentraciones del adsorbente, mas que con mayores. Sin embargo, los experimentos realizados con la concentración de tiabendazol hallada en los efluentes de las plantas de empaque (aproximadamente 1ppm = $5\mu\text{mol/l}$), indicaron que la adsorción aumenta con el incremento de la concentración del adsorbente (1000mg/l).

Para explicar este hecho conflictivo, se realizaron ensayos de CCC (concentración crítica de coagulación), donde el aumento en la concentración de electrolito produce una compresión de la doble capa eléctrica en las partículas cargadas en suspensión, originando la coagulación del sistema. Los cationes orgánicos, no escapan a esta regla, pudiendo también inducir la coagulación del sistema (PENNER ET AL. 2000). La experiencia de CCC se realizó con las concentraciones de mineral utilizadas en la figura 7.4 y a la concentración de adsorbato de 200 mg/l (máximos de adsorción). Por observación visual, luego de 24 hs se encontraron floculadas las muestras con concentración de arcilla entre 50 y 500 mg/l, mientras que aquella con concentración de arcilla de 1000 mg/l, permaneció dispersa. Al calcular los meq intercambiados en cada caso, se comprobó que este excede varias veces el valor de la CIC, excepto para la concentración de 1000 mg/l de arcilla. Este exceso de electrolito ocasiona que las láminas de mineral coagulen, atrapando el compuesto orgánico en los agregados que forman (BOJEMUELLER, ET AL 2001, NENNEMAN ET AL. 2000, 2001 a y YARIV AND NASSER, 1990). Lo cuál no es un fenómeno de adsorción "verdadero" sino un *atrapamiento* (entrapping) para las relaciones adsorbato/adsorbente mayores al valor de CIC. Estas experiencias confirman que con el aumento de la relación adsorbato/adsorbente, también aumenta la concentración de adsorbato *atrapado* pero no adsorbido.

Se analizó la influencia de la fuerza iónica en la retención del fungicida, mediante curvas de adsorción con los parámetros óptimos determinados, con concentraciones de electrolito 10^{-1} y 10^{-3} M de KCl y solo con agua. Las isothermas de adsorción correspondientes a los dos electrolitos indicados y sin electrolito, se presentan en la figura 7.5. Debido a que las condiciones operativas de trabajo en la industria son a bajas concentraciones de adsorbato (primer tramo de las curvas) donde éstas coinciden, se eligió como condición óptima no controlar la fuerza iónica.

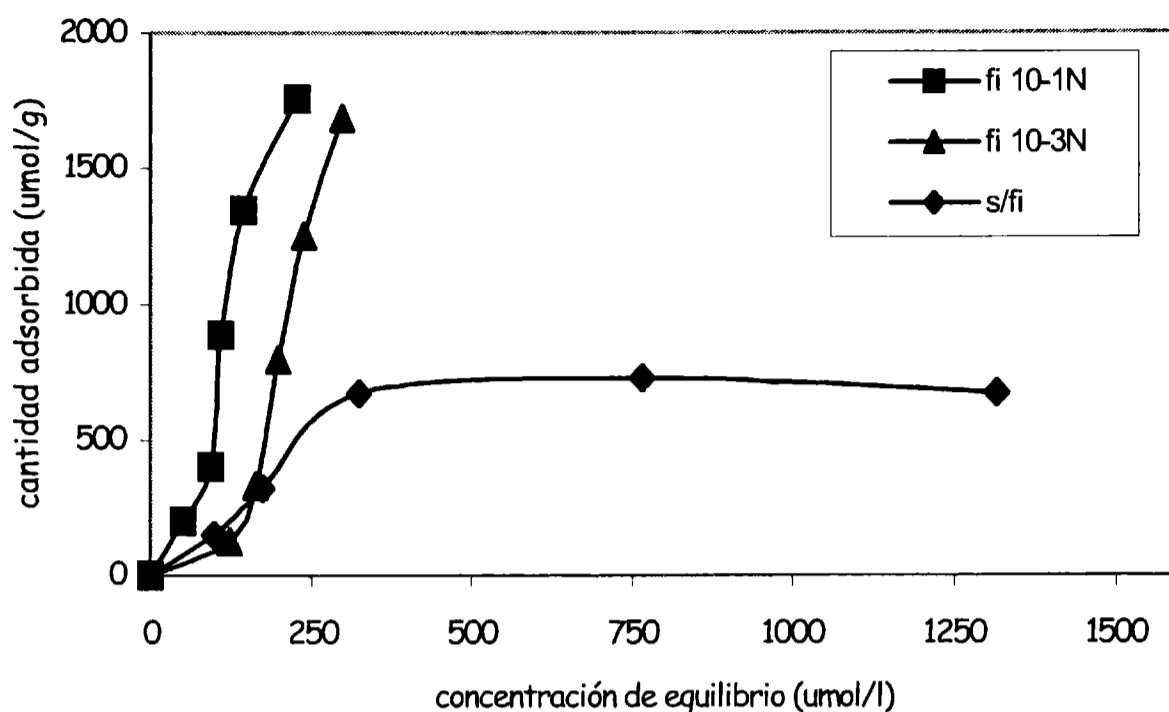


Figura 7.5: adsorciones obtenidas para concentraciones de tiabendazol (0, 248, 497, 994 y 1490 $\mu\text{mol/l}$) en presencia de KCl (10^{-1} y 10^{-3} M) y en agua

En la Figura 7.5 se observa un aumento en la adsorción con el incremento de la fuerza iónica y visualmente se observó la coagulación del sistema, generado como ya se indicó anteriormente, por el atrapamiento de las moléculas orgánicas en los agregados de montmorillonita formados. Consecuentemente, la verdadera adsorción, ocurre sin control de fuerza iónica del medio.

Debido a que las condiciones operativas de trabajo en la industria son a bajas concentraciones de adsorbato (hasta $200\mu\text{mol/l}$) donde éstas coinciden, se eligió no controlar la fuerza iónica del medio.

7.2 Desorción

Para evaluar el comportamiento de desorción, se utilizaran muestras adsorbidas a diferentes concentraciones de adsorbato y con variación de pH. Luego de alcanzado el equilibrio se evaluó la concentración de tiabendazol en el sobrenadante y los resultados se presentan en las Figuras 7.6 y 7.7. En la figura 7.6 se presentan muestras con 248 y $745\mu\text{mol/g}$ de tiabendazol adsorbido analizando su desorción en un período de 1 a 30 días (sin control de pH).

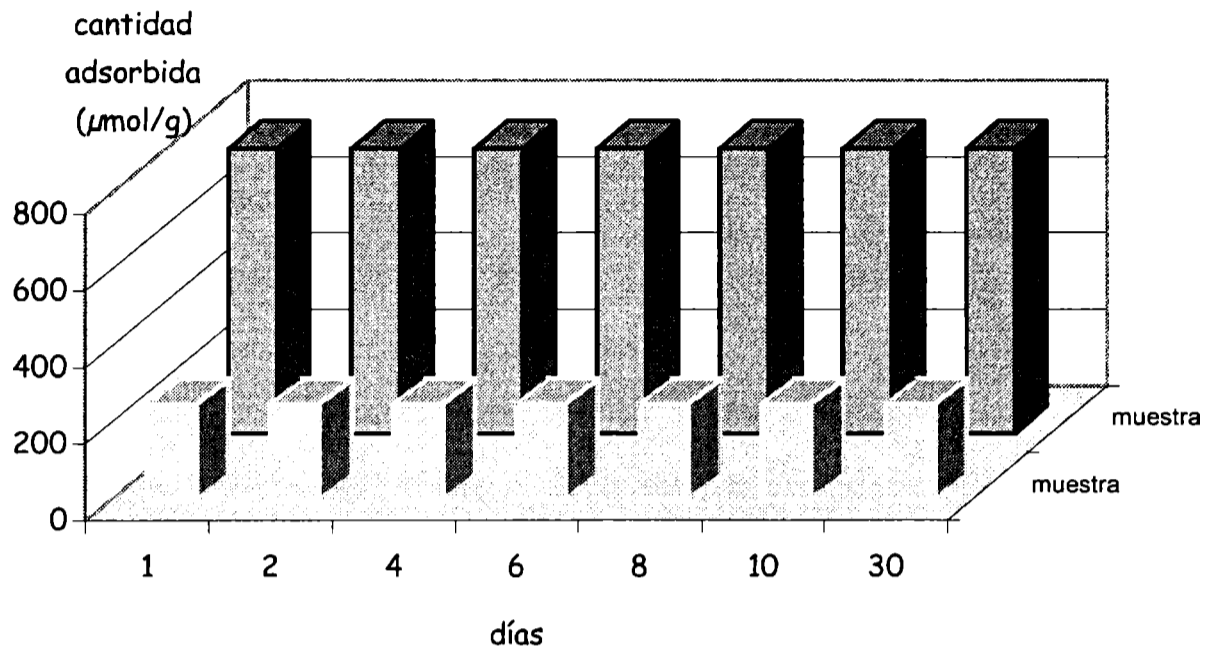


Figure 7.6: Variación de la desorción en el tiempo (1 a 30 días), para concentraciones adsorbidas de 248 y 745 μmol/g.

Como se observa en la Figura 7.6 no existe desorción significativa en el período analizado.

La figura 7.7 muestra idéntica situación que la descrita para la Figura 7.6, para un tiempo de 1 a 3 días, con distintos pH (3.7; 5.0; 6.5 y 8) de la suspensión.

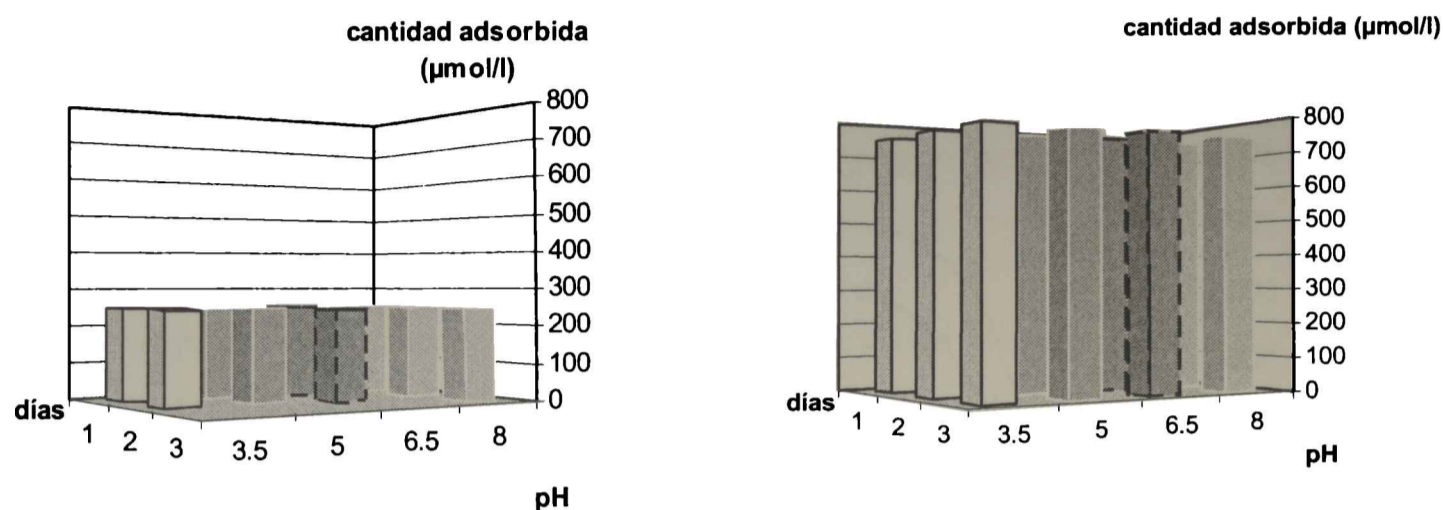


Figura 7.7: Variación de la desorción en el tiempo (1 a 3 días), para concentraciones adsorbidas de 248 y 745 $\mu\text{mol/g}$ para pH 3,5; 5,0; 6,5 y 8,0.

La Figura 7.7, no muestra desorción significativa, para ninguna de las concentraciones estudiadas, en los pH indicados, entre 1 a 3 días

El hecho de no encontrar desorción medible, indica la existencia de una fuerte unión entre el compuesto orgánico y la superficie del mineral (SAWHNEY , 1997).

7.3 Comparación de la capacidad de adsorción en muestras con distinto grado de sustitución isomórfica

Se determinaron las curvas de adsorción para las muestras 9, 11 y 12, con los parámetros de adsorción óptimos determinados en los apartados precedentes a temperatura ambiente. Como se indicara en el capítulo 6, este evidenció diferencias de asociación entre las muestras, asignadas primordialmente al distinto grado de sustitución isomórfica tetraédrica de las mismas.

La figura 7.8 presenta las curvas de adsorción del fungicida para las muestras 9, 11 y 12 (LOMBARDI , ET AL. 2002a).

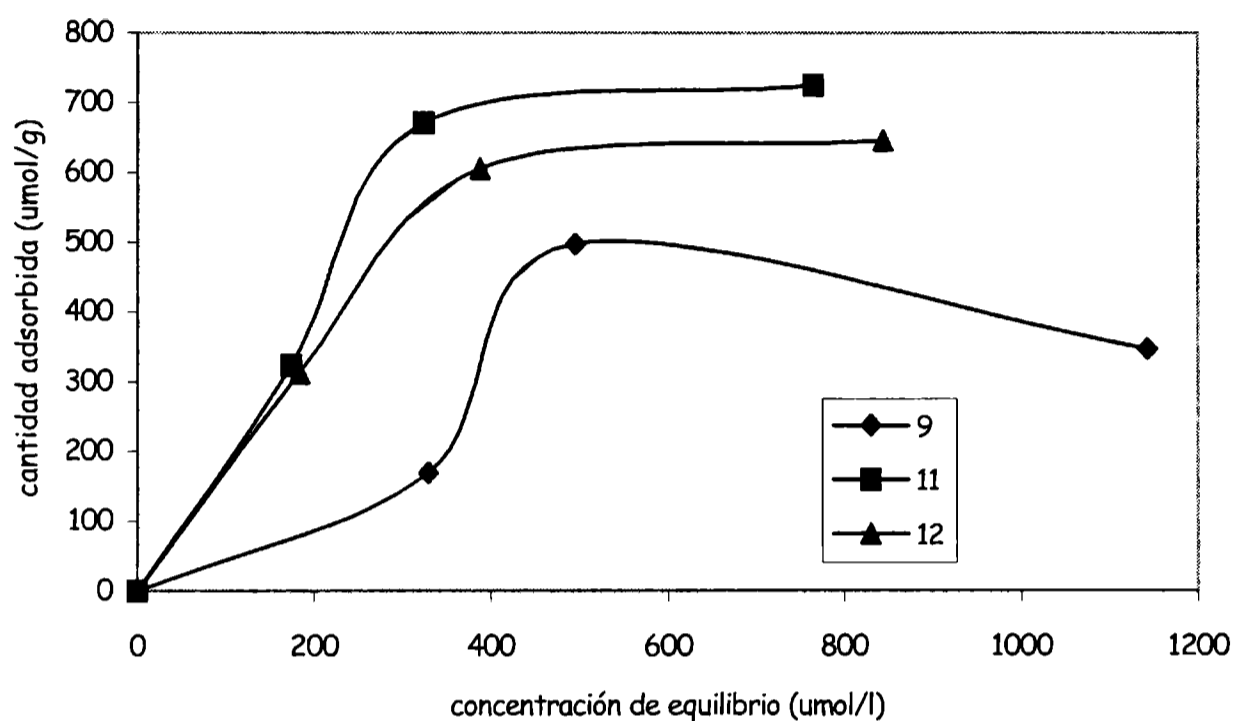


Figura 7.8: adsorciones obtenidas para concentraciones de tiabendazol (0, 248,497,994 y 1490 $\mu\text{mol/l}$) para las muestras 9, 11 y 12 en condiciones de parámetros de adsorción óptimos.

En la figura 7.8 se observa que la muestra 11 presenta la máxima adsorción de fungicida. Este resultado confirma la hipótesis planteada inicialmente (a partir de los modelos matemáticos). Evidenciándose, como responsable de la alta capacidad de adsorción de esta muestra el alto grado de sustitución isomórfica tetraédrica (σ %) que posee.

7.4 Mecanismo de adsorción

Las moléculas orgánicas pueden intercalarse en las estructuras laminares que presentan las montmorillonitas a través de diversos mecanismos (JOHNSTON, 1996):

- (a) Intercambio iónico: en el caso de cationes orgánicos
- (b) Solvatación de cationes reemplazando el agua de hidratación
- (c) Interacciones dipolo-dipolo con los átomos superficiales
- (d) Uniones hidrógeno con las moléculas de agua, y los grupos Si-OH y Al-OH y con los cationes orgánicos intercambiados en el mineral.

En algunos casos, puede estar involucrado, más de un mecanismo de adsorción. Entre las técnicas de determinación de los mecanismos de adsorción, se puede indicar la espectroscopia IR. La cual identifica las bandas de adsorción de los grupos funcionales involucrados en la adsorción (FUSI ET AL. 1989, YARIV, 1996, BRIGATTI ET AL., 1999).

Para determinar el mecanismo de adsorción para el fungicida tiabendazol en montmorillonitas se utilizó un conjunto de técnicas, que permitieron identificar claramente el tipo de unión entre el adsorbato y el adsorbente.

- El valor de $pK_a = 4.7$ indicado en la bibliografía (ROBERTS-HUTSON, 1998) y el pH desarrollado en solución acuosa (aproximadamente 6) del tiabendazol, indica que la molécula se ioniza protonándose. Estos resultados experimentales concuerdan con las investigaciones realizadas por otros investigadores (LAIRD, ET AL., 1992, FRENKEL, 1974 Y SWOBODA AND KUNZE, 1968) quienes demostraron que los pesticidas, que se comportan como bases débiles, se adsorben preferencialmente protonándose en las esmectitas. Adsorción que ocurre aún, cuando el pH de la suspensión de esmectita es mayor que el de la constante de equilibrio del pesticida. Esta adsorción preferencial de especies protonadas se atribuye a la acidez de la superficie (acidez Brönsted), generada por la ionización de las moléculas de agua que solvatan las esferas de hidratación de los cationes inorgánicos, promoviendo la protonación de bases débiles a medida que se adsorben. La protonación del tiabendazol adsorbido en la montmorillonita, aumenta con el aumento de acidez en la intercapa (FRENKEL, 1974). El mecanismo de adsorción que cumpliría estos requisitos sería el de intercambio catiónico, donde el catión orgánico (fungicida) reemplaza a los cationes inorgánicos (MARGULIES, 1988; RYTWO, 1991, SMITH, 1992).

- La forma de las curvas de adsorción también indican el mismo mecanismo de adsorción (GILES ET AL., 1960, fig.4.3). La curva de adsorción cuya concentración de adsorbente es 1000 mg/l (verdadera adsorción), tiene un valor del parámetro de Freundlich $n > 1$ lo que la incluye dentro de las

isotermas de tipo S. Esta forma de isoterma, refleja un carácter cooperativo de las moléculas adsorbidas, favoreciendo la adsorción del resto (GILES et al., 1960; GREGG and SING, 1976, CHATTOPADHYAY S and TRAINA S., 1999). Indicando que a bajas concentraciones la superficie tiene poca afinidad por el adsorbente, aumentando esta con el aumento de la concentración (SPARKS, 1996).

- Para determinar con precisión el arreglo geométrico con el que se adsorbe el tiabendazol en la montmorillonita, se determinaron las dimensiones de la molécula mediante el uso de software provisto por LANADI (Facultad de Cs Exactas, UNLP). Este programa, de acuerdo a los enlaces químicos existentes en la molécula, evalúa las distancias entre los átomos según la posición de la misma. Los resultados obtenidos, indicaron una estructura de forma planar correspondiente a la molécula de tiabendazol con los dos sistemas de anillos (ver Figura 3.3) rotados en 5° uno respecto del otro y las dimensiones máximas determinadas fueron: largo 11.5\AA , alto 7.1\AA y espesor 3.4\AA . La Figura 7.9, muestra los espectros de difracción de RX de la montmorillonita y el sedimento obtenido luego de alcanzado el equilibrio de adsorción. En esta Figura, se determinaron los espaciados de la intercapa d (001), para la montmorillonita sin y con adsorción de tiabendazol de 10\AA y 13.5\AA , respectivamente. Estos datos indican que la adsorción de tiabendazol aumenta en 3.5\AA la intercapa de la montmorillonita. Del valor de espaciado de la montmorillonita, así obtenido y de las dimensiones de la molécula, determinadas previamente, se puede evaluar el arreglo geométrico de la molécula de tiabendazol adsorbida, el cual es en forma planar, cubriendo en una monocapa la superficie de la montmorillonita.

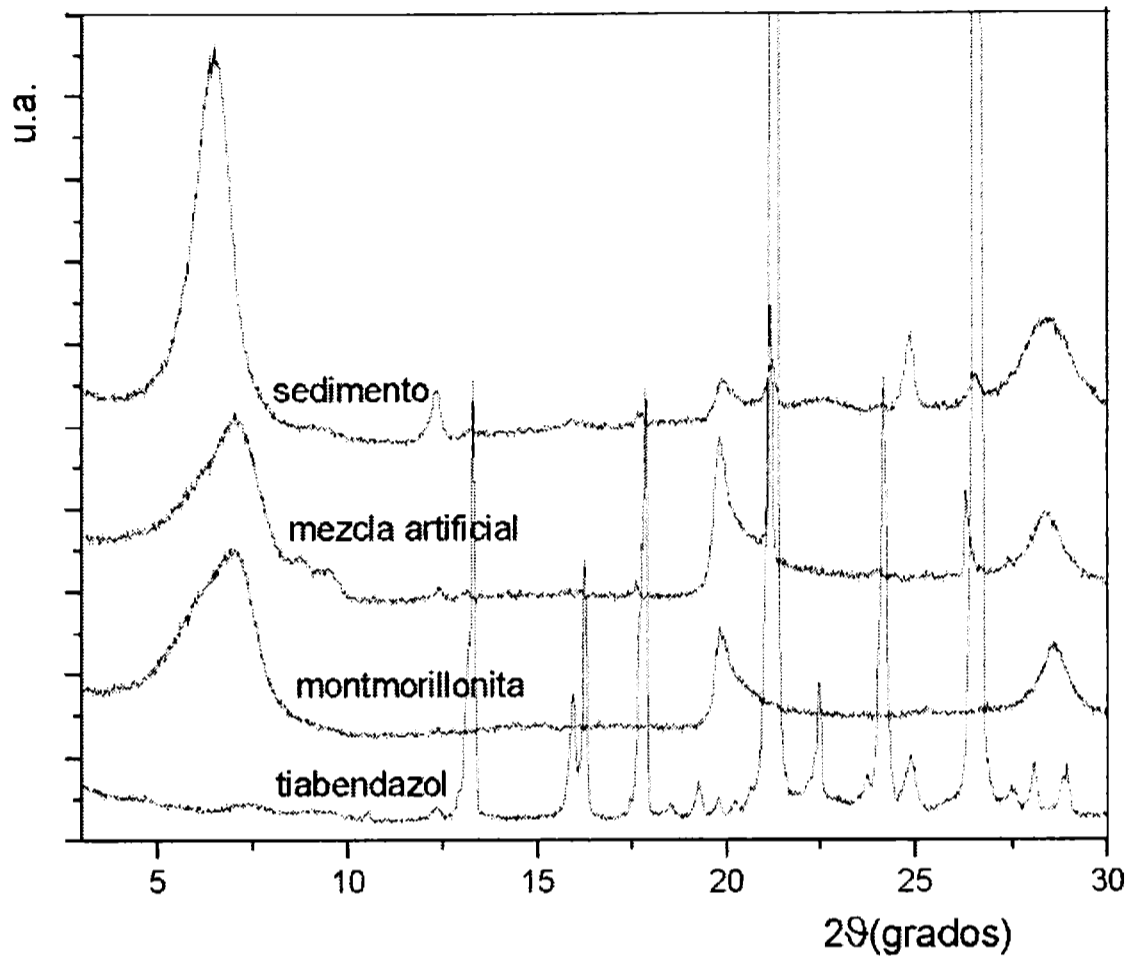


Figura 7.9: Diagrama de difracción de Rx para tiabendazol, montmorillonita, sedimento y mezcla artificial.

○ Con el objetivo evaluar la precisión en la determinación por RX del fungicida adsorbido en el mineral, se realizaron los difractogramas de la montmorillonita, el tiabendazol, el sedimento (tiabendazol adsorbido en montmorillonita) y una mezcla de tiabendazol y montmorillonita al 5%. Los espectros obtenidos se muestran, también en la figura 7.9. En esta Figura (7.9), se observa que el espaciado en el sedimento, correspondiente a la molécula de tiabendazol, se diferencia del de la montmorillonita y del de la mezcla, cuyos espaciados corresponden al generado por moléculas de agua (agua de hidratación por la humedad ambiente). Los picos agudos y de gran intensidad característicos del tiabendazol se observan también en la mezcla, pero con menor intensidad debido a la menor

concentración de dicho componente. No apareciendo dichos picos en el sedimento, lo cual indica claramente la presencia de una adsorción y no de mezcla mecánica.

- A partir de las dimensiones calculadas de la molécula de tiabendazol y de la posición de la misma sobre la superficie se determinó el área de recubrimiento de cada molécula, obteniéndose un valor de 82.051\AA^2 . A partir de este valor y con el valor de cobertura en la adsorción máxima (0.14 kg/kg arcilla), se determinó una superficie de la montmorillonita de $420\text{m}^2/\text{g}$. Este valor es coincidente con el obtenido a partir de la adsorción de otras moléculas orgánicas como el colorante azul de metileno (JOHNSTON, 1996). Como se indicó en el capítulo 5, existe con la adsorción de moléculas orgánicas una subestimación de la superficie específica de la montmorillonita ($S_{av} = 800\text{m}^2/\text{g}$, $S = 750\text{m}^2/\text{g}$ determinada por evaluaciones de DRX de la estructura, SPOSITO, 1984).

- Como se determinó en el capítulo 3, la máxima adsorción de tiabendazol alcanzada en las isothermas ($670\mu\text{mol}/\text{g} = 67\text{ meq}/100\text{g}$ arcilla) tiene valores inferiores al valor de CEC ($105\text{meq}/100\text{g}$ arcilla), obtenido por adsorción de NH_4^+ . Esto indica la incompleta neutralización por parte de las moléculas de tiabendazol adsorbidas, de los sitios de la montmorillonita cargados negativamente. Este hecho y la subestimación de la superficie de la montmorillonita a través de la adsorción de tiabendazol, indica que la monocapa formada sobre el mineral no es completa.

- Debido a la ubicación de Na en la intercapa de la montmorillonita, como catión de intercambio y para evaluar su reemplazo por tiabendazol, se evaluó el contenido de Na^+ en el sobrenadante, luego de alcanzar el equilibrio de adsorción por absorción atómica. La figura 7.10 muestra la correlación lineal entre los meq de Na^+ , determinados en el sobrenadante y los meq de tiabendazol adsorbidos. El valor de la pendiente obtenido es de 1,7, lo cual indica que por cada equivalente de tiabendazol adsorbido se reemplazan 1,7 equivalentes de Na^+ de la intercapa.

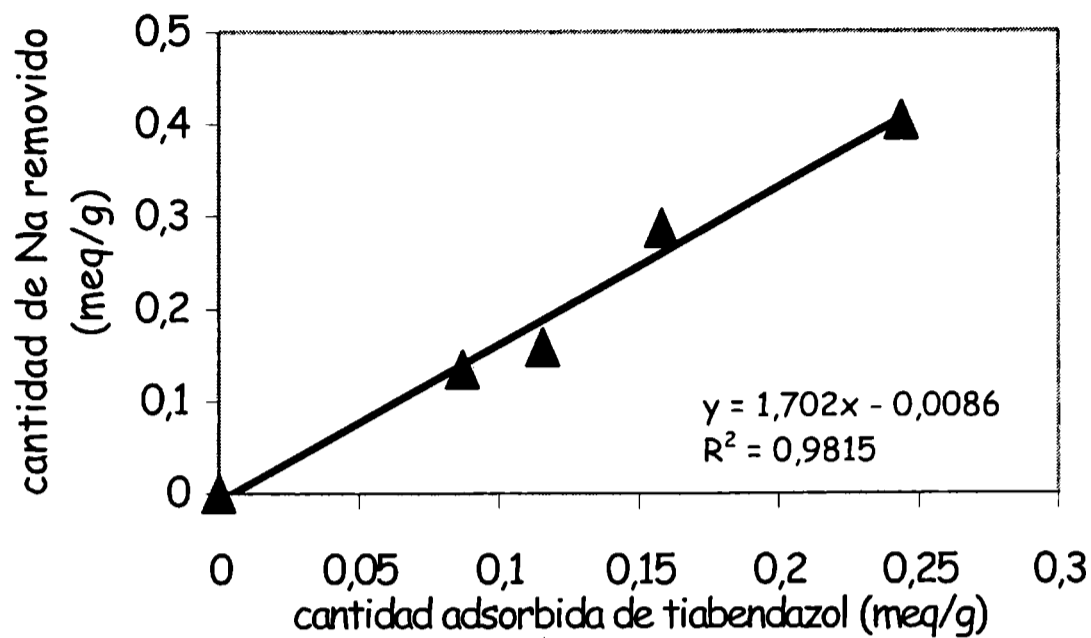
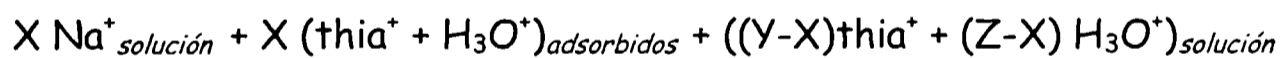
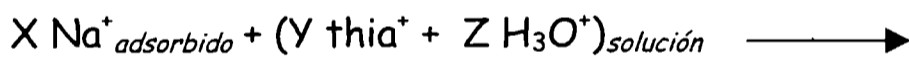


Figure 7.10: Relación de Na removido con la adsorción de tiabendazol

La eliminación de Na de la intercapa, por la adsorción de tiabendazol permite plantear la siguiente ecuación esquemática de adsorción de tiabendazol:



Donde: X, Y y Z indican los coeficientes estequiométricos

Esta ecuación se confirmó mediante la medición de los valores de pH de la solución obtenidos en cada uno de los puntos de la isoterma. El incremento en la adsorción provocó aumento en el pH entre 6 y 8.

Se deduce claramente que los cationes inorgánicos (Na^+) removidos de la intercapa son mayores en cantidad que los orgánicos (tiabendazol protonado) que los reemplazan, lo cual es generado principalmente por problemas estéricos. La neutralización de una carga negativa superficial por el tiabendazol, implica la ocupación de una mayor superficie que la producida por el catión inorgánico. Los

protones del medio deben entrar, entonces, en la intercapa para completar la neutralización de las cargas superficiales y estabilizar a la partícula. Esto explica la subevaluación de la superficie determinada por adsorción de tiabendazol, así como la máxima adsorción de éste a valores inferiores al valor de CIC.

○ La espectroscopia IR, se utilizó para identificar los grupos funcionales involucrados en la adsorción del fungicida. Para ello se analizaron las muestras de tiabendazol, tiabendazol protonado y sedimento. Las anchas bandas de absorción que se forman por la presencia de agua interlaminar en las montmorillonitas (BORCHARDT, 1977), no permite identificar los grupos funcionales involucrados en la adsorción del fungicida. Para superar este inconveniente se utilizaron soluciones con agua deuterada y se trabajó en cámara de argón, lo cuál permitió la remoción total del agua en los espectros IR que se muestran en la figura 7.11

En esta figura el grupo -NH-(banda de adsorción a 1624 cm^{-1}) se observa en la muestra del fungicida protonado y la del sedimento y la ausencia de dicha banda de absorción en la muestra de fungicida sin protonar.

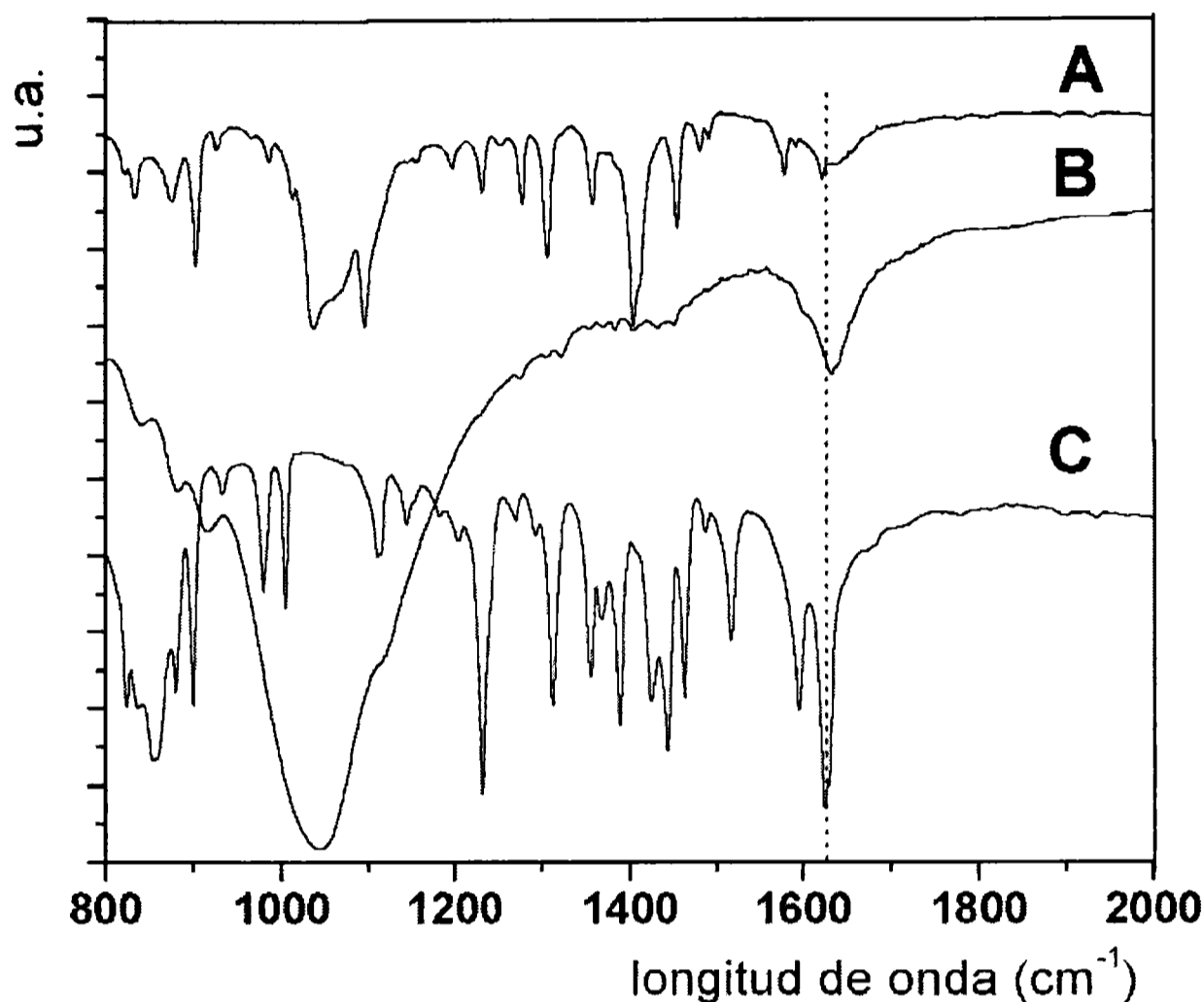


Figure 7.11: Espectros IR en agua deuterada de: (A) tiabendazol, (B) sedimento y (C) tiabendazol protonado.

o La espectroscopia de fotoelectrones (XPS) fue también utilizada para confirmar el mecanismo de adsorción. Para ello se realizaron los espectros de las muestras: fungicida, tiabendazol, y del mineral adsorbido con fungicida a pH=5.3 y 7.0 (LOMBARDI, ET AL. 2003B). La figura 7.12, muestra los picos correspondientes al $N1s$ y la deconvolución en dos componentes a 399 y 401 eV, para las muestras: tiabendazol adsorbido en montmorillonita a pH=5.3 y 7.0. Los componentes con estas energías de unión se asignan a la amina neutra (N) y protonada respectivamente (NH).

Mientras que el tiabendazol presentó un solo pico de $N1s$, en los espectros del mineral adsorbido se identificaron dos picos. Los cuales presentan predominio de =N-, a pH neutro y de =NH, a pH ácido. La presencia de fungicida protonado (=NH) a pH neutro explica el máximo de adsorción

hallado en un rango de pH entre 5-7,5, como se discutió previamente. La tabla 7.1 muestra los valores de las áreas de los picos XPS del N1s, en las muestras analizadas.

Tabla 7.1: Valores de las áreas de los picos XPS del N1s en las muestras indicadas como: (M+T), montmorillonita con tiabendazol adsorbido, (T) tiabendazol.

	M + T pH 5.3	M + T pH 7.0	T
=N-			
399.3 (eV)	1,51	2,12	14,8
=N- H			
401.1(eV)	1,94	1,87	-
=N-H/=N-	1,28	0,88	-
Na 1s	-	0,57	-
Ntotal	3,45	3,99	14,8
Ntotal/S	3,25	2,98	2,83
Ntotal/Ctotal	0,19	0,17	0,21

La detección de Na⁺ en las muestras a pH 7, confirma la sustitución del total de Na⁺ por tiabendazol y H⁺ en medio ácido. A pH neutro el reemplazo equivalente a equivalente de Na⁺ por tiabendazol, no es total quedando Na⁺ en la intercapa de la montmorillonita, que no es reemplazado por H⁺ debido a la menor disponibilidad en el medio, de este catión a pH 7.

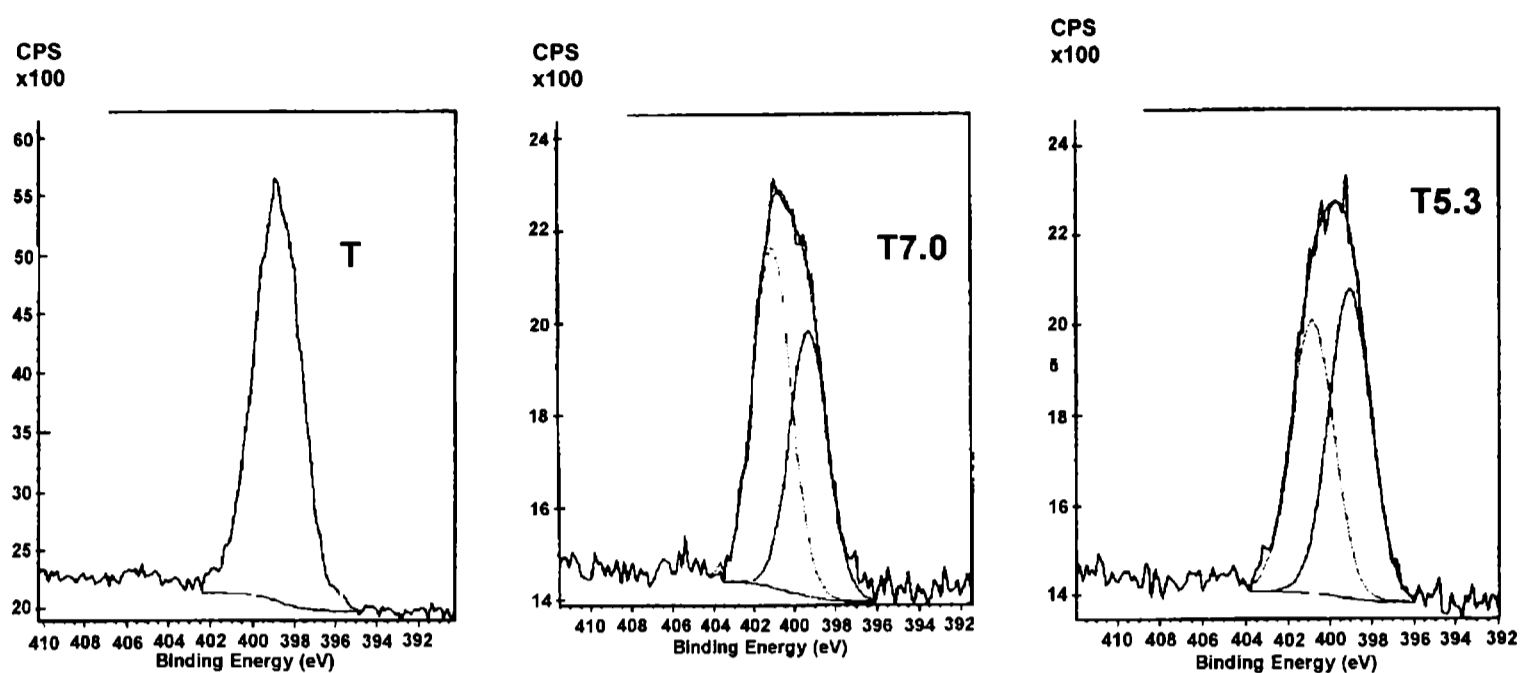


Figura 7.12: Espectros de descomposición del N 1s en muestras de tiabendazol puro (T) y montmorillonita adsorbida con tiabendazol a pH 7,0 (T7.0) y pH=5,3 (T5.3)

o La adsorción de tiabendazol en la montmorillonita fue también comparada con la de los colorantes cationicos: azul de metileno y cristal violeta, siguiendo el tratamiento utilizado por Rytwo (1993, 1995). La relación entre equivalentes adicionados y adsorbidos de estos dos colorantes y la del tiabendazol se presentan en la figura 7.13.

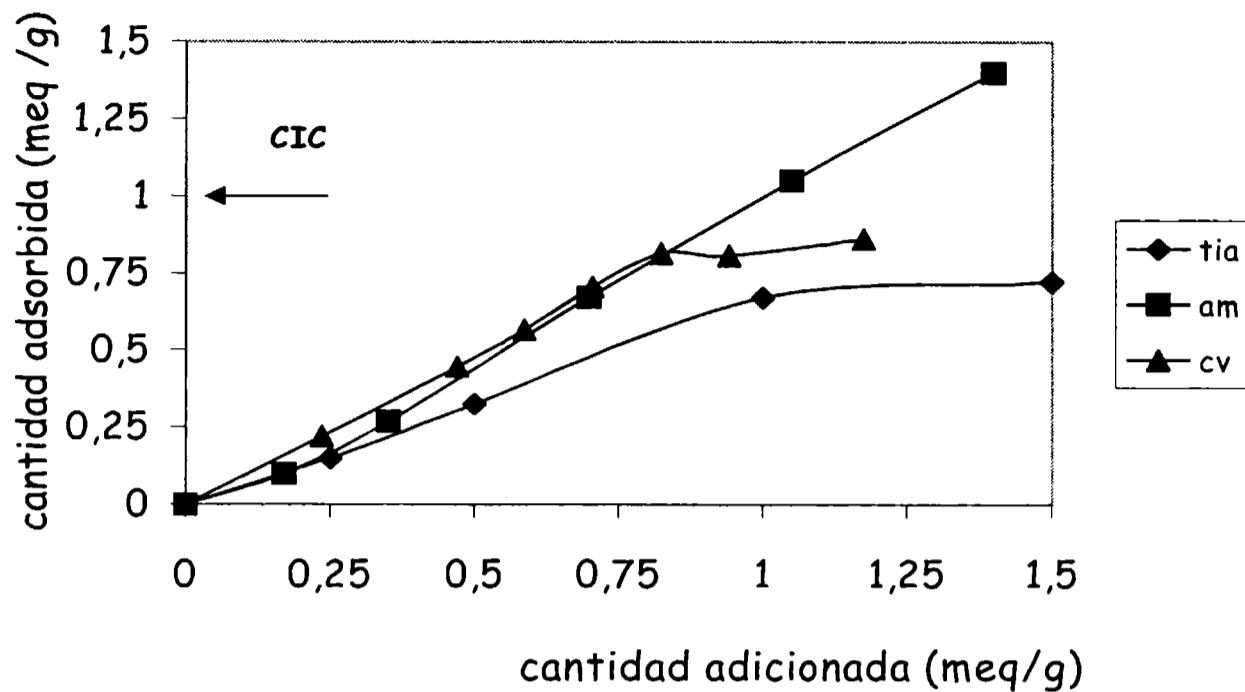


Figura 7.13: Relación entre equivalentes adicionados y adsorbidos de tiabendazol (tia), azul de metileno (am) y cristal violeta (cv)

La figura 7.13, muestra una primera etapa de coincidencia entre las tres curvas de adsorción. El mecanismo de adsorción indicado para los colorantes (RYTWO 1993, 1995), presenta un comportamiento específico de acuerdo a la concentración de fungicida utilizada. Para concentraciones menores a los valores de CIC (aproximadamente 1 meq/g para la muestra 11), el mecanismo es el de intercambio catiónico, pero alcanzando el valor de CIC el sistema se encuentra disperso. Finalmente a concentraciones de adsorbato superiores al valor de CIC (1,5 meq/g, para la muestra 11) el sistema se encuentra coagulado dejando el sobrenadante límpido. En el caso del colorante azul de metileno la adsorción continúa aún superado el valor de CIC debido a la particularidad de este compuesto, ampliamente estudiada, de formar dímeros (RYTWO 1991, AVENA ET AL, 2001) y su capacidad de ubicación en distintos ángulos, dependiendo de su concentración y superficie involucrada (YU ET AL, 2000). Estas observaciones, reafirman lo discutido anteriormente acerca de la "verdadera adsorción" y el atrapamiento del adsorbato entre las láminas del mineral durante su coagulación.

Conclusión

Los parámetros óptimos de trabajo obtenidos: tiempo de contacto de 24hs, concentración de mineral 1000mg/l, pH y fuerza iónica sin ajuste, resultan operativamente sencillos para la aplicación industrial. La no desorción del fungicida aún variando condiciones de pH, pone de manifiesto la fuerte unión adsorbato-adsorbente que se genera. La cantidad de Na^+ removido al adsorberse el tiabendazol, la coincidencia de la banda de absorción IR del grupo =NH en tiabendazol protonado y en el sedimento (montmorillonita adsorbida), la predominancia del N protonado en sedimentos adsorbidos a pH ácido y la comparación de las isothermas de adsorción con las de los colorantes cationicos, indican el mismo mecanismo de adsorción involucrado de tipo intercambio catiónico entre el fungicida y la montmorillonita.

Conclusión

Estos estudios han permitido alcanzar el objetivo planteado, no solo de interés para los industriales cuyos efluentes superan la concentración de tiabendazol permitida, como también para la comunidad interesada en preservar los cursos de agua potable.

La optimización del material adsorbente y condiciones de adsorción permiten proponer la eliminación total del fungicida tiabendazol presente en los efluentes industriales utilizando minerales arcillosos de la Norpatagonia Argentina. Lográndose retener el 100% de la concentración del fungicida con una técnica simple y de bajo costo. La no desorción de tiabendazol, suma un logro adicional a lo planteado inicialmente, que permite la disposición final de dichos sedimentos adsorbidos sin riesgo para el medioambiente.

.

Referencias

- Alther, G.* Thermal stability of some industrial bentonites. *Appl. Clay Sci.*, 5 , 469-488, (1991).
- Ammann, L.* Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals. Tesis doctoral. Universidad de Kiel,(2003).
- Avena, M., Valenti, L. , Pfaffen, V., and De Pauli, C.* Methylene blue dimerization does not interfere in surface-area measurements of kaolinite and soils. *Clay and Clay Min* 49, 168-173, (2001).
- Bérend, I., Cases J., Francois M., and Uriot J.* Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonites. *Clay and Clay Min.* 43, 324-336, (1995).
- Bojemueller, E., Nennemann, A., and Lagaly, G.* Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. *Appl. Clay Sci.* 18, 277-284,(2001a).
- Branson, K.* Water sorption on Ca-saturated clay. *Clays and Clay Min.*18, 277-287,(1983).
- Brigatti M., Lugli C., Montorsi S., Poppi L.* Clays and Clay Min.47, 664-671 Effects of Exchange cations and layer charge location on cysteine retention by smectites, (1999).
- Borchardt, G.* Montmorillonites and other smectite, chapter 7 in *Minerals in soil environments*. Soil Sci. Soc. Amer., (1977).
- Bussetti, S. y Ferreiro, E.* Adsorción de poli(alcohol vinílico) por montmorillonita. XIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Bahía Blanca, I, B30, (2003).
- CASAFE*, Cámara de sanidad agropecuaria y fertilizantes. Uso seguro de productos fitosanitarios y disposición final de envases vacíos, 27-29, (2000).
- Castillo, L., Ruepert, C. and Solis, E.,.* Pesticide Residues in the aquatic environmental, *Environ. Toxicology and Chem.* 19 (8), 1942-1950 (2000).
- Castillo, G., Díaz-Baez, M. C., Pica-Granados, Ronco, A. y Sánchez-Bain, A.* Red Watertox: Diagnóstico de Toxicidad de Aguas en Latinoamérica. 4ta Reunión Anual Setac Latinoamericana, Society of environmental toxicology and chemistry, Buenos Aires, Argentina. TA 36 ,(2001).

- Copia, P., Magnoli, C., Dalcerro, A., y Chiacchiera, S.* Adsorción de triptofano sobre bentonita. XIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Bahía Blanca, I, B46, (2003).
- Cravero, M.F.* Mineralogía y génesis del yacimiento de bentonita "Don Hugo" y su vinculación con los yacimientos del lago Pellegrini. Revista Asociación Argentina de Minería, Petrología y Sedimentología, 17:1-6, (1987).
- Chattopadhyay, S and Traina, S.* Spectroscopic Study on sorption of nitrogen heterocyclic compounds on phyllosilicates. Langmuir, 15, 1634-1639, (1999).
- Delgado, A. Gonzales-Caballero F., Bruque J.M.* On the zeta potential and surface charge density of montmorillonites. J. Coll. Interf. Sci. 113, 203-211 (1986).
- Dixon, J. and Weed, S.* Minerals in soil environments. Soil Sci. Soc. Amer., chapter 9, (1977).
- Drits and Manceau.* A model for the mechanism of Fe⁺³ to Fe⁺² reduction in dioctahedral smectites. Clays and Clay Min. 48. 185-195, (2000).
- Frenkel, M.* Surface acidity of Montmorillonite. Clays and Clay Min. 22, 435-41, (1974).
- Fu, M., Zhang S., Low P. et al.* Changes in the properties of a montmorillonite-water system during the adsorption and desorption of water: hysteresis. Clay and Clay Min. 38, 485-492, (1990).
- Fusi, P., Franci, M. And Ristori, G.* Interactions of Isoxaben with montmorillonite. Applied clay science, 4, 235-245, (1989).
- García, P., Baschini, M., Schettino, M., y Torres Sánchez, R.* Adsorción de plomo en montmorillonita y su complejo con ácido húmico. XIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Bahía Blanca, I, B88, (2003).
- Giles CH, Mac Ewan TH, Nakhwa SN, Smith D.* Studies in Adsorption. Part 11. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Journal of the Chemical Society 3973-3993, (1960).
- Goldstein J. and Muldoon J.* In electron and ion probe microanalysis. Plenum Press,(1977).
- Goodman, B.* On the use of Mossbauer spectroscopy for determining the distribution of iron in aluminosilicate minerals. Clay Min. 22, 363-366, (1987)
- Greene-Kelly, R.* Irreversible dehydration in montmorillonite. Part II: Clay Mineral Bulletin 2, 52-56, (1953)

- Gregg, S. and Sing, S. The adsorption of Gases on Porous Solids. Surface and Colloid Sci. vol.9, J. Wiley & Sons ,(1976).
- Hagymassy, J. et al. Pore structure analysis by water vapor adsorption. I. t- curves for water vapor. J. Coll. Interf. Sci. 29, 485-491, (1969).
- Handbook of chemistry and Physics. CRC Press 57th edition, (1976-1977).
- Haderlein, S., Weissmahr, K. and Schwarzerbach, R. Specific adsorption of nitroaromatic explosive and pesticides to clay minerals. Env. Sci. Tech. 30, 612-22, (1996).
- Heilman, M.D., Carter D.L., Gonzales C.L. The Ethylene glycol monethyl ether (EGME) technique for determining soil - surface area. , Soil Sci.. 100: 409-413, (1965).
- Hermanns, L., Fillmann, G., Fileman, T. and Readman, J. Accumulation pattern of organochlorines in *Arctocephalus australis* found stranded along coastal Rio Grande do Sul, southern Brazil. 4ta Reunión Anual Setac Latinoamericana, Society of environmental toxicology and chemistry, Buenos Aires, Argentina. SQ 4 ,(2001).
- Impiccini, A. Los depósitos bentoníticos Cretácicos del Dpto. Añelo, prov. del Neuquén. Geología, mineralogía y aspectos tecnológicos. XII Congreso Geológico Argentino. V: 255-261, (1993).
- Impiccini, A. Mineralogía de la fracción no arcillosa de las bentonitas del Cretácico superior de la región Norpatagonia. Tesis doctoral U.N. de La Plata. Inédito (1995).
- Iñiguez Rodríguez, A.M.. Estudio Geológico Económico de los yacimientos de bentonitas del lago Pellegrini, Río Negro. Dir. Gral. Min. Río negro. Inédito (1972).
- Jackson, M. L. Análisis químico de suelos, Omega, 3ra. ed., Barcelona (1976).
- Jackson, M. L., Soil Chemical Analysis, Advanced Course (1956).
- Jasmund, K. and Lagaly, G. Tonminerale und Tone-struktur Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt. Sreinkopff Verlag Darmstadt (1993)
- Jaynes, W. and Vance, G. Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene compounds by hectorite clays exchanged with aromatic organic cations. Clay and Clay Minerals 47, 358-365, (1999).
- Jergentz, S., Mugni, H., Schulz, R., Bonetto, C. Pesticide contamination and aquatic macroinvertebrates in rural basins (Buenos Aires, Argentina). 4ta Reunión Anual Setac Latinoamericana, Society of environmental toxicology and chemistry, Buenos Aires, Argentina. SQ 8 (2001).
- Johnston, C. Sorption of organic compound on clay minerals. Organic pollutants in the environment, Boulder, CO: the clay mineral society, chapter1, (1996).

- Johnston C.T.; Tombacz, E. In Soil Mineralogy with Environm. Applications, Chap.2. pp 42. Soil Sci. Soc. Of Amer. Madison (2002).*
- Kahr, G. Water vapor adsorption on clays to deduce the surface area. Proc. 7th euroclay Conference. Dresden, 573-575, (1991).*
- Kellomaki, A., Nieminen P. and Ritamaki L. Sorption of ethylene glycol monoethyl ether (EGME) on homoionic montmorillonites. Clay Min., 22, 297-303 ,(1987).*
- Kloprogge, J. , Komarneni, S. And Amonette, J. Synthesis of Smectite Clay Minerals: A Critical Review. Clays and Clay Min., 47, 529-554, (1999).*
- Kraehbuehl, F., Stockly, H. And Brunner, F. Study of the Water - Bentonite System by Vapour Adsorption, Immersion Calorimetry and X - Ray Techniques: I: Micropore Volumes and Internal Surface Areas, Following Dubinin's Theory. Clay Min., 22, 1-9, (1987).*
- Lagaly, G. Surface and Interlayer reactions: bentonites as adsorbents. Clays controlling the environment, 10 th International Clays Conference, 137-144, (1993).*
- Lagaly, G. Bentonites: adsorbents of toxic substances. Progress in Colloid and Polymer Sci. 95, 61-72, (1994 a).*
- Lagaly, G and Ziesmer S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonites dispersions. Advances in Colloid and Interf. Sci. 95, 61-72 ,(2002).*
- Laird, D., Yen P. Sorption of atrazine on soil clay compounds. Env. Sci. Tech., 28, 1054-61 ,(1994).*
- Laird, D., Barriuso, E., Doudy, R. and Koskinen, W. Atrazine desorption from smectite. J.Soil. Sci. Soc. Amer., 58, 1632-38 ,(1994).*
- Laird, D., Barriuso, E., Doudy, R. and Koskinen, W. Adsorption of atrazine on smectites. Soil. Sci. Soc. Amer., 56, 62-67, (1992).*
- Loewy, M., Kirs, V., Carvajal, G. Groundwater contamination by azinphos methyl in the Northern Patagonic Region (Argentina). The Science Total Environ. 225, 211-18, (1999).*
- Loewy, M., Carvajal, G. y Pechen, A. Residuos de plaguicidas en efluentes de industrias agroalimentarias y aguas superficiales. Proceeding. Toxicología y Química ambiental, contribución para un desarrollo sustentable pp. 193-195, (ed. Herkovitz), Buenos Aires, (2003).*

- Lombardi, B., Baschini, M., y Torres Sánchez, R.* Parameters optimisation and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide on Argentine North Patagonia's montmorillonite. *Appl. Clay Sci.*, 24, 43-50, (2003a).
- Lombardi, B., Eloy, P., Genet, M. y Torres Sánchez, R.* Determinación de la unión adsorbato-adsorbente por protonación en fungicidas-montmorillonita. XIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, I, C 16, (2003b).
- Lombardi, B., Baschini, M., y Torres Sánchez, R.* Bentonite deposits of Northern Patagonia. *Appl. Clay Sci.*, 845,1-4 ,(2003c).
- Lombardi, B., Baschini, M. y Torres Sánchez, R.* Retención del fungicida tiabendazol en montmorillonitas de la Norpatagonia Argentina. *Proceeding. Toxicología y Química ambiental, contribución para un desarrollo sustentable* pp. 101-103, (ed. Herkovitz), Buenos Aires. (2003d)
- Lombardi, B., Baschini, M. y Torres Sánchez, R.* Characterization of montmorillonite from North Patagonia deposits (Argentina): physicochemical and structural parameters correlation". *J. Arg. Chemical Soc.*,90, 87-99, (2002a).
- Lombardi, B., Dapino M., Montardit P. y Torres Sánchez, R.* Aproximación al valor de superficie específica por un método manual y simple. *Revista Información Tecnológica.* 13, 9-15, (2002b).
- Mackenzie R.* Differential thermal analysis. *Academic Press*, 504-535, (1970).
- Margulies, L., Rozen H. And Nir S*Model for competitive adsorption of organic cations on clays. *Clays and Clay Min.* 36 270-276 ,(1988).
- Mermut.* Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals, Boulder, CO: the clay mineral society, 1-134, (1994).
- Montgomer,y D.* Diseño y análisis de experimentos. Iberoamericana (1991).
- Moore, R.* X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford Univ. Press. New York Press, (1989).
- Natale, O., Gomez, C., Pechen A., and Soria. C.* Waterborne pesticides in the negro river basin (Argentina). *Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment.* Elsevier Science, (1988).
- Nennemann, A., Kulbach, S, Lagaly, G.* Entrapping pesticides by coagulation smectites. *Appl. Clay Sci.* 18, 265-275, (2001a).
- Nennemann, A., Kulbach, S, Lagaly, G.* Stabilization of herbicides in clay mineral aggregates. *Appl. Miner.*, 2, 867-870, (2000).
- Newman, A.* Chemistry of Clays and Clay Minerals. Mineralogical Society, .(ed. A. Newman) (1987).
- Newman, A.* The specific surface of soils determined by water sorption. *J. Soil Sci.* 34, 23-32, (1983).

- Nguyen, C.* A New Methods for the Characterization of Porous Materials. *Langmuir*, 15, 3608 - 3615, (1999).
- Normas API*, American petroleum Institute, Oil-well drilling fluid materials, Washington DC, (1981).
- Ovadyuahu, D., Schovel, S., Lapidés, I and Yariv, S.* Thermo IR spectroscopy study of the mechanochemical adsorption of 3-5 dichlorophenol by TOT swelling clay minerals. *Thermochim. Acta* 282/3, pp.369-83, (1996)
- Penner, D. and Lagaly, G.* Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions. *Clay and Clay Min.* 48, 246-255 ,(2000).
- Polubesova, T., Rytwo, G, Nir, S., Serban, C. and Margulies, L.* Adsorption of benzyltrimethylamonium and benzyltriethylamonium on montmorillonite. *Clay and Clay Min.* 45, 834-841,(1997).
- Popiel, W. J.* Introduction to Colloid Science. Exposition Press (1978).
- Pozo, K., Corsolini, S., Mariottini, M., Urrutia, R., Barra, R., Ademollo, N., Focardi, S., Parra, O.* Organochlorines in organisms of the Laja River Basin, Central Chile. 4ta Reunión Anual Setac Latinoamericana, Soc. of environmental toxicology and chemistry, Buenos Aires, Argentina. SQ 9 (2001).
- Prost, R. Koutit T., Benchara A., Huard E.* State and Location of Water Adsorbed on Clay Minerals: Consequences of the hidration and Swelling-Shrinkage Phenomena. *Clay and Clay Min.* 46, 117-131, (1998).
- Rythmo, G., Margulies, L.* Adsorption and interaction of diquat and paraquat with montmorillonite. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 60, 601-10, (1996).
- Rythmo, G., Nir, S. and Margulies, L.* Interactions of monovalent organic cations with montmorillonite. *Soil science soc. am. J.* 59, 554-564 ,(1995).
- Rythmo, G., Nir, S. and Margulies, L.* Competitive adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *Clay Min.* 28, 139-143, (1993).
- Rythmo, G., Serban, C., Nir, S. and Margulies, L.* Use of methylene blue and crystal violet for determination of exchangeable cations in montmorillonite: *Clay and Clay Min.* 39, 551-555, (1991).
- Ross, S.* Colloidal Systems and Interfaces. John Wiley & Sons (1988).
- Roberts-Hutson.* Metabolic pathway of agrochemicals. The royal society of chemistry,(1998).

- Rutherford, D.W. Chiou C., Eberl D.* Effects of exchanged Cation on the Microporosity of Montmorillonite. *Clay and Clay Min.* 45, 534-543, (1997).
- Sawhney, B.L.* Sorption and desorption of organic contaminants by clays and soils. In: CMS workshop lectures, Vol. 8, Organic pollutants in the environment. Hrsg.: Sawhney BL, The Clay Minerals Society. Boulder. 45-68, (1997).
- Shaw, D. J.* Introducción a la Química de Superficies y Coloides. Ed Alhambra, 2^{da} edición (1977).
- Seah, M.* Data compilation their use to improve measurements certainty in surface and by AES and XPS. *Surface and interface anal*, 9, 85-88, (1988).
- Silver, Sweeney, M., Morrison, W.* A mossbauer spectroscopic study of some clay minerals. *Termochimia acta* 35, 153-167, (1980).
- Sigúin, D. Ferreira S., Froufe L., Garcia F.* Smectites: Relationship between isomorphous substitution and the thermal degradation of bentonites. *J. Amer. Ceram.Soc.* 78, 2215-19, (1995).
- Sigúin, D Ferreira S., Froufe L., Garcia F.* Smectites: The relationship between their properties and isomorphous substitution. *J. Mater. Sci.* 29, 4379-4384, (1994).
- Smith, S. C., Ainsworth, C, Traina, S. and Hicks, R.* Effect of sorption on the biodegradation of quinoline. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 56,737-746, (1992).
- Sparks, D., Environmental soil chemistry. Academic Press, (1995).*
- Sparks, D., Methods of soil analysis. Part 3, Chemical methods, CRC press, (1996).*
- Sposito, G.* Surface chemistry of soils. Oxford University Press, (1984).
- Starkey, H, Blackmon, P., Hauff, P.* The routine Mineralogical Analysis of Clay Bearing Samples. US Geological Survey Bull. (1984).
- Swoboda, A. and Kunze, G.* Reactivity of montmorillonite surfaces with weak organic bases. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 32, 806-811, (1968).
- Teunissen-Ordelman, H. G., Scharap S. M.* Aquatic outlook. An analysis of issues pertaining to aquatic environments. Pesticides. Riza Policy 97.038. Ministry of transport, Lelystad, The Netherlands. (1997).
- Torres Sanchez, R. M., Volzone, Curt E.* PZC Determination on monoionic montmorillonites by transport number method. *Z. Pfl. und Bodenk.* 155, 77-79, (1992).
- Torres Sanchez, R.M.* Mechanochemical effects on physicochemical parameters on homoionic smectite. *J. Coll. and Surf.* 127, 134-140, (1997).

- Trillo, J. M., Poyato J., Tobias M., Castro M.* Sorption of water vapour by m-montmorillonite (m= Na, Li, La). *Clay Min.*, 25, 485-498., (1990).
- Tschapek, M. Torres Sanchez, R. M Wasowski C.* Handy methods for determining the IEP of soils. *Z. Pfl. und Bodenkunde*, 152, 73-76, (1989).
- Vallés, J.M.*, Los yacimientos de bentonita del Cretácico Superior de la región Norpatagonia. Congreso de Geología Económica, Olavarria (1988).
- Vallés, J.M.* Geological and genetical features of the upper cretaceous bentonite deposit the Northpatagonia, Argentine. *Contribución al P.I.C.G.-24. Cretácico de América Latina*, Buenos Aires: 79-98, (1989).
- Vallés, J.M.* Resultados de los ensayos experimentales efectuados sobre bentonitas de la cuenca sedimentaria Neuquina. IV Congreso Nacional y I Latinoamericano de Geología Económica (1992).
- Vallés, J.M. y Giaveno. M.A.* Efectos térmicos sobre bentonitas de la cuenca Neuquina. XII Congreso Geológico Argentino. V: 262-271, (1993).
- Vallés, J.M. e Impiccini, A.* Bentonitas de la Cuenca Neuquina, Río Negro, Neuquén y La Pampa. Recursos Minerales de la República Argentina, Inst.de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, Anales 35 pp.1113-1125 y 1385-1390, (1999).
- Van Olphen, H.* An Introduction to Clay Colloid Chemistry. 2nd Ed, Wiley Interscience (1977).
- Vanderberghe, R.E.* Mossbauer spectroscopy and applications in geology pp 6-16 Faculteit der Wetenschappen Gent. 1991
- Whitten, K.* Química General. Mc Graw Hill (1992).
- Worrall, F., Parker A., Rae J. and Johnson A.* Equilibrium adsorption of isoproturon on soil and pure clays. *Europ. j. Soil Sci.* 47, pp.265-272, (1996).
- Yariv, S.* Thermo IR spectroscopy anal. of the interaction between organic pollutants and clay Min. *Thermochim. Acta*, 274, 1-35, (1996).
- Yariv, S. And Nasser A.* Metachromasy in clay Minerals. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86,1593-1598, (1990).
- Yu, C., Newton, Q., Norman, M., Triller, D., Shafen, L., And Teppen, B.* Molecular dynamics simulation of the adsorption methylene blue on clay mineral surfaces. *Clay and clay min.* 48,665-6812,(2000).

ANEXO

1. Análisis estadístico de correlación y regresión

Análisis de correlación de las variables: grado de sustitución tetraédrica (o), grado de sustitución octaédrica por hierro, por magnesio y suma de ambas (t, u, a) y grado de sustitución isomórfica total (g) con CIC, Se, Sg, Sav, y pH para la fracción menor de 2 μ m. Los datos se presenta en la tabla 1:

Tabla 1: Valores de las variables a tratar estadísticamente

muestra	o	t	u	a	g	cic	se	sg	sav	ph
1	2.5	10.5	19.0	29.5	32.0	102	747	710	202	6.7
2	2.25	11.5	16.5	28.0	30.25	79	711	819	206	5.2
3	3.5	14.5	13.0	27.5	31.0	100	796	710	254	6.7
4	2.5	11.5	19.0	30.5	33.0	96	779	834	229	6.7
5	2.25	10.0	18.0	28.0	30.25	96	752	709	182	6.4
6	3.0	14.0	14.0	28.0	31.0	103	805	855	225	6.7
7	0.225	18.5	10.0	28.5	28.7	90	655	822	191	7.4
8	2.25	11.5	19.0	30.5	32.75	105	741	710	234	7.2
9	2.0	9.0	20.5	29.5	31.5	101	763	797	220	6.9
10	3.5	14.0	14.0	28.0	31.5	105	768	794	258	6.9
11	3.24	13.5	14.5	28.0	31.25	105	774	724	234	7.1
12	2.25	11.5	17.0	28.5	30.75	99	758	837	190	8.1
13	0.5	16.0	15.0	31.0	31.5	86	615	734	162	7.7

Se presenta a continuación la salida que se obtiene del tratamiento de los datos con el software S.A.S.

CORRELATION ANALYSIS

10 'VAR' Variables: O T U A G CIC SE SG SAV PH

Simple Statistics

Variable	N	Mean	Std Dev	Sum
O	13	2.30500	0.99912	29.96500
T	13	12.76923	2.63483	166.00000
U	13	16.11538	3.00800	209.50000
A	13	28.88462	1.17533	375.50000
G	13	31.19038	1.10931	405.47500
CIC	13	98.61538	5.97967	1282
SE	13	743.38462	54.32240	9664
SG	13	773.46154	57.73303	10055
SAV	13	214.38462	28.51473	2787
PH	13	6.90000	0.69282	89.70000

Simple Statistics

Variable	Minimum	Maximum
O	0.22500	3.50000
T	9.00000	18.50000
U	10.00000	20.50000
A	27.50000	31.00000
G	28.72500	33.00000
CIC	86.00000	105.00000
SE	615.00000	805.00000
SG	709.00000	855.00000
SAV	162.00000	258.00000
PH	5.20000	8.10000

Se presenta a continuación la matriz de correlación:

De la matriz de correlación se analizan los coeficientes de correlación lineal de cada variable con el resto de ellas. Este puede tomar valores entre -1 y 1, la cercanía a 1 indica una mayor correlación lineal con un nivel de significación del 5% para la prueba F.

Pearson Correlation Coefficients / Prob > |R| under Ho: Rho=0 / N = 13

	O	T	U	A	G
O	1.00000 0.0	-0.37520 0.2065	0.13746 0.6543	-0.48930 0.0897	0.38295 0.1965
T	-0.37520 0.2065	1.00000 0.0	-0.92164 0.0001	-0.11695 0.7036	-0.46163 0.1123
U	0.13746 0.6543	-0.92164 0.0001	1.00000 0.0	0.49318 0.0868	0.64594 0.0171
A	-0.48930 0.0897	-0.11695 0.7036	0.49318 0.0868	1.00000 0.0	0.61826 0.0243
G	0.38295 0.1965	-0.46163 0.1123	0.64594 0.0171	0.61826 0.0243	1.00000 0.0
CIC	0.81514 0.0007	-0.41602 0.1574	0.25054 0.4090	-0.29141 0.3340	0.42622 0.1464
SE	0.89301 0.0001	-0.48170 0.0956	0.25343 0.4035	-0.43127 0.1412	0.34779 0.2442

Anexo

SG	-0.11170	0.12566	-0.15701	-0.12012	-0.22851
	0.7164	0.6825	0.6085	0.6959	0.4527
SAV	0.78859	-0.06527	-0.06468	-0.31186	0.38035
	0.0014	0.8322	0.8337	0.2996	0.1998
PH	-0.32679	0.33553	-0.16195	0.33772	0.06370
	0.2758	0.2624	0.5971	0.2591	0.8362
	CIC	SE	SG	SAV	PH
O	0.81514	0.89301	-0.11170	0.78859	-0.32679
	0.0007	0.0001	0.7164	0.0014	0.2758
T	-0.41602	-0.48170	0.12566	-0.06527	0.33553
	0.1574	0.0956	0.6825	0.8322	0.2624
U	0.25054	0.25343	-0.15701	-0.06468	-0.16195
	0.4090	0.4035	0.6085	0.8337	0.5971
A	-0.29141	-0.43127	-0.12012	-0.31186	0.33772
	0.3340	0.1412	0.6959	0.2996	0.2591
G	0.42622	0.34779	-0.22851	0.38035	0.06370
	0.1464	0.2442	0.4527	0.1998	0.8362
CIC	1.00000	0.81066	-0.13872	0.75261	-0.05833
	0.0	0.0008	0.6513	0.0030	0.8499

SE	0.81066	1.00000	0.07681	0.71983	-0.23006
	0.0008	0.0	0.8030	0.0055	0.4496
SG	-0.13872	0.07681	1.00000	-0.00386	-0.01708
	0.6513	0.8030	0.0	0.9900	0.9558
SAV	0.75261	0.71983	-0.00386	1.00000	-0.22399
	0.0030	0.0055	0.9900	0.0	0.4619
PH	-0.05833	-0.23006	-0.01708	-0.22399	1.00000
	0.8499	0.4496	0.9558	0.4619	0.0

Para la determinación de la o las variables que ingresarán al modelo que mejor explique el comportamiento de los datos, se utiliza el método de selección de variables "Paso a paso" con un nivel de significación del 5% para la entrada y salida de las variables del modelo.

- Se busca un modelo de regresión lineal para CIC y el resto de las variables:

Stepwise Procedure for Dependent Variable CIC

Statistics for Entry: Step 1

DF = 1,11

Variable	Model			
	Tolerance	R**2	F	Prob>F
O	1.000000	0.6645	21.7829	0.0007
T	1.000000	0.1731	2.3022	0.1574
U	1.000000	0.0628	0.7367	0.4090
A	1.000000	0.0849	1.0208	0.3340
G	1.000000	0.1817	2.4419	0.1464
SE	1.000000	0.6572	21.0860	0.0008
SG	1.000000	0.0192	0.2158	0.6513
SAV	1.000000	0.5664	14.3705	0.0030
PH	1.000000	0.0034	0.0376	0.8499

Step 1 Variable O Entered R-square = 0.66445920 C(p) = -0.68259858

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	1	285.10410806	285.10410806	21.78	0.0007
Error	11	143.97281502	13.08843773		
Total	12	429.07692308			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type II Sum of Squares	F	Prob>F
INTERCEP	87.37026194	2.60996999	14667.09345633	1120.61	0.0001
O	4.87857817	1.04528673	285.10410806	21.78	0.0007

Bounds on condition number: 1, 1

Statistics for Entry: Step 2

DF = 1,10

Model

Variable	Tolerance	R**2	F	Prob>F
T	0.859227	0.6786	0.4395	0.5223
U	0.981104	0.6840	0.6186	0.4498
A	0.760587	0.6796	0.4737	0.5069
G	0.853350	0.6797	0.4760	0.5059
SE	0.202529	0.6983	1.1199	0.3148
SG	0.987524	0.6668	0.0691	0.7980
SAV	0.378125	0.6963	1.0500	0.3297
PH	0.893208	0.7129	1.6880	0.2230

All variables in the model are significant at the 0.0500 level.

No other variable met the 0.0500 significance level for entry into the model.

Summary of Stepwise Procedure for Dependent Variable CIC

Step	Variable Entered	Number Removed	Partial In	Model R**2	R**2	C(p)	F	Prob>F
1	O	1	0.6645	0.6645	-0.6826	21.7829	0.0007	

- Se busca un modelo de regresión lineal para S. Egme y el resto de las variables:

Stepwise Procedure for Dependent Variable SE

Statistics for Entry: Step 1

DF = 1,11

Model				
Variable	Tolerance	R**2	F	Prob>F
O	1.000000	0.7975	43.3133	0.0001
T	1.000000	0.2320	3.3235	0.0956
U	1.000000	0.0642	0.7550	0.4035
A	1.000000	0.1860	2.5134	0.1412
G	1.000000	0.1210	1.5136	0.2442
SG	1.000000	0.0059	0.0653	0.8030
SAV	1.000000	0.5182	11.8288	0.0055
PH	1.000000	0.0529	0.6147	0.4496
CIC	1.000000	0.6572	21.0860	0.0008

Step 1 Variable O Entered R-square = 0.79747141 C(p) = 0.45536338

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	1	28239.32149237	28239.32149237	43.31	0.0001
Error	11	7171.75543070	651.97776643		
Total	12	35411.07692308			

Variable	Parameter	Standard	Type II	F	Prob>F
	Estimate	Error	Sum of Squares		
INTERCEP	631.46928301	18.42077937	766163.12037657	1175.14	0.0001
O	48.55328953	7.37747800	28239.32149237	43.31	0.0001

Bounds on condition number: 1, 1

Statistics for Entry: Step 2

DF = 1,10

Variable	Model			
	Tolerance	R**2	F	Prob>F
T	0.859227	0.8225	1.4100	0.2625
U	0.981104	0.8149	0.9401	0.3551
A	0.760587	0.7975	0.0021	0.9644
G	0.853350	0.7975	0.0020	0.9656
SG	0.987524	0.8290	1.8464	0.2041
SAV	0.378125	0.7981	0.0319	0.8618
PH	0.893208	0.8017	0.2155	0.6524
CIC	0.335541	0.8179	1.1199	0.3148

All variables in the model are significant at the 0.0500 level.

No other variable met the 0.0500 significance level for entry into the model.

Summary of Stepwise Procedure for Dependent Variable SE

Step	Variable Entered	Number Removed	Model				
			Partial In	R**2	R**2	C(p)	F Prob>F
1	O	1	0.7975	0.7975	0.4554	43.3133	0.0001

- Se busca un modelo de regresión lineal para S. Agua vapor y el resto de las variables:

Stepwise Procedure for Dependent Variable SAV

Statistics for Entry: Step 1

DF = 1,11

Model				
Variable	Tolerance	R**2	F	Prob>F
O	1.000000	0.6219	18.0909	0.0014
T	1.000000	0.0043	0.0471	0.8322
U	1.000000	0.0042	0.0462	0.8337
A	1.000000	0.0973	1.1851	0.2996
G	1.000000	0.1447	1.8605	0.1998
SE	1.000000	0.5182	11.8288	0.0055
SG	1.000000	0.0000	0.0002	0.9900
PH	1.000000	0.0502	0.5810	0.4619
CIC	1.000000	0.5664	14.3705	0.0030

Step 1 Variable O Entered R-square = 0.62187501 C(p) = 1.97643782

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Prob>F
Regression	1	6067.68234145	6067.68234145	18.09	0.0014
Error	11	3689.39458163	335.39950742		
Total	12	9757.07692308			

Variable	Parameter	Standard	Type II	F	Prob>F
	Estimate	Error	Sum of Squares		
INTERCEP	162.50773186	13.21212939	50741.67992186	151.29	0.0001
O	22.50624014	5.29142617	6067.68234145	18.09	0.0014

Bounds on condition number: 1, 1

Statistics for Entry: Step 2

DF = 1,10

Model				
Variable	Tolerance	R**2	F	Prob>F
T	0.859227	0.6838	1.9572	0.1921
U	0.981104	0.6524	0.8785	0.3707
A	0.760587	0.6291	0.1941	0.6689
G	0.853350	0.6291	0.1940	0.6690
SE	0.202529	0.6231	0.0319	0.8618
SG	0.987524	0.6291	0.1936	0.6693
PH	0.893208	0.6231	0.0338	0.8579
CIC	0.335541	0.6578	1.0500	0.3297

All variables in the model are significant at the 0.0500 level.

No other variable met the 0.0500 significance level for entry into the model.

Summary of Stepwise Procedure for Dependent Variable SAV

Step	Variable		Partial In	Model			
	Entered	Removed		R**2	R**2	C(p)	F Prob>F
1	O	1	0.6219	0.6219	1.9764	18.0909	0.0014

El rango de valores de sustitución isomórfica tetraédrica entre 1 y 1,5 no logró cubrirse con las muestras en estudio, si bien cada una de las 13 muestras se extraen a campo al azar de los diferentes yacimientos de las provincias que conforman la Norpatagonia.

A partir de este análisis se obtuvieron tres posibles modelos de regresión lineal simple entre S.egme, S.agua vapor, CIC y el porcentaje de sustitución tetraédrica para la fracción menor de 2μ

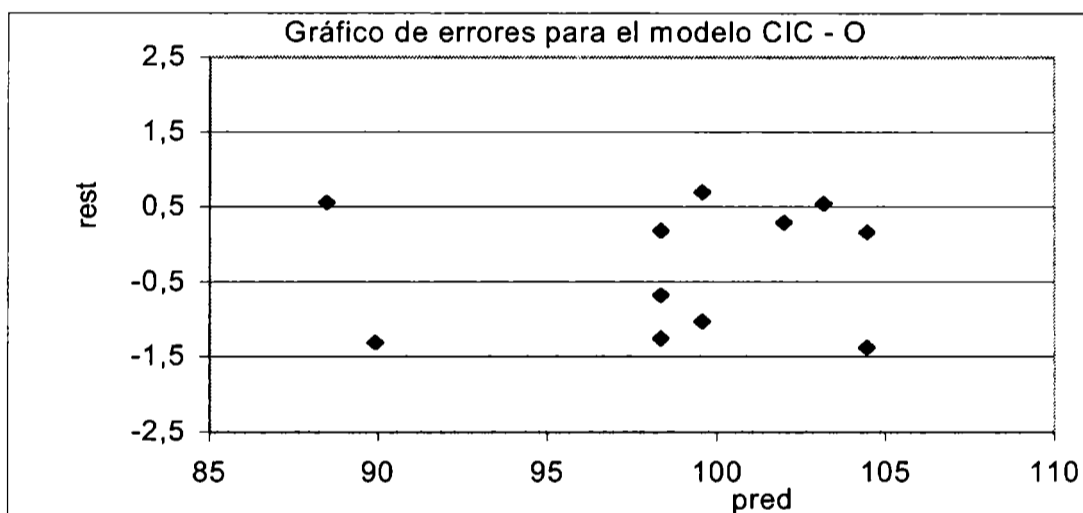
(montmorillonita). Los gráficos con los modelos matemáticos de regresión obtenidos se presentan en el capítulo 4.

La sustitución octaédrica y la total no presentaron correlación con los parámetros S y CIC.

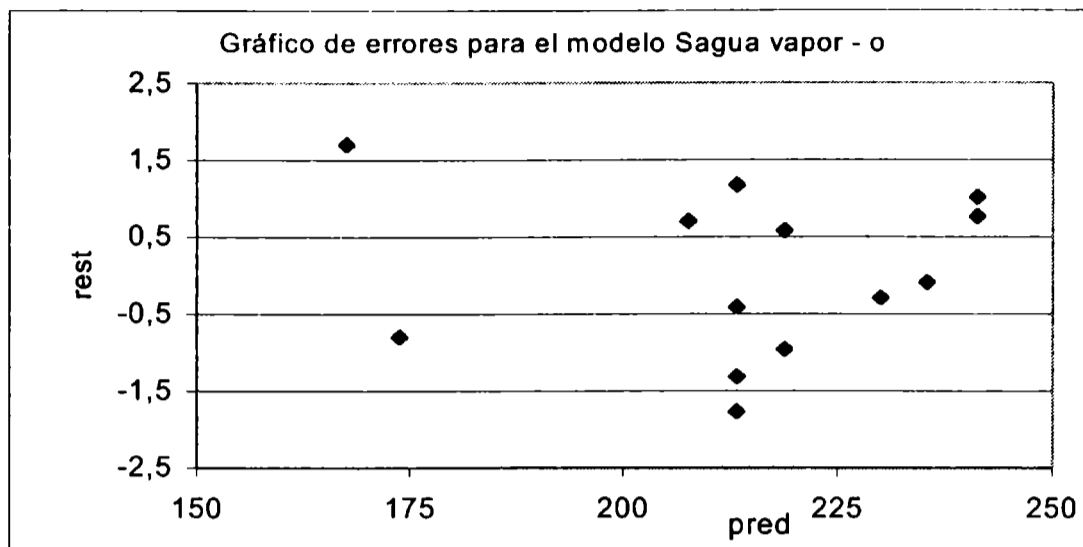
El pH tampoco presentó correlación con las sustituciones isomórficas.

Se presentan a continuación los gráficos de errores (gráfico de los residuales studentizados versus el valor predicho), para corroborar, que los modelos planteados son los correctos por ajustarse a los datos:

Análisis de errores para el modelo nº1:



Análisis de errores para el modelo n°2:



Análisis de errores para el modelo n°3:

