



Retención de Zn, Cd y Pb por sólidos arcillosos

Tesis de Doctorado

Mónica Luciana Rueda

Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la

Universidad Nacional de la Plata

Como requisito para la obtención del grado académico de

DOCTOR EN INGENIERIA

Dirección de tesis:

Dra. Cristina Volzone

Jurado de tesis:

Dra. Alejandra Giaveno

Dr. Ricardo Etcheverry

Dra. Mónica Farfán Torres

Fecha de defensa oral y pública: 21 de Agosto de 2015



Retención de Zn, Cd y Pb por sólidos arcillosos

Tesis doctoral presentada por:

Mónica Luciana Rueda

ante la

Facultad de Ingeniería de la
Universidad Nacional de la Plata
para acceder al grado académico de

DOCTOR EN INGENIERIA

Dirección de tesis:

Dra. Cristina Volzone

La Plata, Agosto 2015

*A mis padres, quienes siempre me permitieron elegir libremente
en todos los órdenes de mi vida.*

A mis hermanos, quienes me acompañan en todo momento.

A mi hijo, Benjamín.

Agradecimientos

El crecimiento personal no se logra solo con esfuerzo individual, resulta esencial tanto el apoyo institucional como la cooperación de distintas personas y en ambos aspectos me considero afortunada ya que pertenezco a una institución que a través de distintos programas y proyectos promueve la capacitación continua de sus integrantes y formé parte de un grupo de trabajo liderado por personas entusiastas, con voluntad de enseñar e interesadas en el desarrollo profesional de sus miembros al plantear distintos desafíos, entre ellos finalizar una carrera de postgrado. Además, nada hubiese sido posible sin la motivación y ánimo de mi familia, amigos y compañeros de trabajo que estuvieron conmigo en cada paso.

Utilizaré este apartado para expresar mi más sincero agradecimiento a las instituciones que posibilitaron mi formación y a cada una de las personas que en distintas formas fueron partícipes del complejo trabajo que implica concluir una tesis doctoral, su colaboración fue muy importante para lograr esta meta personal que de alguna manera hicieron suya.

Mi agradecimiento al **DEPARTAMENTO DE MECANICA** de la **FACULTAD DE INGENIERIA, UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA** por aceptarme en la carrera de postgrado que finaliza con la presentación de esta tesis.

Agradezco a la **UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COMAHUE** por promover y facilitar una capacitación constante y especialmente a la **FACULTAD DE INGENIERIA** por incluirme en el Proyecto de Formación de Doctorados en Áreas Tecnológicas Prioritarias (PFDT), Programa de Recursos Humanos (PRH).



Asimismo, deseo agradecer al **ASENTAMIENTO UNIVERSITARIO ZAPALA** por la oportunidad de formarme académicamente y por la posibilidad permanente de afianzar, profundizar y adquirir nuevos conocimientos proporcionando los medios para acceder a diferentes cursos afines a la disciplina. También, agradezco por permitirme disponer de un espacio físico para la realización de gran parte de las experiencias exhibidas en la presente tesis.

Agradezco al **CENTRO DE TECNOLOGIA DE RECURSOS MINERALES Y CERAMICA (CETMIC)** por brindarme un espacio de trabajo y facilitar los equipos disponibles para llevar a cabo la caracterización de los sólidos empleados en este estudio. Además, quiero reconocer y destacar la amabilidad y predisposición de todos sus profesionales.

De manera especial deseo expresar mi gratitud a la **Dra. CRISTINA VOLZONE**, quien guió la presente tesis y con sencillez siempre transmitió sus conocimientos y posibilitó con su experiencia y dedicación que alcanzara este y otros objetivos en mi vida. Indudablemente, en todos los trabajos elaborados bajo su supervisión fueron sumamente valiosas todas las observaciones, sugerencias y explicaciones. Gracias por creer en mí y por todos los años de trabajo y aprendizaje.

Quiero agradecer al **Lic. JORGE VENARUZZO**, profesor del Asentamiento Universitario Zapala, por compartir generosamente su conocimiento, por su confianza y por la libertad con la que siempre me permitió desenvolverme, fue una parte importante de mi crecimiento, una guía permanente y un ejemplo para mí. Aunque no esté físicamente presente y pasaron ocho años de su partida aún se lo extraña y se siente su ausencia, estoy segura de que sentiría orgullo de los logros del grupo que conformó. Gracias por tanto, gracias por todo.

Agradezco al Geol. **JUAN FRANCISCO CARO**, profesor y ex director del Asentamiento Universitario Zapala, por la confianza depositada en mí y por todos los gratos momentos compartidos.



Agradezco la colaboración de la **Lic. SUSANA MARTÍNEZ** en la realización de los ensayos exhibidos en esta tesis. Gracias por el trabajo llevado a cabo, tu ayuda fue muy valiosa.

Un agradecimiento especial a mis amigos y compañeros **MARCIA JARA** y **MARCELO ARANDA**, con quienes compartí largas horas de estudio durante mi carrera de grado y han estado acompañándome también en esta instancia. Gracias por estar siempre a mi lado en los buenos y malos momentos de mi vida, por animarme a seguir cuando sentía que perdía mi brío y fundamentalmente por brindarme su amistad.

A mi amigo y compañero **LUIS RIVAS**, experimentado usuario del programa de diseño asistido por computadora, AutoCAD, gracias por la confección de los planos que fueron incluidos en el Capítulo IV “Materiales adsorbentes – Génesis y procedencia”.

Agradezco al **Geol. HUGO MEDEOT**, amigo y compañero de trabajo, quien posee una amplia experiencia en el tema de extracción de bentonitas y facilitó el contacto con una empresa de la zona que explota este recurso, la cual permitió efectuar las tareas de muestreo para obtener el material utilizado en el desarrollo de las experiencias descriptas en la tesis.

Gracias al **PERSONAL DOCENTE** y **NO DOCENTE** del Asentamiento Universitario Zapala, con quienes comparto muchas horas del día, por crear un ameno ambiente de trabajo. Una mención y agradecimiento especial es para **RAUL FUENTES**, por la predisposición de siempre y lograr con pocos recursos e ingenio que las cosas funcionen, gracias ingeniero...

Mi reconocimiento y agradecimiento más entrañable es para mi familia, especialmente para mis padres, **JORGE** y **LUCIA** y mis hermanos, **FABRICIO**, **MARCELO**, **PABLO**, **WALTER**, **JULIO** y **CRISTIAN** por ser incondicionales, aconsejarme y apoyarme en cada una de mis decisiones y proyectos, valoro inmensamente todo lo que hicieron y hacen por mí, los quiero...

Agradezco a mi hijo **BENJAMIN** por ser el motivo de mi superación, te amo...

Índice de Contenidos

| | |
|---|----------|
| Resumen | xviii |
| Prefacio | xxi |
| Introducción | 1 |
| Capítulo I | |
| Minerales Arcillosos – Clasificación y propiedades | 9 |
| 1.1. Minerales Arcillosos | 10 |
| 1.2. Estructura de los minerales arcillosos | 10 |
| 1.3. Clasificación de los minerales arcillosos | 13 |
| 1.4. Esmectitas | 15 |
| 1.4.1. Propiedades | 16 |
| 1.4.1.1. Capacidad de intercambio catiónico | 16 |
| 1.4.1.2. Área superficial | 18 |
| 1.4.1.3. Hinchamiento | 18 |
| 1.4.1.4. Plasticidad | 19 |
| 1.4.1.5. Tixotropía | 19 |
| 1.5. Bentonitas | 20 |
| 1.5.1. Aplicaciones industriales | 21 |
| 1.5.1.1. Industria petrolera | 23 |
| 1.5.1.2. Industria de la fundición | 24 |
| 1.5.1.3. Industria alimenticia | 24 |
| 1.5.1.4. Industria minera | 25 |



| | |
|--|----|
| 1.5.1.5. Industria farmacéutica | 25 |
| 1.5.1.6. Material de sellado | 25 |
| 1.5.1.7. Industria cerámica | 26 |
| 1.5.1.8. Otras aplicaciones | 26 |
| 1.5.1.9. Adsorbente | 26 |
| 1.5.1.9.1. Purificación | 28 |
| 1.5.1.9.2. Activación ácida y alcalina | 28 |
| 1.5.1.9.3. Homoionización | 29 |
| 1.5.1.9.4. Pilarización | 30 |
| 1.6. Tobas | 31 |
| 1.6.1. Aplicaciones industriales | 31 |
| 1.6.1.1. Bloques para construcción | 31 |
| 1.6.1.2. Industria cementera | 32 |

Capítulo II

| | |
|---|----|
| Metales Tóxicos – Fuentes de emisión y efectos nocivos | 34 |
| 2.1. Metales tóxicos | 35 |
| 2.2. Minería, actividad emisora de metales tóxicos | 36 |
| 2.2.1. Etapas de un emprendimiento minero | 36 |
| 2.2.1.1. Extracción | 37 |
| 2.2.1.2. Beneficio del mineral | 40 |
| 2.2.1.3. Cierre de las operaciones | 42 |
| 2.3. Drenajes ácidos | 43 |
| 2.3.1. Factores que regulan el proceso | 46 |
| 2.3.1.1. Microorganismos | 47 |
| 2.3.2. Control del drenaje ácido | 49 |
| 2.3.2.1. Técnicas preventivas | 49 |
| 2.3.2.2. Técnicas correctoras | 51 |
| 2.4. El agua – Abundancia, composición y calidad | 52 |
| 2.4.1. Composición | 52 |



| | |
|---|----|
| 2.4.2. Calidad | 53 |
| 2.5. Los metales tóxicos y sus efectos sobre la salud | 54 |
| 2.5.1. Plomo, efectos en el organismo | 55 |
| 2.5.2. Cadmio, efectos en el organismo | 56 |
| 2.5.3. Zinc, efectos en el organismo | 57 |

Capítulo III

| | |
|--|----|
| Adsorción – Aspectos teóricos | 60 |
| 3.1. Adsorción | 60 |
| 3.2. Factores que intervienen en la adsorción en un sistema sólido-líquido | 62 |
| 3.3. Estudio de adsorción | 63 |
| 3.4. Isotermas de adsorción | 65 |
| 3.5. Modelos teóricos de equilibrio de adsorción | 69 |
| 3.5.1. Ecuación de Langmuir | 69 |
| 3.5.2. Ecuación de Freundlich | 70 |

Capítulo IV

| | |
|---|----|
| Materiales Adsorbentes – Génesis y procedencia | 73 |
| 4.1. Geología del área donde se encuentran depósitos de bentonita | 74 |
| 4.2. Génesis del material bentonítico | 76 |
| 4.3. Ubicación geográfica del yacimiento 7 de Mayo | 76 |
| 4.4. Descripción del depósito de bentonita | 77 |
| 4.5. Explotación del yacimiento | 78 |
| 4.6. Producción de bentonita de la provincia del Neuquén | 81 |
| 4.7. Geología del área donde se encuentran depósitos de toba | 81 |
| 4.8. Génesis y características del material tobáceo | 82 |
| 4.9. Ubicación geográfica del yacimiento Los Pozones | 84 |
| 4.10. Descripción del depósito de toba | 84 |
| 4.11. Explotación del yacimiento | 85 |
| 4.12. Producción de toba de la provincia del Neuquén | 86 |



Capítulo V

| | |
|---|-----|
| Experimental – Procedimientos de ensayo ----- | 90 |
| 5.1. Preparación de los sólidos arcillosos----- | 91 |
| 5.1.1. Tratamiento mecánico----- | 91 |
| 5.1.1.1. Trituración----- | 91 |
| 5.1.1.2. Cuarteo----- | 92 |
| 5.1.1.3. Molienda----- | 93 |
| 5.1.1.4. Pulverización----- | 93 |
| 5.1.2. Corte granulométrico----- | 95 |
| 5.1.3. Extrudados----- | 98 |
| 5.1.4. Tratamientos térmicos----- | 99 |
| 5.2. Caracterización de los sólidos arcillosos----- | 100 |
| 5.2.1. Difracción de rayos X----- | 100 |
| 5.2.2. Análisis químico----- | 101 |
| 5.2.3. Análisis térmico----- | 101 |
| 5.3. Preparación de soluciones----- | 101 |
| 5.3.1. Soluciones monoiónicas----- | 102 |
| 5.3.2. Soluciones bisoluto----- | 103 |
| 5.3.3. Soluciones trisoluto----- | 103 |
| 5.3.4. Soluciones reguladoras----- | 104 |
| 5.4. Experiencias de adsorción----- | 104 |
| 5.4.1. Empleo de soluciones monosoluto----- | 105 |
| 5.4.2. Empleo de soluciones poliosoluto----- | 108 |
| 5.4.3. Lectura de las soluciones----- | 110 |
| 5.4.3.1. Espectrometría de Absorción Atómica (EAA)----- | 110 |
| 5.4.3.2. Cuantificación de la adsorción----- | 111 |

Capítulo VI

| | |
|---|-----|
| Resultados – Caracterización y adsorción ----- | 113 |
| 6.1. Caracterización de los materiales. Muestras naturales y purificadas----- | 114 |
| 6.1.1. Análisis por difracción de rayos X----- | 114 |



| | |
|---|-----|
| 6.1.2. Análisis químico y capacidad de intercambio cationico ----- | 117 |
| 6.1.3. Análisis térmicos ----- | 119 |
| 6.1.4. Potencial zeta ----- | 122 |
| 6.2. Experiencias de adsorción con muestras naturales y purificadas ----- | 123 |
| 6.2.1. Isotermas de adsorción Zn----- | 124 |
| 6.2.1.1. Efectos del pH en la adsorción de Zn ----- | 130 |
| 6.3. Sinopsis y discusiones del ítem 6.2 ----- | 139 |
| 6.4. Criterio para la elección de uno de los adsorbentes ----- | 143 |
| 6.5. Empleo de la bentonita natural y purificada, M4 y M4f, como adsorbente ----- | 147 |
| 6.5.1. Isotermas de adsorción de Cd ----- | 147 |
| 6.5.1.1. Efectos del pH en la adsorción de Cd ----- | 152 |
| 6.5.2. Isotermas de adsorción de Pb ----- | 160 |
| 6.5.2.1. Efectos del pH en la adsorción de Pb----- | 164 |
| 6.6. Sinopsis y discusiones del ítem 6.5 ----- | 173 |
| 6.7. Uso de bentonita natural y térmicamente modificada tanto en polvo como extrudada para la adsorción de Zn, Cd y Pb, iones contenidos en soluciones mono y multisoluto ----- | 178 |
| 6.7.1. Retención de Zn-Cd y Pb, iones contenidos en soluciones monoiónicas por la bentonita natural y tratada térmicamente ----- | 179 |
| 6.7.2. Retención de Zn-Cd y Pb, iones contenidos en soluciones bisoluto----- | 190 |
| 6.7.3. Retención de Zn-Cd y Pb, iones contenidos en soluciones trisoluto ----- | 203 |
| 6.8. Análisis de retención de los cationes estudiados usando la muestra M4 ----- | 206 |

Capítulo VII

| | |
|--|-----|
| Conclusiones ----- | 211 |
| 7.1. Caracterización de los materiales adsorbentes (toba y bentonita) ----- | 211 |
| 7.2. Retención de Zn en solución monosoluto por toba y bentonita natural y purificada ----- | 212 |
| 7.2.1. Sin ajuste de pH----- | 212 |
| 7.2.2. Influencia del pH. Isotermas ----- | 214 |
| 7.3. Retención de Cd y Pb en solución monosoluto por toba y bentonita natural y purificada. Influencia del pH. Isotermas----- | 215 |
| 7.3.1. Retención de Cd----- | 215 |



| | |
|---|-----|
| 7.3.2. Retención de Pb ----- | 216 |
| 7.4. Retención comparativa de Zn, Cd y Pb en solución monosoluto por toba y bentonita natural y purificada. Isotermas ----- | 217 |
| 7.5. Retención de Zn, Cd y Pb presentes en soluciones monosoluto por bentonita en polvo y en extrudado. Influencia del tratamiento térmico hasta 750 °C ----- | 218 |
| 7.6. Retención de Zn, Cd y Pb presentes en soluciones bisoluto y trisoluto por bentonita en polvo y en extrudado ----- | 219 |
| | |
| Bibliografía ----- | 224 |
| | |
| Anexo A | |
| Técnicas Analíticas – Métodos instrumentales ----- | 241 |
| A.1. Análisis químico instrumental ----- | 242 |
| A.1.1. Espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP) ----- | 242 |
| A.1.2. Espectroscopia de absorción atómica (EAA) ----- | 244 |
| A.2. Difracción de rayos X (DRX) ----- | 247 |
| A.3. Métodos de análisis térmicos ----- | 250 |
| A.3.1. Análisis termogravimétrico (TG) ----- | 251 |
| A.3.2. Análisis térmico diferencial (ATD) ----- | 251 |
| A.4. Potencial zeta ----- | 253 |
| | |
| Anexo B | |
| Artículos Publicados – Actas de congreso y revistas ----- | 257 |
| Structural modification of a lamellar solid by thermal treatment. Effect on the Cd and Pb adsorptions from aqueous solution ----- | 258 |
| Influence of thermal treatment on bentonite used as adsorbent for Cd, Pb, Zn retention from mono-solute and poly-solute aqueous solutions ----- | 259 |
| Adsorción de cadmio en solución utilizando como adsorbente material tobáceo modificado ----- | 260 |
| Desorción de Cd y Pb retenidos en un mineral bentonítico natural y tratado térmicamente utilizando una solución de H ₂ SO ₄ ----- | 261 |



| | |
|--|-----|
| Modificación estructural de un sólido laminar por tratamiento térmico. Efecto en la adsorción de Cd y Pb en solución ----- | 262 |
| Adsorción y desorción de Zn^{2+} en sustratos arcillosos ----- | 263 |
| Transferencia de Cd y Zn presentes en fase líquida sobre la superficie de sólidos arcillosos ----- | 264 |
| Modificación estructural de una esmectita por tratamientos térmicos. Evaluación de la retención de zinc en solución acuosa ----- | 265 |
| Empleo de una toba natural y modificada para la retención de Cd y Zn----- | 266 |
| Influencia del tratamiento térmico en una bentonita sobre su capacidad de adsorción de zinc en solución ----- | 267 |
| Ensayos de retención de cadmio a escala laboratorio empleando un material tobáceo modificado -- | 268 |
| Modificación físico-química de tobas y bentonitas regionales para la remoción de Cd en solución ----- | 269 |

Índice de figuras

Capítulo I

| | |
|--|----|
| Minerales Arcillosos – Clasificación y propiedades ----- | 9 |
| Figura 1.1. Estructura de la capa tetraédrica----- | 10 |
| Figura 1.2. Estructura de la capa octaédrica ----- | 11 |
| Figura 1.3. Lámina T-O ----- | 12 |
| Figura 1.4. Lámina T-O-T ----- | 12 |
| Figura 1.5. Principales destinos de la bentonita explotada en Argentina ----- | 22 |

Capítulo II

| | |
|--|----|
| Metales Tóxicos – Fuentes de emisión y efectos nocivos ----- | 34 |
| Figura 2.1. Explotación de un polimetálico (Cu, Zn y Pb) por minería subterránea ----- | 38 |
| Figura 2.2. Drenaje ácido en minería de interior.----- | 38 |
| Figura 2.3. Explotación de cobre por minería cielo abierto en Antofagasta, Chile. ----- | 39 |
| Figura 2.4. Yacimiento “La Escondida”, escombreras resultantes de la explotación ----- | 39 |
| Figura 2.5. Molino en operación ----- | 41 |
| Figura 2.6. Etapa de concentración----- | 41 |
| Figura 2.7. Dique de colas ----- | 42 |
| Figura 2.8. Drenaje ácido en mina abandonada ----- | 45 |
| Figura 2.9. Micrografías de distintas bacterias mesófilas ----- | 48 |

Capítulo III

| | |
|---|----|
| Adsorción – Aspectos teóricos ----- | 60 |
| Figura 3.1. Diferencia entre adsorbente, adsorbato y adsortivo ----- | 60 |



| | |
|---|----|
| Figura 3.2. Formación de una monocapa----- | 61 |
| Figura 3.3. Formación de sucesivas capas superpuestas ----- | 61 |
| Figura 3.4. Sistema de clasificación de isoterma ----- | 66 |
| Figura 3.5. (a) Isotherma de adsorción de Langmuir, representación no lineal ----- | 70 |
| Figura 3.5. (b) Isotherma de adsorción de Langmuir, representación lineal ----- | 70 |
| Figura 3.6. (a) Isotherma de adsorción de Freundlich, representación no lineal ----- | 71 |
| Figura 3.6. (b) Isotherma de adsorción de Freundlich, representación lineal ----- | 71 |

Capítulo IV

| | |
|---|-----------|
| Materiales Adsorbentes – Génesis y procedencia ----- | 73 |
| Figura 4.1. Geología del área donde se localizan mantos de bentonita ----- | 75 |
| Figura 4.2. Perfil geológico del yacimiento 7 de Mayo----- | 77 |
| Figura 4.3. Contacto entre la cubierta sedimentaria aluvional y manto de bentonita ----- | 78 |
| Figura 4.4. Pala cargadora efectuando tareas de destape en el yacimiento 7 de Mayo ----- | 79 |
| Figura 4.5. Explotación a cielo abierto del banco de bentonita ----- | 80 |
| Figura 4.6. Tareas de separación manual ----- | 80 |
| Figura 4.7. Transporte de tefras----- | 83 |
| Figura 4.9. Cantera abierta en el yacimiento Los Pozones ----- | 85 |
| Figura 4.10. Grado de compactación de la toba ----- | 86 |

Capítulo V

| | |
|--|-----------|
| Experimental – Procedimientos de ensayo ----- | 90 |
| Figura 5.1. Esquema de una trituradora de mandíbula----- | 92 |
| Figura 5.2. Trituradora de mandíbula usada en la reducción de materiales ----- | 92 |
| Figura 5.3. Cuarteador de rifles tipo John----- | 92 |
| Figura 5.4. Molino de discos en operación ----- | 93 |
| Figura 5.5. Interior de molino de discos ----- | 93 |
| Figura 5.6. Pulverizador de anillos ----- | 94 |
| Figura 5.7. Recipiente de molienda sobre el plato vibratorio ----- | 94 |
| Figura 5.8. Juego de molienda ----- | 94 |
| Figura 5.9. Esquema que muestra la distribución de material dentro del recipiente ----- | 94 |
| Figura 5.10. Aglomeración de las partículas de arcilla ----- | 97 |
| Figura 5.11. Preparación de una suspensión para la separación por decantación----- | 97 |



| | |
|--|-----|
| Figura 5.12. Inicio de corte granulométrico por sedimentación ----- | 97 |
| Figura 5.13. Finalización de la clasificación----- | 97 |
| Figura 5.14. Secado de las partículas----- | 98 |
| Figura 5.15. Extrudados secos y clasificados por tamización ----- | 99 |
| Figura 5.16. Material bentonítico en polvo y en extrudado tratado a 750 °C ----- | 99 |
| Figura 5.17. Solución Standard de Pb Standard Titrisol Merck® ----- | 101 |
| Figura 5.18. Preparación de la solución madre de Pb ----- | 102 |
| Figura 5.19. Reactivo Standard Titrisol Merck® de Zn ----- | 103 |
| Figura 5.20. Preparación de la solución amortiguadora ----- | 104 |
| Figura 5.21. Inicio del ensayo de adsorción en sistema batch----- | 106 |
| Figura 5.22. Soluciones envasadas para su posterior lectura por AAS----- | 106 |
| Figura 5.23. Experiencias de adsorción en sistema batch con soluciones polisoluto ----- | 110 |

Capítulo VI

| | |
|---|-----|
| Resultados – Caracterización y adsorción ----- | 113 |
| Figura 6.1. Difracción de rayos X de la muestra M1 y de la misma luego de su purificación----- | 115 |
| Figura 6.2. Difracción de rayos X de la muestra M4 y de la misma luego de su purificación ----- | 116 |
| Figura 6.3. Difracción de rayos X de la muestra M4 y M1. Normal (n), glicolada (g), calcinada (c), ensayo de Greene-Kelly (GK) ----- | 116 |
| Figura 6.4. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la muestra M1 ----- | 120 |
| Figura 6.5. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la muestra M1f----- | 120 |
| Figura 6.6. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la muestra M4 ----- | 121 |
| Figura 6.7. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la muestra M4f----- | 121 |
| Figura 6.8. Potencial zeta de los sólidos M1f y M4f----- | 123 |
| Figura 6.9. Isotermas de adsorción de Zn ²⁺ logradas con los adsorbentes M1-M1f y M4-M4f sin regular pH ----- | 126 |
| Figura 6.10. Diagrama de distribución de especies de zinc en función del pH ----- | 130 |
| Figura 6.11. Isotermas de adsorción – sustratos M1/M1f – M4/M4f a pH 4 ----- | 132 |
| Figura 6.12. Isotermas de adsorción – sustratos M1/M1f – M4/M4f a pH 8 ----- | 136 |
| Figura 6.13. Variación de pH, parámetro que incide en términos cuantitativos sobre la capacidad de adsorción. Retención de zinc sobre las distintas fracciones de la toba al modificar el pH del sistema: (a) M1 – (b) M1f ----- | 141 |



| | |
|--|-----|
| Figura 6.14. Variación de pH, parámetro que incide en términos cuantitativos sobre la capacidad de adsorción. Retención de zinc sobre las distintas fracciones bentoníticas al variar el pH del sistema. (a) M4 – (b) M4f----- | 143 |
| Figura 6.15. Isotermas de adsorción de Cd obtenidas al emplear como sustrato las muestras M4 y M4f, prescindiendo del uso de solución buffer ----- | 149 |
| Figura 6.16. Diagrama de distribución de especies de cadmio en función del pH----- | 151 |
| Figura 6.17. Isotermas de adsorción de Cd conseguidas al adicionar solución amortiguadora para regular a 4 el pH del sistema y utilizado como sustrato ambas fracciones granulométricas del material bentonítico ----- | 154 |
| Figura 6.18. Isotermas de adsorción de Cd logradas con los adsorbentes M4 y M4f regulando a 8 el pH del sistema ----- | 157 |
| Figura 6.19. Isotermas de adsorción de Pb obtenidas al usar en los ensayos de retención los adsorbentes M4 y M4f ----- | 162 |
| Figura 6.20. Diagrama de distribución de especies del plomo en función del pH ----- | 165 |
| Figura 6.21. Isotermas de adsorción de Pb logradas ajustando a 4 el pH del sistema y empleando como sólido adsorbente ambas fracciones granulométricas del material bentonítico----- | 167 |
| Figura 6.22. Isotermas de adsorción de Pb logradas con los adsorbentes M4 y M4f regulando a 8 el pH del sistema ----- | 170 |
| Figura 6.23. (a) Difractograma de las muestra M4 natural y sometida a diferentes temperaturas (b) Difractogramas de iguales sólidos luego de ser contactados con la solución de zinc ----- | 180 |
| Figura 6.24. Retención de Zn, Cd y Pb, iones contenidos en soluciones monosoluto, empleando como adsorbente la muestra M4 en forma de polvo en estado natural y térmicamente tratada ----- | 186 |
| Figura 6.25. Retención de Zn, Cd y Pb, iones presentes en soluciones monoiónicas, empleando como adsorbente la muestra M4 en forma de extrudado en estado natural y térmicamente tratada----- | 186 |
| Figura 6.26. Uso como adsorbente de la muestra M4 en polvo en estado natural y térmicamente modificada a distintos rangos 150 – 300 – 450 – 50 – 650 y 750 °C----- | 189 |
| Figura 6.27. Uso como adsorbente de la muestra M4 extrudada en estado natural y térmicamente modificada a distintos rangos 150 – 300 – 450 – 50 – 650 y 750 °C ----- | 189 |
| Figura 6.28. Retención de Zn y Cd, iones presentes en soluciones bisoluto, empleando como adsorbente la muestra M4 en forma de polvo y extrudado en estado natural y térmicamente tratada. (a) M4 polvo – (b) M4 extrudado----- | 197 |



| | |
|---|-----|
| Figura 6.29. Retención de Zn y Pb, iones presentes en soluciones bisoluto, empleando como adsorbente la muestra M4 en forma de polvo y extrudado en estado natural y térmicamente tratada. (a) M4 polvo – (b) M4 extrudado----- | 200 |
| Figura 6.30. Retención de Cd y Pb, iones presentes en soluciones bisoluto, empleando como adsorbente la muestra M4 en forma de polvo y extrudado en estado natural y térmicamente tratada. (a) M4 polvo – (b) M4 extrudado----- | 202 |
| Figura 6.31. Retención de Zn, Cd y Pb, iones presentes en soluciones trisoluto, empleando como adsorbente la muestra M4 en forma de polvo y extrudado en estado natural y térmicamente tratada. (a) M4 polvo – (b) M4 extrudado----- | 206 |
| Figura 6.32. Retención de Zn, datos logrados por contacto del extractante M4 con soluciones adsortivas de diferente composición y concentración ----- | 208 |
| Figura 6.33. Retención de Cd, datos logrados por contacto del extractante M4 con soluciones adsortivas de diferente composición y concentración ----- | 208 |
| Figura 6.34. Retención de Pb, datos logrados por contacto del extractante M4 con soluciones adsortivas de diferente composición y concentración ----- | 208 |
| Anexo A | |
| Técnicas Analíticas – Métodos instrumentales ----- | 241 |
| Figura A.1. Fuente de plasma acoplado inductivamente ----- | 243 |
| Figura A.2. Nebulizador para la inyección de la muestra en una fuente de plasma----- | 243 |
| Figura A.3 Esquema de una lámpara de cátodo hueco----- | 245 |
| Figura A.4. Quemador de flujo laminar de un espectrofotómetro de absorción atómica ----- | 246 |
| Figura A.5. Representación esquemática de la Ley de Bragg ----- | 248 |
| Figura A.6. Geometría de un difractómetro de polvo ----- | 249 |
| Figura A.7. Sistema básico de ATD ----- | 252 |
| Figura A.8. Esquema del Equipo de ATD/TG ----- | 253 |
| Figura A.9. Distribución de cargas en la interfase sólido-liquido----- | 254 |

Indice de tablas

Capítulo I

| | |
|--|----|
| Minerales Arcillosos – Clasificación y propiedades ----- | 9 |
| Tabla 1.1. Clasificación de los minerales arcillosos ----- | 14 |
| Tabla 1.2. Principales usos de las bentonitas naturales y activadas ----- | 23 |

Capítulo II

| | |
|---|----|
| Metales Tóxicos – Fuentes y efectos sobre el medioambiente ----- | 34 |
| Tabla 2.1. Máximos límites admisibles de sustancias inorgánicas en el agua ----- | 54 |

Capítulo IV

| | |
|---|----|
| Materiales Adsorbentes – Génesis y procedencia ----- | 73 |
| Tabla 4.1. Producción de bentonita del departamento Zapala ----- | 81 |
| Tabla 4.2. Producción de toba del departamento Zapala ----- | 86 |

Capítulo VI

| | |
|---|-----|
| Resultados – Caracterización y adsorción ----- | 113 |
| Tabla 6.1. Análisis químico de las muestras y capacidad de intercambio ----- | 119 |
| Tabla 6.2. Temperatura de los picos endotérmicos y pérdida de masa ----- | 121 |
| Tabla 6.3. Fase mineralógica arcillosa y no arcillosa en las muestras M1 y M4 ----- | 123 |
| Tabla 6.4. Adsorción de Zn^{2+} usando las fracciones M1 y M1f en sistemas sin regulación de pH----- | 125 |
| Tabla 6.5. Adsorción de Zn^{2+} usando las fracciones M4 y M4f en sistemas sin regulación de pH----- | 125 |
| Tabla 6.6. Parámetros de Langmuir - Ensayos de retención de Zn^{2+} efectuados sin regular pH ----- | 127 |



| | |
|--|-----|
| Tabla 6.7. Valor de pH inicial de cada solución de Zn^{2+} y alcanzado por el sistema tras el equilibrio al usar el material tobáceo como adsorbente, en sus distintas fracciones granulométricas ----- | 129 |
| Tabla 6.8. Valor de pH inicial de cada solución de Zn^{2+} y alcanzado por el sistema tras el equilibrio al usar el material bentonítico como adsorbente, en sus distintas fracciones granulométricas ----- | 129 |
| Tabla 6.9. Adsorción de Zn a pH 4 utilizando la fracción total y menor de 2 μm de la muestra M1 ----- | 131 |
| Tabla 6.10. Adsorción de Zn a pH 4 utilizando la fracción total y menor de 2 μm de la muestra M4 ----- | 131 |
| Tabla 6.11. Parámetros de Langmuir - Ensayos de retención de Zn^{2+} a pH 4 ----- | 133 |
| Tabla 6.12. Valores de pH en sistemas amortiguados con $HCH_3COO^- NaCH_3COO$, donde se empleó como adsorbente material tobáceo ----- | 134 |
| Tabla 6.13. Valores de pH en sistemas amortiguados con $HCH_3COO^- NaCH_3COO$, donde se empleó como adsorbente material bentonítico ----- | 134 |
| Tabla 6.14. Adsorción de Zn a pH 8 utilizando la fracción total y menor de 2 μm de la muestra M1 ----- | 135 |
| Tabla 6.15. Adsorción de Zn a pH 8 utilizando la fracción total y menor de 2 μm de la muestra M4 ----- | 136 |
| Tabla 6.16. Parámetros de Langmuir - Ensayos de adsorción de Zn^{2+} a pH 8 ----- | 137 |
| Tabla 6.17. Valores de pH en sistemas amortiguados con TRIS-HCl, donde se empleó como adsorbente material tobáceo ----- | 138 |
| Tabla 6.18. Valores de pH en sistemas amortiguados con TRIS-HCl, donde se empleó como adsorbente material bentonítico ----- | 139 |
| Tabla 6.19. Retención de Cd empleando como adsorbente las fracciones M4 y M4f sin el uso de buffer ----- | 148 |
| Tabla 6.20. Parámetros de Langmuir - Ensayos de adsorción de Cd prescindiendo del empleo de buffer ----- | 150 |
| Tabla 6.21. Valor de pH inicial de cada solución de Cd y alcanzado por el sistema tras el equilibrio al usar el material bentonítico como adsorbente, en sus distintas fracciones granulométricas ----- | 151 |



| | |
|--|-----|
| Tabla 6.22. Adsorción de Cd a pH 4 utilizando la fracción total y menor de 2 μm de la muestra M4 ----- | 153 |
| Tabla 6.23. Parámetros de Langmuir – Ensayos de adsorción de Cd a pH 4 ----- | 154 |
| Tabla 6.24. Valores de pH en sistemas de adsorción de Cd amortiguados con HCH_3COO^- NaCH_3COO . Se muestra el pH de la solución inicial y el obtenido al alcanzar el equilibrio ----- | 155 |
| Tabla 6.25. Adsorción de Cd a pH 8 utilizando la fracción total y menor de 2 μm de la muestra M4 ----- | 156 |
| Tabla 6.26. Parámetros de Langmuir – Ensayos de adsorción de Cd a pH 8 ----- | 159 |
| Tabla 6.27. Valores de pH en sistemas de adsorción de Cd amortiguados con TRIS-HCl. Se muestra el pH de la solución inicial y el obtenido al alcanzar el equilibrio ----- | 160 |
| Tabla 6.28. Retención de Pb utilizando como adsorbente las fracciones M4 y M4f ----- | 161 |
| Tabla 6.29. Parámetros de Langmuir. Ensayos de adsorción de Pb prescindiendo del empleo de buffer ----- | 163 |
| Tabla 6.30. Valor de pH inicial de cada solución de Pb y alcanzado por el sistema tras el equilibrio al usar el material bentonítico como adsorbente, en sus distintas fracciones granulométricas ----- | 164 |
| Tabla 6.31. Adsorción de Pb a pH 4 utilizando la fracción total y menor de 2 μm de la muestra M4 ----- | 166 |
| Tabla 6.32. Parámetros de Langmuir – Ensayos de adsorción de Pb a pH 4 ----- | 167 |
| Tabla 6.33. Valores de pH en sistemas de adsorción de Pb amortiguados con HCH_3COO^- NaCH_3COO . Se muestra el pH de la solución inicial y el obtenido al alcanzar el equilibrio ----- | 168 |
| Tabla 6.34. Adsorción de Pb a pH 8 utilizando la fracción total y menor de 2 μm de la muestra M4 ----- | 169 |
| Tabla 6.35. Parámetros de Langmuir – Ensayos de adsorción de Pb a pH 8 ----- | 172 |
| Tabla 6.36. Valores de pH en sistemas de adsorción de Pb amortiguados con TRIS-HCl. Se muestra el pH de la solución inicial y el obtenido al alcanzar el equilibrio ----- | 173 |
| Tabla 6.37. Parámetros de Langmuir, datos procedentes del análisis de adsorción de los distintos iones en disolución sin la adición de solución reguladora y usando buffer para regular a 4 y 8 el pH del sistema ----- | 174 |



| | |
|--|-----|
| Tabla 6.38. Adsorción de Zn usando la fracción total de la bentonita (M4) en estado natural y tratada a diferentes temperaturas en forma de polvo y extrudado----- | 181 |
| Tabla 6.39. Adsorción de Cd usando la fracción total de la bentonita (M4) en estado natural y tratada a diferentes temperaturas en forma de polvo y extrudado----- | 182 |
| Tabla 6.40. Adsorción de Pb usando la fracción total de la bentonita (M4) en estado natural y tratada a diferentes temperaturas en forma de polvo y extrudado----- | 182 |
| Tabla 6.41. Valores de pH en sistemas de adsorción de Zn con sustratos en polvo y extrudados, naturales y modificados térmicamente. Se observa el pH de la solución al iniciar las experiencias y en el equilibrio ----- | 184 |
| Tabla 6.42. Valores de pH en sistemas de adsorción de Cd con sustratos en polvo y extrudados, naturales y modificados térmicamente. Se observa el pH de la solución al iniciar las experiencias y en el equilibrio ----- | 184 |
| Tabla 6.43. Valores de pH en sistemas de adsorción de Pb con sustratos en polvo y extrudados, naturales y modificados térmicamente. Se observa el pH de la solución al iniciar las experiencias y en el equilibrio ----- | 185 |
| Tabla 6.44. Valores de adsorción de Zn y Cd usando la fracción total de la bentonita (M4) en estado natural y tratada a diferentes temperaturas, tanto en forma de polvo como en extrudados, iones contenido en soluciones bisoluto ----- | 191 |
| Tabla 6.45. Valores de adsorción de Zn y Pb usando la fracción total de la bentonita (M4) en estado natural y tratada a diferentes temperaturas, tanto en forma de polvo como en extrudados, iones contenido en soluciones bisoluto ----- | 192 |
| Tabla 6.46. Valores de adsorción de Pb y Cd usando la fracción total de la bentonita (M4) en estado natural y tratada a diferentes temperaturas, tanto en forma de polvo como en extrudados, iones contenido en soluciones bisoluto ----- | 193 |
| Tabla 6.47. Valores de pH en sistemas de adsorción de Zn-Cd con sustratos en polvo y en extrudados, naturales y modificados térmicamente. Se observa el pH de la solución bisoluto al iniciar las experiencias y en el equilibrio ----- | 195 |
| Tabla 6.48. Valores de pH en sistemas de adsorción de Zn-Pb con sustratos en polvo y en extrudados, naturales y modificados térmicamente. Se observa el pH de la solución bisoluto al iniciar las experiencias y en el equilibrio ----- | 196 |
| Tabla 6.49. Valores de pH en sistemas de adsorción de Pb-Cd con sustratos en polvo y en extrudados, naturales y modificados térmicamente. Se observa el pH de la solución bisoluto al iniciar las experiencias y en el equilibrio ----- | 196 |



| | |
|--|-----|
| Tabla 6.50. Propiedades iónicas de los metales en estudio ----- | 198 |
| Tabla 6.51. Valores de adsorción de Zn, Cd y Pb usando la fracción total de la bentonita (M4) en estado natural y tratada a diferentes temperaturas, tanto en forma de polvo como en extrudados, iones contenido en soluciones trisoluto----- | 204 |
| Tabla 6.52. Valores de pH en sistemas de adsorción de Zn-Cd-Pb con sustratos en polvo y extrudado, naturales y modificados térmicamente. Se observa el pH de la solución trisoluto al iniciar las experiencias y en el equilibrio ----- | 205 |
| Tabla 6.53. Resultados de retención alcanzados con soluciones mono-bi y trisoluto y valores equivalentes extraídos de las isothermas de adsorción monosoluto----- | 209 |

RESUMEN

Los sólidos arcillosos son recursos minerales no metálicos explotados debido a la demanda de numerosas industrias. Sus principales constituyentes son los denominados minerales arcillosos dentro de los cuales se encuentran la caolinita, esmectita e illita, entre otros. No obstante, entre los distintos argilominerales se destaca la esmectita por su capacidad adsorbente en general. La bentonita es una roca que contiene mayoritariamente este grupo de mineral arcilloso y en las tobas el grado de alteración determina la proporción de los mismos, esto diferencia el nivel de extracción, uso y comercialización de ambas rocas.

En este trabajo de Tesis se utilizaron dos rocas, toba y bentonita, para evaluar sus capacidades de retención de cadmio (Cd), plomo (Pb) y zinc (Zn) contenidos en soluciones acuosas. Los sólidos utilizados como adsorbentes fueron ensayados en condiciones diferentes de conformación: molidos por debajo de 74 μm (M:200), purificados (concentrados en mineral arcilloso) y también en extrudados de un tamaño comprendido entre 1,18 y 3 mm tanto en estado natural como luego de tratarse térmicamente en un rango de temperatura que osciló entre 150 °C y 750 °C. Los sólidos fueron caracterizados aplicando distintas técnicas de análisis instrumental, las cuales incluyeron tanto Difracción de Rayos X (DRX), Plasma Acoplado Inductivamente (ICP), Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG) y Potencial Zeta. Estos procedimientos resultaron adecuados para identificar fases minerales, diferenciar las especies esmectíticas constituyentes, obtener la fórmula estructural, conocer el



comportamiento de los materiales en función de la temperatura, estimar en forma porcentual la fase mineralógica arcillosa y no arcillosa en las muestras y averiguar los cambios en las cargas superficiales por variaciones de pH.

Los ensayos iniciales de captación fueron llevados a cabo contactando los diferentes sustratos, toba y bentonita en su forma natural y purificada, con soluciones monosoluto de Zn, preparadas con tenores variables del metal comprendidos entre 100 y 1000 mg.L⁻¹, tanto en sistemas sin regulación de pH como ajustando esta variable experimental a 4 y 8. Los resultados cuantitativos de estas pruebas fueron categóricos para optar por el material bentonítico como adsorbente, incidiendo también en la selección otras características inherentes a su implementación a una posible mayor escala. Una vez efectuada la elección, los ensayos prosiguieron evaluándose la remoción de Cd y Pb presentes en soluciones monoiónicas, empleando la bentonita natural y purificada como extractante. En estas prácticas se conservaron las condiciones experimentales fijadas en los ensayos de inmovilización de Zn a fin de contrastar el comportamiento del adsorbente con los distintos iones en medio acuoso.

La segunda etapa experimental del trabajo de tesis consistió en realizar prácticas de adsorción con soluciones mono-bi y trisoluto de Zn, Cd y Pb, utilizando como sólido en el sistema la bentonita natural y térmicamente tratada en un rango de temperatura que osciló entre 150 y 750 °C, tanto en forma de polvo como en extrudado. La solución monosoluto de cada uno de los iones metálicos ensayados fue preparada con una concentración media (en el orden de los 500 ppm) respecto a las pruebas de captación proyectadas para la primera fase del estudio mientras que, las soluciones bisoluto y trisoluto fueron obtenidas usando tenores semejantes de cada ion a fin de lograr una concentración final de 500 mg.L⁻¹ aproximadamente. Estas prácticas permitieron conocer cómo la temperatura y conformación del sustrato afectan la capacidad de adsorción, determinando a su vez la temperatura óptima de tratamiento que impida la desintegración de los extrudados y afecte en menor medida la capacidad de remoción. Los extrudados constituyen otra forma posible de aplicar el material para la depuración de aguas contaminadas con metales y que resultaría más apropiada en el caso de pensar su uso en sistemas dinámicos de adsorción.



A través de valores empíricos fue posible deducir que la capacidad de captación de iones Zn, Cd y Pb depende tanto de factores inherentes al sólido como de las propiedades fisicoquímicas del sistema. Las características del sustrato incluyen riqueza y tipo de mineral arcilloso como así también cargas superficiales en tanto que, el pH y especies de iones en solución corresponden a las particularidades del sistema. Además, se advirtió que la presencia simultánea de dos o tres de los iones estudiados origina cierto tipo de competencia.

PREFACIO

La presente Tesis Doctoral fue realizada en el marco del Proyecto de Investigación I-141, “Adsorción desorción de iones metálicos por minerales arcillosos. Evaluación de soluciones con mezcla de elementos metálicos” y Proyecto de Formación de Doctorados en Áreas Tecnológicas Prioritarias (PFDT), Programa de Recursos Humanos (PRH). El primero, desarrollado conjuntamente entre el Centro de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC) y el Asentamiento Universitario Zapala (AUZa) y el segundo, elaborado por la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue (FAIN-UNCo).

El diseño de materiales adsorbentes para su aplicación en la depuración de aguas que contienen niveles anómalos de metales tóxicos cimentó la confección de esta tesis. Las experiencias se efectuaron con toba y bentonita, materiales de amplia disponibilidad, fácil extracción y reducido costo. La elección de los mismos se basa en su conformación mineralógica, dado que ambas rocas contienen esmectita en diferente proporción y la literatura señala que este grupo de minerales arcillosos presenta propiedades fisicoquímicas características que explican tanto la diversidad de utilidades industriales como su potencial aplicación en el campo de la remediación ambiental.

Las actividades antropogénicas, necesarias para el sustento de la vida moderna, producen efectos perjudiciales sobre el medioambiente y la magnitud del daño depende del proceso productivo involucrado. Entre las variadas problemáticas causadas por el desarrollo industrial, agrícola y minero se encuentra la contaminación del agua, donde se ven afectados tanto cursos superficiales como subterráneos, reduciendo la disponibilidad de este valioso recurso.



Particularmente, la introducción de metales tóxicos en el medioambiente representa un riesgo significativo ya que son de alta biodisponibilidad y perniciosos para toda forma de vida. Aunque es conocido el hecho de que muchos metales son necesarios en bajas dosis, estos son adversos en concentraciones altas y otros son nocivos independientemente del tenor en el organismo.

El peligro que representa la exposición a estos xenobióticos debe ser prevenida en sus orígenes y remediarse los daños ya producidos. El saneamiento puede ser posible a través de materiales naturales o modificados por algún tratamiento fisicoquímico apropiado sin que el mismo incremente el valor considerablemente e impida su aplicación.

Considerando lo expuesto con anterioridad, en el presente estudio se llevaron a cabo experiencias tendientes a evaluar a la esmectita como adsorbente de plomo, cadmio y zinc. Estos metales frecuentemente se encuentran presentes en los cursos de agua en concentraciones elevadas, superando los valores recomendados por la Organización Mundial de la Salud.

En la Introducción del trabajo se describe en forma concisa la problemática vinculada a la contaminación del agua, se hace referencia a una de las diversas fuentes generadoras como así también a los materiales estudiados para lograr la depuración de aguas contaminadas con estos tóxicos ambientales.

En el primer Capítulo denominado “Minerales Arcillosos – Clasificación y Propiedades”, se muestra la conformación estructural de la esmectita, detallándose asimismo las propiedades que dilucidan sus numerosos empleos, incluyendo la retención de metales tóxicos y las practicas realizadas para mejorar la innata capacidad de adsorción.

En el Capítulo II “Metales Tóxicos – Fuentes de Emisión y Efectos Nocivos”, se encontraran aspectos vinculados a la actividad minera que permiten comprender como la misma contribuye a incrementar los tenores de metales tóxicos en el medio. Además, en este apartado se indican las concentraciones aconsejados por la OMS y los permitidos por la legislación Argentina, describiéndose también los efectos nocivos sobre la salud generados por la exposición a niveles inadmisibles.



El fenómeno de adsorción se explica en el Capítulo III “Adsorción – Aspectos Teóricos”, se analizan las distintas ecuaciones aplicadas con el propósito de describirlo y se presentan gráficas y tablas utilizadas comúnmente para mostrar los resultados.

El origen de los materiales usados en este estudio, las características y ubicación geográfica de los depósitos de donde los mismos fueron extraídos, se encuentran incluidos en el Capítulo IV “Materiales Adsorbentes – Génesis y Procedencia”.

En el Capítulo V “Experimental – Procedimientos de Ensayo”, se presentan las técnicas de preparación de adsorbentes y soluciones adsortivas. Además, se hace mención a los métodos instrumentales utilizados para caracterizar a los sólidos arcillosos tanto en estado natural como luego de modificarse térmicamente. También se describen las condiciones establecidas para llevar a cabo las experiencias de retención y se indica la forma de cuantificación del ion metálico en la solución una vez alcanzado el equilibrio.

En el Capítulo VI “Resultados – Caracterización y Adsorción”, se muestran a través de tablas y gráficos los resultados obtenidos siguiendo los procedimientos detallados en el apartado que le antecede y finalmente en el Capítulo VII se exponen las conclusiones derivadas de este trabajo de investigación.

Además, fueron incluidos dos anexos donde en el primero “Anexo A”, se muestran las técnicas instrumentales utilizadas para caracterizar los materiales adsorbentes y efectuar las mediciones del catión remanente en la fase líquida del sistema al concluir las experiencias tanto con soluciones mono, bi como trisoluto. Los resultados alcanzados durante el desarrollo experimental de tesis permitieron elaborar diferentes trabajos, los cuales fueron presentados en distintos congresos e incluidos en las actas respectivas como así también publicados en revistas de divulgación científica y en el “Anexo B” se incluyen los resúmenes de los mismos.

La incesante labor de muchos investigadores demuestra el interés en hallazgo de materiales adsorbentes que efectivamente puedan aplicarse a mayor escala con un costo aceptable para reducir los niveles insalubres de metales en medio acuoso, el trabajo de tesis presentado constituye solo un pequeño aporte a este esfuerzo.

– INTRODUCCION –

INTRODUCCION

La capacidad del hombre para explotar los recursos naturales se acrecentó en forma considerable por el avance científico y tecnológico producido desde la revolución industrial. Sin embargo, esto ha sido ambientalmente contraproducente debido a que todo proceso que implique la obtención de una materia prima, su transformación y posteriormente su empleo y consumo genera residuos o desechos de distinta naturaleza, siendo el destino final de estos los suelos o cursos de agua, perturbando así los ecosistemas terrestres o acuáticos respectivamente (Vilchez, 2005).

Las especies metálicas son los contaminantes inorgánicos más importantes, estos pueden incorporarse al medio en forma natural pero la actividad antropogénica es la causa que contribuye significativamente a su incremento. El rasgo distintivo de estos elementos es su efecto tóxico en los seres vivos y aunque muchos de ellos en bajos tenores son necesarios para la vida se tornan nocivos en exceso, otros no tienen un rol biológico pero si una elevada toxicidad y la severidad del daño aumenta con la concentración.

Los metales tóxicos ubicuos en un medio acuoso son de alta biodisponibilidad y uno de los principales problemas originados por su ingreso al medioambiente es el fenómeno de bioacumulación, término utilizado para describir la acumulación en los seres vivos debido a su imposibilidad de metabolizarlos, este fenómeno sumado al de biomagnificación, el cual consiste en la introducción en la cadena trófica, tiene efectos perjudiciales para la salud (Vega, 1988).



Entre las principales vías de acceso de los metales tóxicos a los cursos de agua es posible citar los vertidos residuales industriales y urbanos, el uso de fertilizantes y pesticidas, la explotación y el beneficio de minerales entre otras. Frente a la diversidad de fuentes generadoras, en el presente estudio se consideró describir las prácticas mineras que favorecen la contaminación química, decisión también fundada en el hecho de que las experiencias de remoción, tendientes a contrarrestar esta problemática, fueron llevadas a cabo con materiales de origen mineral tanto en estado natural como modificados.

Las sociedades contemporáneas industrializadas requieren cada vez mayores suministros de minerales para el sustento de las diversas actividades económicas, marco que propicia la explotación intensiva de los recursos minerales (Bernal Casillas y col., 2011).

La extracción y el beneficio de metales son actividades asociadas a la generación de drenaje ácido de minas (DAM), aguas residuales caracterizadas por su reducido pH y elevadas concentraciones de sulfatos y metales disueltos, capaces de alterar la hidrología superficial y subterránea (Pamo y col., 2002).

Estos drenajes, propios de la actividad minera, se presentan básicamente en yacimientos metálicos que poseen cantidades variables de pirita, principal mineral generador. Sin embargo, la fuente de formación también puede ser geogénica donde las reacciones de oxidación de este sulfuro metálico se producen en forma natural, efluente denominado drenaje ácido de roca (DAR) (Johnson y Hallberg, 2005).

En una explotación metalífera, los sectores favorables para la generación de drenajes ácidos son aquellos donde la roca ha sido perturbada y expuesta a la superficie. Estos comprenden las labores de extracción tanto cielo abierto como subterráneas, pilas de estériles, acopios de mineral y diques de colas.

La oxidación y lixiviación del sulfuro de hierro produce drenaje ácido, esta reacción tiene lugar en condiciones completamente inorgánicas pero la acción microbiológica acelera el proceso. Las bacterias acidófilas como *Thiobacillus Ferroxidans* y *Thiobacillus Thiooxidans* aumentan la velocidad de oxidación y ciertas condiciones como pH y temperatura del medio favorecen su actividad (Cohen, 2006).



La reacción facilita la liberación de iones metálicos tales como cobre, plomo, zinc, cadmio y mercurio entre otros, los cuales se encuentran acompañando a la piritita también como especies sulfuradas (Razo y col., 2004). La fácil movilidad en el agua de metales tóxicos permite su transporte por largas distancias y como resultado se ven afectadas vastas zonas incluso aquellas que se encuentran muy alejadas de la fuente emisora, existen en la bibliografía casos muy bien documentados al respecto.

Numerosos lugares donde se han desarrollado actividades de extracción de recursos minerales, es decir que registran una historia minera tienen escombreras muchas veces disimuladas por acción de la naturaleza, conformadas por minerales no explotados en su momento por diversas razones. Sin embargo, estos acopios de estériles no proceden únicamente de antiguas explotaciones ya que es común que una empresa que lleva adelante una extracción tenga interés por un mineral en particular, descartando el resto que forma parte de la mineralización. El inconveniente de estos pasivos ambientales radica en que pueden contener una o varias fases metálicas de alta peligrosidad expuestas a procesos de oxidación, situación que permite la migración de metales disueltos en los drenajes de alta acidez, problema que en la mayoría de los casos comienza a manifestarse mucho tiempo después del cierre de las explotaciones (Sánchez Rial y Ferreira Centeno, 2011).

En ocasiones la opinión pública suele fijar sus críticas sobre el impacto visual derivado de la presencia de una mina, olvidando los aspectos mineralógicos y químicos de la actividad, es decir la mineralogía del yacimiento, los metales presentes en esas fases minerales, los procesos metalúrgicos que se emplean para extraer los metales y el clima de la región donde se encuentra emplazada la misma. Estos aspectos inciden en los procesos de oxidación y formación de drenaje ácido que afectan aguas superficiales y subterráneas de una cuenca (Oyarzun y Oyarzun, 2011).

Este y otros impactos ambientales pueden ser prevenidos si se aplica un adecuado sistema de manejo de residuos, así como medidas de prevención, remediación, control y gestión ambiental durante el transcurso de las operaciones y al cierre de las mismas (Fernández Rubio y col., 1986).



En la actualidad, a las compañías mineras se les exige trabajar bajo rigurosos estándares de calidad ambiental ya que las políticas vigentes al respecto se enfocan en el desarrollo sostenible, basado en el principio de satisfacer las necesidades presentes sin comprometer la de futuras generaciones. No obstante, existen sitios donde se continúan provocando severos impactos como resultado de ausencia de normas ambientales que consideren apropiadamente las particularidades de una operación minera, entre ellas, el tipo y composición de residuos y su disposición final. Asimismo, muchas veces sucede que cuando estas pautas están establecidas no se efectúan las correspondientes tareas de control que comprueben su cumplimiento.

Sin embargo, se debe reconocer que los minerales y los metales son imprescindibles para proveer a la sociedad de los productos y servicios que permiten un estilo de vida moderno (Van Berkel, 2007). Resulta imposible concebir la vida cotidiana si no existiese la actividad minera, en tal caso no se tendría acceso a la electricidad, sería imposible la construcción de edificios y automóviles, las baterías no podrían fabricarse sin plomo, níquel y cadmio; asimismo, el desarrollo de material científico y médico sería limitado, constituyendo estos solo algunos ejemplos (Gordon Jeffery, 2001). Es indiscutible el hecho de que la minería implica un riesgo ambiental pero ello no significa que deba eliminarse, principalmente porque el conocimiento, la tecnología disponible y el acatamiento de la legislación actual permiten minimizarlo.

Lo detallado en los anteriores párrafos puede crear la errónea impresión de que los impactos ambientales están vinculados exclusivamente con la actividad minera. Entiéndase como impacto ambiental toda acción del hombre sobre el medioambiente, lo que implica que toda actividad lo afecta en mayor o menor grado. Además, lo cierto es que los responsables de la industria minera, como los de tantas otras, no han sido conscientes hasta fechas relativamente recientes de la necesidad de que las mismas sean ambientalmente sostenibles (Oyarzun y col., 2011).

Las reglamentaciones ambientales que rigen la actividad minera exigen la elaboración de un informe de impacto ambiental que contemple las diferentes etapas del proyecto, incluso el plan de cierre. Este deberá ser evaluado por organismos competentes, quienes autorizarán o impedirán el inicio de las operaciones, comprendiendo estas la extracción y beneficio de



minerales. Asimismo, una vez comenzadas las mismas, las empresas deberán presentar actualizaciones del informe original y permitir la realización de controles e inspecciones en forma continua, a fin de prevenir daños al medioambiente y mitigarlos en el caso de producirse.

Distintos grupos de investigación, en un esfuerzo por lograr reducir los niveles anómalos de metales pesados a valores aceptables e inocuos para el ecosistema, centran su trabajo en el desarrollo de materiales inorgánicos adecuados para el saneamiento de aguas y la bibliografía científica disponible muestra que una forma viable de retener metales es a través del fenómeno de adsorción y también evidencia los diversos sólidos ensayados con este propósito. Entre los materiales empleados en experiencias de adsorción se encuentran carbones activados, zeolitas y minerales arcillosos principalmente pertenecientes al grupo de la esmectita.

La transferencia selectiva de uno o más solutos de una fase fluida a la superficie de partículas sólidas se denomina adsorción, el material que se concentra es llamado adsorbato y adsorbente al sólido que retiene. La selectividad de un adsorbente hace posible la separación de ciertos solutos presentes en una solución y los mecanismos de interacción entre adsorbato-adsorbente pueden ser variados (Jung y col., 1998).

La esmectita es un material laminar cuya morfología estructural es del tipo 2:1 o T-O-T, donde dos capas tetraédricas de silicio se encuentran unidas por una capa octaédrica de aluminio, conformando una lámina. Una característica distintiva de estos sólidos son las cargas laminares que surgen por sustitución de átomos de Si^{4+} , situados en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga como el Al^{3+} , igualmente ocurren reemplazos de Al^{3+} de la capa octaédrica por Mg^{2+} y Fe^{2+} , lo cual produce un desbalance eléctrico contrarrestado con cationes alcalinos y alcalinotérreos que se sitúan en la región de la estructura identificada como espacio interlaminar (Brown y Brindley, 1980).

Este material es adsorbente por naturaleza, dicha capacidad puede explicarse por sus propiedades fisicoquímicas resultantes del tamaño de partícula, morfología estructural y sustituciones isomórficas mencionadas anteriormente, las cuales les confieren gran área superficial y a su vez un considerable número de sitios activos que permiten su interacción con



distintas sustancias. Asimismo, los cationes que equilibran el déficit de cargas pueden desplazarse con facilidad cuando el sólido es puesto en contacto con una solución saturada en otros cationes, propiedad identificada como capacidad de intercambio (Newman, 1987).

Diversas publicaciones reportan el empleo exitoso de materiales naturales en la transferencia de metales y otras hacen referencia a tratamientos térmicos, ácidos, alcalinos, sódicos y de pilarización entre otros, aplicados para modificar alguna propiedad fisicoquímica que favorezca la adsorción y permita inmovilizar mayores tenores de metales presentes en fase líquida.

Material esmectítico en estado natural fue empleado como sustrato en ensayos de retención de zinc en medio acuoso, obteniéndose resultados satisfactorios (Venaruzzo y col., 2004). Experiencias de adsorción de hierro y zinc, usando zeolita y bentonita sin modificar, mostraron el alto potencial de estos materiales para retenerlos (Sheta y col., 2003).

La pilarización es un procedimiento que permite cambiar la estructura de una esmectita y consiste en introducir grandes hidroxilaciones, formados por hidrólisis de sales metálicas, en el espacio existente entre las láminas y una posterior calcinación crea clusters denominados pilares, estos materiales son conocidos en la literatura como PILC's. El interés en este proceso radica en la posibilidad de controlar la química de la superficie y el tamaño de poros del precursor. Arcillas pilareadas presentaron capacidad para remover cobre, cromo y plomo (Danyun y col., 1996, Volzone y Garrido, 2008).

Los valores de remoción obtenidos en prácticas realizadas usando bentonita con una previa activación ácida, determinaron que el tratamiento favorece la adsorción de cobre, níquel y zinc (Venegris y col., 2001). Asimismo, la modificación del sólido adsorbente mediante un tratamiento de homoionización sódica, aplicado para incrementar el espaciado interlamina del material arcilloso, aumenta la adsorción de níquel y cobalto (Triantafyllou y col., 1999).

La remoción de metales por adsorción en minerales arcillosos se comprueba en la literatura científica, demostrando ser materiales eficientes para fijar sobre su superficie iones metálicos en solución, independientemente que se utilicen en forma natural o luego de ser modificados (Volzone, 2004).



La toba, roca formada por litificación de componentes piroclásticos, contiene minerales arcillosos y su proporción depende del grado de alteración. En tanto que la bentonita es una roca conformada esencialmente por esmectita con otros minerales subordinados tales como cuarzo, feldespatos y yeso. Ambas, revisten interés en el campo de la remediación ambiental debido a la fase esmectítica constituyente.

La utilización de estos recursos de origen vulcano-sedimentario implicaría efectuar una explotación comúnmente a través de minería a cielo abierto, lo expresado parecería contradecirse con lo enunciado inicialmente. Sin embargo, la extracción de estos materiales no contribuye a la generación de drenaje ácido ya que resulta geológicamente improbable hallar sulfuros metálicos en el ambiente de formación de estos depósitos y los impactos generados por su extracción son de fácil remediación. Contrariamente, el empleo de los mismos representa una forma potencial de revertir la problemática ambiental derivada de la explotación de minerales metálicos, los cuales tienen una génesis completamente diferente.

Por lo expuesto, en el presente trabajo se examinó la capacidad de adsorción de una roca tobácea y otra bentonítica, ambas procedentes de depósitos situados en la provincia de Neuquén, Argentina. Los ensayos iniciales, llevados a cabo con fracciones granulométricamente diferentes de ambos materiales, permitieron evaluar la adsorción de plomo, cadmio y zinc contenidos en soluciones monosoluto, tres elementos metálicos presentes con frecuencia en efluentes residuales. Los resultados logrados fueron útiles para identificar el material con mejor comportamiento y seleccionarlo para proseguir y profundizar las experiencias, variando las condiciones experimentales del sistema.

Existen dos posibles formas de utilización del material en procesos de adsorción, polvo y conformados, el modo de empleo obedecerá al tipo de sistema en el cual se lo aplique. Considerando el comportamiento de la bentonita en suspensión, los extrudados resultarán más adecuados en sistemas dinámicos. Lo señalado, motivó la elaboración de conformados o extrudados los cuales deben mantener su forma en el proceso, característica lograda por calentamiento. La temperatura óptima de tratamiento del material será aquella que otorgue esta cualidad y permita conservar la capacidad de adsorción, las experiencias efectuadas con este propósito constituyen la última etapa del presente estudio.

Capítulo I

— MINERALES ARCILLOSOS —

Clasificación y Propiedades

Capítulo I

MINERALES ARCILLOSOS

Clasificación y Propiedades

La literatura científica señala a los minerales arcillosos como adsorbentes naturales, especialmente aquellos comprendidos en el grupo de la esmectita, además muestra como diferentes tratamientos pueden acrecentar esta capacidad. La singularidad mencionada motivó las pruebas exhibidas en el presente estudio, destinadas a evaluar la eficiencia de remoción de plomo, cadmio y zinc por rocas tobáceas y bentoníticas, seleccionadas por contener esta fase mineralógica.

Los minerales arcillosos son aluminosilicatos laminares con pequeño tamaño de partícula y elevada área superficial. Comúnmente las láminas poseen carga eléctrica neutralizada por cationes de compensación, ubicuos en la región interlaminares, susceptibles de ser reemplazados por otros cationes a través de un proceso de intercambio.

Las propiedades fisicoquímicas citadas en el párrafo precedente son de gran importancia para comprender la diversidad de aplicaciones industriales de estos materiales, razón por la cual serán detalladas en este capítulo. Asimismo, se expondrá la clasificación de los minerales arcillosos basada en su conformación estructural.

Es importante señalar que en el Capítulo IV “Materiales adsorbentes – Génesis y procedencia”, se describirá la localización de los depósitos como así también el origen de ambas rocas ensayadas y en el actual apartado se especificará el aprovechamiento industrial de estos recursos naturales.

1.1. Minerales arcillosos.

Los minerales arcillosos son filosilicatos hidratados, los iones de su estructura se encuentran coordinados tetraédrica y octaédricamente y están arreglados en una serie de planos paralelos que al unirse forman láminas (Brown y Nadeau, 1984).

Estos materiales se encuentran presentes en las tobas, en proporciones variables dependiendo del grado de alteración y son los componentes mayoritarios de las arcillas, comúnmente se presentan en la naturaleza asociados a fases minerales tales como cuarzo, feldespato, sulfatos y carbonatos, entre otras.

El término arcilla, según los comités AIPEA (Asociation Internationale Pour L'Etude des Argiles) y CMS (Clay Minerals Society), tiene la siguiente acepción: "Material natural constituido por minerales de grano fino, que se comporta plásticamente con el agua y que endurece al ser secado o tratado térmicamente a alta temperatura" (Guggenheim y Martin, 1995). Como anteriormente se mencionó, las arcillas contienen fundamentalmente minerales arcillosos y también no arcillosos que en conjunto son los que imparten tanto la plasticidad del material como las propiedades de secado y cocción.

1.2. Estructura de los minerales arcillosos.

Los minerales arcillosos se caracterizan por su conformación estructural y es posible reconocer dos unidades fundamentales, ambas se desarrollan bidimensionalmente. Una de estas unidades básicas está formada por tetraedros de composición SiO_4 que polimerizan compartiendo los tres oxígenos basales originando un reticulado hexagonal, capa denominada tetraédrica (T), Figura 1.1.

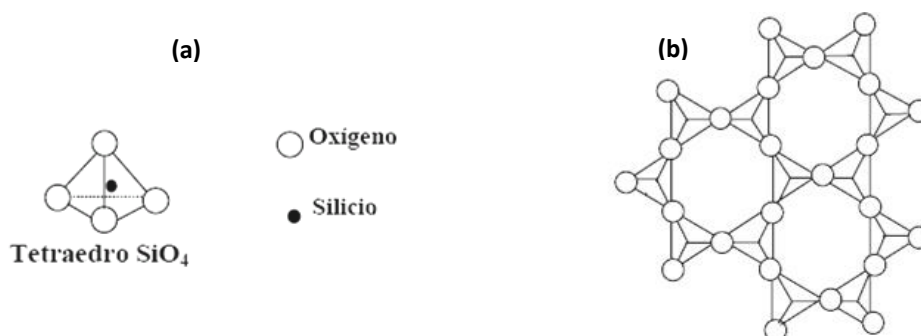


Figura 1.1. Estructura de la capa tetraédrica (T), (a) tetraedros de silicio – (b) capa tetraédrica.

La restante unidad está formada por cationes rodeados de seis oxígenos coordinados octaédricamente que polimerizan compartiendo cuatro oxígenos, capa llamada octaédrica (O), Figura 1.2. Los cationes octaédricos son comúnmente aluminio, hierro y magnesio pero en algunas especies de minerales arcillosos pueden presentarse otros cationes.

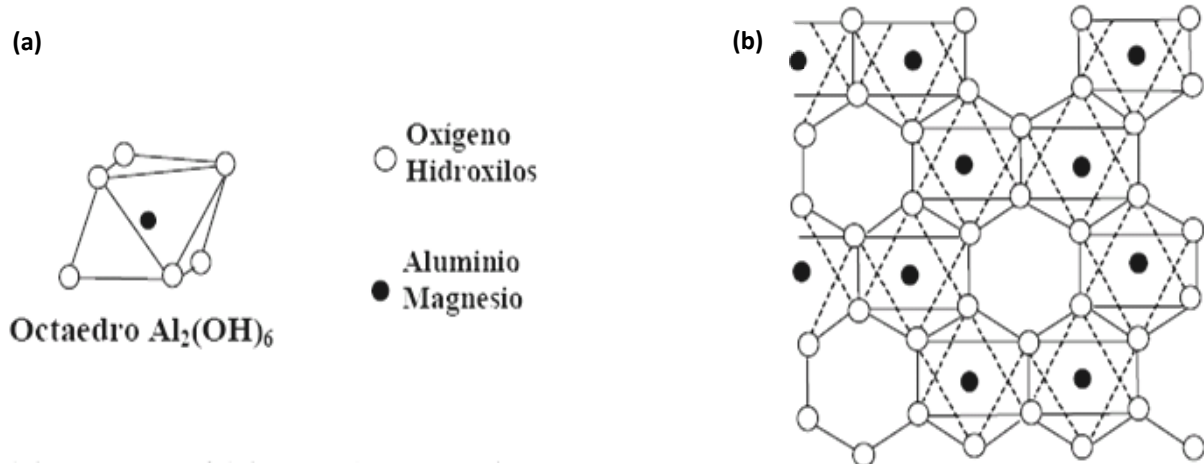


Figura 1.2. Estructura de la capa octaédrica (O), (a) octaedros de aluminio – (b) capa octaédrica.

Considerando que la menor unidad estructural está conformada por tres octaedros, es posible reconocer dos clases de capas octaédricas, *trioctaédricas* y *dioctaédricas*. La primera denominación se asigna en el caso de que los tres octaedros estén ocupados es decir, presenten un catión en su centro. Si solo dos octaedros están ocupados y el tercero se encuentra vacante, la capa es llamada dioctaédrica.

El plano de unión entre la capa tetraédrica y octaédrica está constituido por los oxígenos apicales de los tetraedros, dispuestos perpendicularmente a los basales, mas grupos oxhidrilos situados en los vértices sin compartir que se disponen en el centro de cada anillo hexagonal.

La unión de una capa tetraédrica (T) con una octaédrica (O) forma una lámina T-O también llamada 1:1, donde el plano de aniones no compartidos de la capa octaédrica está formado completamente por oxhidrilos, Figura 1.3. Mientras que, una capa octaédrica situada entre dos tetraédricas constituye una lámina T-O-T denominada también 2:1, Figura 1.4.

Una particularidad de estos minerales son los reemplazos isomórficos que ocurren a nivel estructural, donde iones de similar radio pero de carga diferente sustituyen al Si^{4+} y Al^{3+} de los tetraedros y octaedros, respectivamente. En la capa tetraédrica el Si^{4+} puede ser reemplazado por Al^{3+} o Fe^{3+} , en tanto que el Al^{3+} de la capa octaédrica puede ser sustituido por Fe^{2+} o Mg^{2+} . Esta situación origina un desbalance eléctrico de cargas, las cuales son equilibradas por distintos cationes entre ellos Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} llamados cationes de intercambio, situados en el espacio interlaminar (Newman, 1987; Bergaya, 2011).

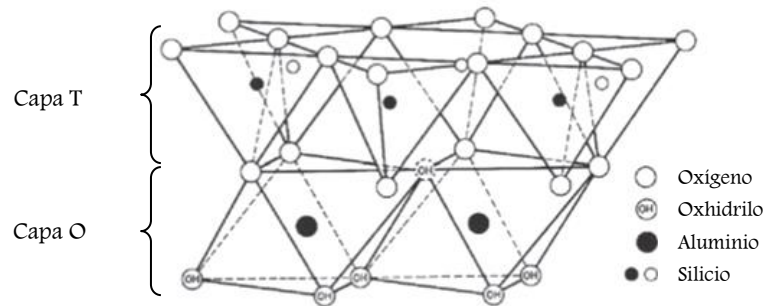


Figura 1.3. Lámina T-O, también denominada 1:1.

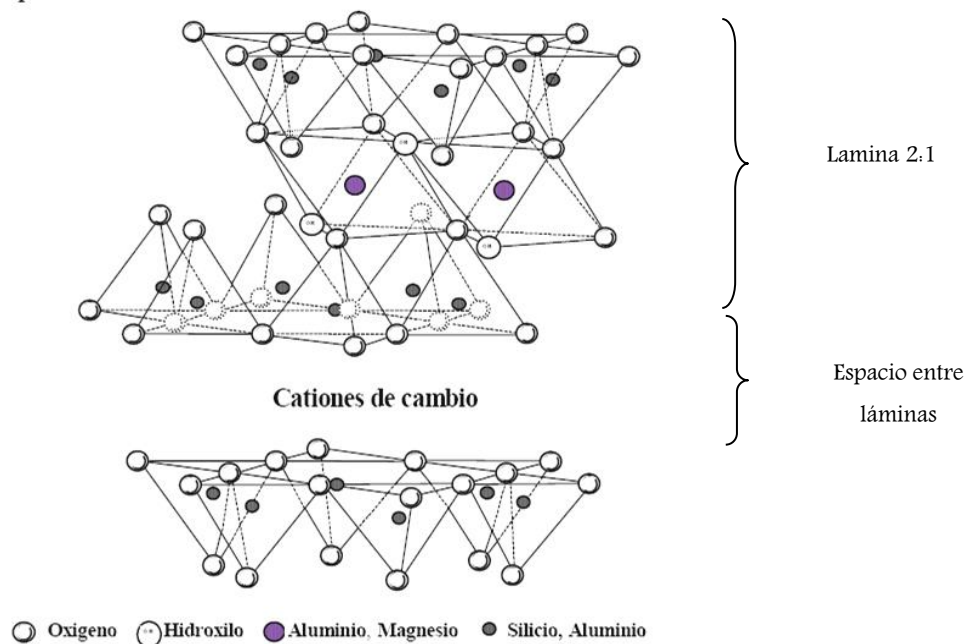


Figura 1.4. Lámina T-O-T, también llamada 2:1.



1.3. Clasificación de los minerales arcillosos.

En la Tabla 1.1 se expone la clasificación de los minerales arcillosos, identificándose ocho grupos principales y el criterio para esta división se basa en el tipo de empaquetamiento que puede ser 1:1 (T-O) o 2:1 (T-O-T) y la subdivisión se fundamenta en la carga por fórmula unidad y tipo de interlamina (Brindley y Brown, 1980; Brigatti, 2006).

Los minerales arcillosos que poseen una estructura laminar del tipo 1:1 o T-O, se caracterizan por la ausencia de cationes de compensación entre las láminas debido a que la carga laminar se aproxima a cero. La ocupación catiónica a nivel octaédrico permite distinguir dos subgrupos, serpentina y caolín. El primero es trioctaédrico (rico en magnesio) y una especie representativa del mismo es el crisotilo. El segundo es dioctaédrico (rico en aluminio) y el mineral característico es la caolinita.

En los filosilicatos con estructura laminar del tipo 2:1 o T-O-T, se presenta un grupo con carga laminar próxima a cero y sin cationes en el espacio interlaminar y en función del carácter octaédrico se divide en dos subgrupos, talco y pirofilita, trioctaédrico y dioctaédrico respectivamente.

Los grupos de minerales arcillosos con empaquetamiento T-O-T que poseen cationes interlaminares hidratados e intercambiables se diferencian entre sí por el valor de la carga laminar. El grupo de la esmectita tiene una carga que varía entre 0,2 y 0,6, mientras que en el grupo de la vermiculita este valor oscila entre 0,6 y 0,9. Asimismo, en ambos grupos se reconocen especies dioctaédricas y trioctaédricas.

El grupo de la mica se caracteriza porque los cationes situados en el espacio interlaminar no se encuentran hidratados y la carga laminar se aproxima a la unidad. La biotita, flogopita y lepidolita son especies trioctaédricas, perteneciendo la moscovita y paragonita al subgrupo de mica trioctaédrica. En el grupo de mica frágil la carga laminar se incrementa y el valor es próximo a 2.

El grupo de la clorita tiene una carga laminar variable y el espaciado interlaminar se encuentra ocupado por una capa de hidróxido. En la Tabla 1.1 se incluye finalmente el grupo sepiolita-palygorskita, estos filosilicatos 2:1 se caracterizan por presentar microscópicamente hábito fibroso y a nivel estructural una inversión periódica en la orientación y polaridad de los tetraedros que originan una discontinuidad lateral de la capa octaédrica, determinando una estructura en cadena según el eje C.



Tabla 1.1. Clasificación de los minerales arcillosos.

| Lámina | Grupo | Sub-grupo | Especies representativas |
|--------|------------------------|---------------------------|---|
| 1.1 | Serpentina-Caolín | Serpentina | Crisolito Antigorita Lizardita |
| | | Caolín | Caolinita Dickita Nacrita |
| 2.1 | Talco-Pirofilita | Talco | Talco Willenseita |
| | | Pirofilita | Pirofilita |
| | Esmectita | Esmectita Trioctaédrica | Saponita Hectorita Sauconita |
| | | Esmectita Dioctaédrica | Montmorillonita Beidellita Nontronita |
| | Vermiculita | Vermiculita Trioctaédrica | Vermiculita Trioctaédrica |
| | | Vermiculita Dioctaédrica | Vermiculita Dioctaédrica |
| | Mica | Mica Trioctaédrica | Flogopita Biotita Lepidotita |
| | | Mica Dioctaédrica | Illita Moscovita Paragonita |
| | Mica Frágil | Mica Frágil Trioctaédrica | Clintonita Anandita |
| | | Mica Frágil Dioctaédrica | Margarita |
| | Clorita | Clorita Trioctaédrica | Clinoclora Chamosita Nimita |
| | | Clorita Dioctaédrica | Donbassita |
| | Sepiolita-Palygorskita | Sepiolita | Sepiolita |
| | | Palygorskita | Palygorskita |



1.4. Esmectita.

Las experiencias de adsorción detalladas en el presente estudio fueron efectuadas usando como sustrato una toba y una bentonita de disímil procedencia y entre las fases mineralógicas constituyentes ambos materiales contienen esmectita en proporciones variables, razón por la cual se describirá en particular este grupo de minerales.

La esmectita es un grupo especial de minerales arcillosos expandibles, según se indicó en la Tabla 1.1., con un espacio interlamilar considerable, alta capacidad de hinchamiento e intercambio catiónico (CIC). Estas propiedades fisicoquímicas hacen que su campo de aplicación sea muy amplio y además, otras cualidades tales como disponibilidad, facilidad en su extracción y reducido costo contribuyen al extenso empleo.

Estructuralmente las esmectitas presentan una relación 2:1 entre unidades fundamentales es decir, dos capas tetraédricas y una capa octaédrica central. En la Figura 1.2, es posible apreciar la disposición de las capas que dan lugar a una lámina.

Estos filosilicatos se caracterizan por presentar sustituciones isomórficas dentro de su estructura cristalográfica tanto a nivel tetraédrico como octaédrico, donde pueden producirse reemplazos de Si^{4+} por Al^{3+} o Fe^{3+} y de Al^{3+} por Mg^{2+} o Fe^{2+} , respectivamente (Newman, 1987). La sustitución de iones por otros de menor carga produce un desbalance eléctrico en la estructura, generando una carga neta negativa que varía entre 0,2 y 0,6 contrarrestada por el ingreso de cationes en el espacio interlamilar tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} entre otros, estos se encuentran débilmente ligados, presentan un estado variable de hidratación y son de fácil intercambio, además, las diferentes sustituciones originan distintas especies esmectíticas (Newman, 1987).

La naturaleza y el grado de hidratación de los cationes de compensación, situados en la capa de intercambio, inciden sobre la distancia de separación de las láminas. Este espaciado basal denominado $d(001)$ puede estimarse por Difracción de Rayos X (DRX). Cuando las esmectitas se encuentran completamente deshidratadas tienen un valor de separación mínimo equivalente a 0,96 nm (9,6 Å) variando entre 1,2 -1,8 nm (12-18 Å) a temperatura ambiente, valor que depende del catión y su grado de hidratación (Brindley y Brown, 1980; Brigatti, 2006).



Según la clasificación establecida para los minerales arcillosos, Tabla 1.1, se reconocen dos clases de esmectita diferenciadas por la ocupación iónica de la capa octaédrica. Si todos los octaedros están ocupados la capa se denomina trioctaédrica y si solo dos tercios de los octaedros están ocupados, entonces, la capa recibe el nombre de dioctaédrica. La montmorillonita, beidelita y nontronita integran el subgrupo de esmectita dioctaédrica mientras que, la saponita, hectorita y sauconita pertenecen al subgrupo de esmectita trioctaédrica (Brindley y Brown, 1980; Bergaya, 2011).

1.4.1. Propiedades.

La morfología laminar y el pequeño tamaño de partícula, inferior a 2 μm , confieren a la esmectita valores elevados de área superficial, además, la existencia de cargas laminares contrarrestadas por iones de compensación son características que en conjunto conceden reactividad superficial y explica su capacidad de adsorción, intercambio catiónico e hinchamiento, propiedades que se describirán en los siguientes ítems.

1.4.1.1. Capacidad de intercambio catiónico.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una propiedad fundamental que poseen las esmectitas, hace referencia a la posibilidad de intercambiar los cationes adheridos en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares o en otros espacios por cationes presentes en una solución acuosa en contacto con el mineral.

Las cargas negativas de un mineral, equivalentes a la capacidad de intercambio catiónico, pueden generarse por reemplazos isomórficos en la estructura cristalina, enlaces no saturados en los bordes y superficies externas o por disociación de grupos hidroxilos. Las cargas que se producen por sustituciones isomórficas, denominadas cargas permanentes, son independientes del pH a diferencia de aquellas generadas en los bordes (Harland, 1994).



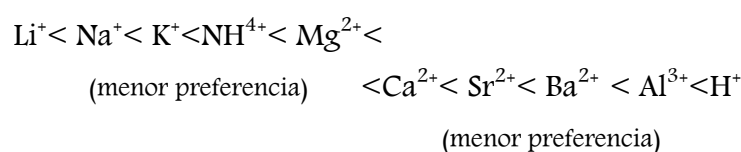
Las sustituciones isomórficas que ocurren en las capas octaédricas y tetraédricas, generan una descompensación de cargas, déficit que se contrarresta mediante cationes alcalinos y alcalino térreos, llamados cationes de intercambio, siendo los más frecuentes sodio, potasio y calcio ubicados en las posiciones interlaminares, estos tienen la particularidad de intercambiarse fácilmente (Picasso, 2008; Sun Kou, 2004). El intercambio dependerá de la valencia de los cationes y su grado de hidratación (cantidad de moléculas de agua asociadas al catión) como así también de las características del sólido, entre ellas tamaño de partícula y estructura.

Los iones de carga semejante deberían ser atraídos por igual sin embargo, su hidratación determina la fuerza de atracción. La selectividad aumenta cuanto mayor es el radio del ión ya que será menor la hidratación, alcanzando fácilmente los puntos de carga negativa del sólido/arcilla. En el caso de cationes de diferente carga o multivalentes, resultaran más fuertemente atraídos aquellos que presenten mayor valencia, esto significa que predominará la atracción de los iones divalentes sobre los monovalentes.

Considerando la carga, el orden decreciente que establece la preferencia por el sustrato para cationes mono y divalentes respectivamente, es la siguiente:



El orden decreciente de selectividad iónica por la superficie de un sólido/arcilla cargado se establece a través de una serie denominada liotrópica (Carretero y Pozo, 2007). Esta dispone la secuencia preferencial de atracción aunque en ella no se considera el adsorbente, pudiendo alterarse el orden en función del mismo.



Serie liotrópica



1.4.1.2. Área Superficial.

Esta propiedad, ligada al pequeño tamaño de partícula, es sumamente importante cuando estos materiales son utilizados en adsorción debido a que cuanto mayor sea el área superficial mayor cantidad de una determinada sustancia podrá ser homogéneamente distribuida sobre ella.

1.4.1.3. Hinchamiento.

La esmectita puede incorporar moléculas de agua en el interior de su estructura, lo cual implica significativas modificaciones volumétricas debido a la separación de las láminas. Cuando el mineral se encuentra completamente deshidratado las láminas están muy próximas y la distancia de separación es del orden de 9,6 a 10 Å, en contacto con agua se produce la hidratación de los cationes de intercambio situados en la región interlaminar, incrementando así el espaciado basal a valores superiores de 12,0 Å.

En la hidratación de los cationes las moléculas de agua orientan sus dipolos negativos hacia el catión, debilitando así la interacción electrostática entre las láminas cargadas negativamente y los cationes interlaminares. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras.

Cuando el catión interlaminar es el sodio, la esmectita tiene una gran capacidad de hinchamiento pudiendo producirse la completa disociación de las láminas, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Contrariamente si tienen calcio o magnesio como cationes de cambio, su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida (Marques Palermo de Aguiar y Cardoso Novaes, 2002).



1.4.1.4. Plasticidad.

El agua al revestir las láminas crea un efecto lubricante posibilitando el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas, este deforma el material sin producir rotura. La plasticidad disminuye a medida que se reduce la proporción de agua, contrariamente si la cantidad de agua se incrementa el distanciamiento entre partículas aumenta y el material pierde cohesión comportándose como un líquido viscoso.

El método de Atterberg permite conocer las características plásticas determinando el límite de consistencia, plástico y líquido de un sólido arcilloso. La diferencia entre los dos últimos se denomina índice de plasticidad, el cual indica el agua requerida para lograr la plasticidad del material. El límite de consistencia separa el estado sólido del semisólido, el límite plástico separa el estado semisólido del plástico y define el contenido mínimo de agua a partir del cual el material pierde su comportamiento plástico mientras que, el límite líquido separa el estado plástico del viscoso y precisa la cantidad de agua necesaria para que el material sea capaz de fluir. La información respecto al comportamiento de un material arcilloso en contacto con agua, brindada por los límites de Atterberg, resulta de gran importancia para ciertas aplicaciones industriales.

1.4.1.5. Tixotropía.

El vocablo “tixotropía” proviene del griego “thixis” cuya acepción es cambio y se aplica para describir un fenómeno propio de las suspensiones coloidales, el cual comprende la pérdida de consistencia del coloide al agitarlo y su posterior recuperación al cesar la agitación, debido a la formación de un gel de apariencia sólida (Newman, 1987).

Las arcillas tixotrópicas cuando son amasadas se convierten en un líquido viscoso, si luego se las deja en reposo recuperan la cohesión gelificándose. Para que una arcilla muestre este especial comportamiento deberá poseer un contenido en agua próximo a su límite líquido.



Los coloidales en reposo se encuentran en equilibrio eléctrico ya que los cationes del medio logran el balance de las cargas y mantienen a las partículas negativas de arcilla con un determinado distanciamiento, una enérgica agitación modifica la orientación de los cationes y se altera el equilibrio, consecuentemente la consistencia disminuye al incrementarse la distancia de separación de las partículas. Esta condición se revierte gradualmente en estado de reposo.

1.5. Bentonita.

La bentonita es una roca compuesta principalmente por minerales arcillosos del grupo de la esmectita, originada por transformación natural de cenizas volcánicas. La formación se detallará en el Capítulo IV “Materiales adsorbentes – Génesis y procedencia”.

Esta roca fue descubierta en el año 1888 en Fort-Benton, estado de Wyoming, Estados Unidos, lugar de donde tomó su nombre. Este material destacado presentaba propiedades jabonosas y la particularidad de hincharse aumentando varias veces su volumen en contacto con agua y además formaba geles tixotrópicos, características que le otorgaban un alto valor comercial y permitieron un gran desarrollo industrial en Wyoming, impulsando a su vez la búsqueda de nuevos yacimientos. Desde su descubrimiento, los estudios y las aplicaciones de la bentonita se han multiplicado a un ritmo acelerado (Pinzón Bello y Requena Balmaseda, 1996).

Las numerosas aplicaciones industriales de la bentonita son atribuibles a las propiedades fisicoquímicas de los minerales esmectíticos predominantes en su conformación, las cuales fueron descriptas en los ítems precedentes.

La naturaleza del catión interlamilar determina la capacidad de hinchamiento y esta propiedad es utilizada industrialmente como criterio de clasificación, reconociéndose así los siguientes tipos de bentonita natural: **(a)** *bentonita altamente hinchable o sódica*, donde el sodio es el catión preponderante en el espaciado interlamilar, **(b)** *bentonita poco hinchable o cálcica*, en la cual el calcio es el catión intercambiable mayoritario. Asimismo, es posible modificarla por diferentes tratamientos obteniéndose la denominada bentonita activada.



El procedimiento de activación también se emplea como criterio de calcificación y el mismo permite distinguir (c) *bentonita con activación alcalina*, proceso por el cual se logra la supremacía de cationes alcalinos en el espaciado interlaminar y mejora la plasticidad, viscosidad y tixotropía, (d) *bentonita con activación ácida*, tratamiento destinado a eliminar impurezas y mejorar la capacidad de adsorción del material y (e) *bentonita organofílica*, donde los cationes de intercambio son sustituidos por iones orgánicos (Lagaly, 1984).

1.5.1. Aplicaciones industriales.

A los fines industriales, los materiales arcillosos pueden clasificarse en *comunes* y *especiales*. Los primeros son utilizados principalmente en alfarería, construcción y en el sector cerámico ya que para ellos, las especificaciones químico-mineralógicas y propiedades físicas no son muy exigentes. Las mismas se destinan a la fabricación de ladrillos huecos, tejas y cerámicos, obteniéndose piezas de un color rojo característico debido al elevado tenor de óxido de hierro que suele superar 2,5 %. También se emplean para alfarería y agregados ligeros en la elaboración del cemento. Sin embargo, la bentonita pertenece al grupo de *arcillas especiales*, materiales con una mineralogía definida y propiedades fisicoquímicas determinadas (Díaz Rodríguez y Torrecillas, 2002), susceptibles de ser mejoradas por medio de activación. El valor comercial es mayor que el de las arcillas comunes y se incrementa aún más cuando son activadas.

La comercialización de bentonita en el país durante el periodo 2003–2005, valores expresados en porcentajes, se representó gráficamente en la Figura 1.5 donde se muestra la demanda de las principales industrias que hacen uso de este material. El mayor porcentaje del volumen explotado que representa el 53 % fue destinado al petróleo, 23 % se aplicó en fundición, 7 % se empleó en la elaboración de alimentos balanceados, 5.4 % se utilizó para activación, 2,4 % fue usada como clarificante y los menores porcentajes se utilizaron en obras públicas y cerámica¹. Esta tendencia se mantuvo en años posteriores, siendo la industria del petróleo y fundición las que utilizan los mayores volúmenes explotados.

¹ Datos publicados por el Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR).



Estados Unidos, Rusia y Japón son los mayores productores, estos tres países explotan el 57 % del total mundial mientras que, los principales países importadores son Canadá, Alemania, Francia y Brasil. En Argentina, las importaciones de bentonita son poco significativas respecto al volumen exportado ya que la producción nacional de bentonita atiende satisfactoriamente los requerimientos de la demanda interna, tanto en cantidad como en calidad. Parte de los volúmenes explotados se exportan a Brasil y en menor medida Chile, Paraguay, Uruguay y Colombia².

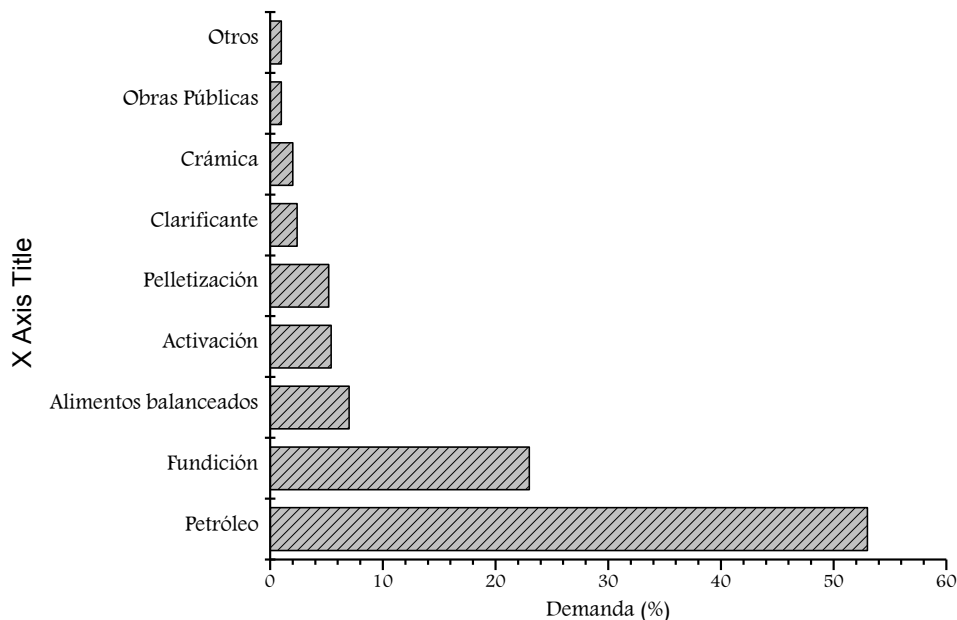


Figura 1.5. Principales destinos de la bentonita explotada en Argentina.
Periodo 2003-2005³.

El diferente comportamiento de la bentonita natural en contacto con el agua como consecuencia del catión de cambio principal y también de los tratamientos aplicados para mejorar alguna de sus propiedades define el campo de aplicación, Tabla 1.2, algunos de los usos más importantes serán mencionados en los próximos puntos.

http://www.segemar.gov.ar/P_Oferta_Regiones/Oferta/index.htm

² Datos publicados por el Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR).

http://www.segemar.gov.ar/P_Oferta_Regiones/Oferta/index.htm

³ Hevia R., (2007). Bentonitas propiedades y usos industriales. SEGEMAR, Cuaderno Tecnológico No. 3.



Tabla 1.2. Principales usos de la bentonita natural y activada⁴

| Industria | Bentonita Natural (Ca ²⁺ – Mg ²⁺) | Bentonita Natural (Na ⁺) | Bentonita Activada (alcalina) | Bentonita Activada (ácida) | Bentonita Organofílica |
|-------------------------|--|--------------------------------------|-------------------------------|---|----------------------------|
| Fundición | — | Componente en arenas para moldeo | | — | — |
| Petrolera | — | Agente Tixotrópico | | — | Fluidos no iónicos |
| Alimenticia | Refinación de azúcar, clarificación de vinos y jugos | | | | — |
| Química | Carga para caucho y plástico | — | — | Catalizadores Carga para caucho y plástico | — |
| Cerámica | Pastas | Esmaltes | — | — | — |
| Construcción | Plastificante en concretos, sellador, lubricante | | | — | — |
| Farmacéutica | Materia prima para tierras medicinales, ungüentos y cosméticos | | | — | — |
| Minera | Pelletización de minerales | | | — | — |
| Aceite/grasa comestible | Refinación Decoloración Purificación | — | — | Refinación Decoloración Purificación | — |
| Limpieza | Aditivos en jabones | | | — | — |
| Pintura | — | — | — | — | Estabilizador y extendedor |

1.5.1.1. Industria petrolera.

Las formulaciones implicadas en la preparación de los lodos de perforación han sufrido modificaciones con el tiempo sin embargo, esta aplicación continúa siendo el mayor mercado de la bentonita.

Los lodos o fluidos bentoníticos son usados para arrastrar los fragmentos (detritos) producidos durante la perforación y enfriar simultáneamente la herramienta de corte además, son útiles para formar una película impermeable en la pared del pozo que impide que el agua se filtre a través de las formaciones atravesadas.

⁴ Hevia R., (2007). Bentonitas propiedades y usos industriales. SEGEMAR, Cuaderno Tecnológico No. 3.



Los lodos tienen que ser lo suficientemente viscosos para facilitar la remoción de los detritos y también tener propiedades tixotrópicas óptimas a fin de evitar que los pequeños trozos de rocas se asienten en el fondo al detenerse en forma temporal la inyección del fluido. La bentonita sódica es la más apropiada y la proporción en la preparación varía de 2 % a 5 %, en situaciones especiales se emplea la organofílica y su contenido en el lodo no supera el 2 %. La preparación dependerá de diversos factores tales como formación geológica, profundidad y temperatura del pozo, entre otros.

1.5.1.2. Industria de la fundición.

La bentonita mezclada con arena en una proporción que oscila entre 5 y 10 %, constituye la denominada arena de moldeo. Este material arcilloso brinda cohesión y plasticidad a la mezcla, por lo cual resulta más fácil su moldeo y también otorga resistencia suficiente para mantener la forma adquirida después de retirar el molde y mientras se vierte el material fundido.

Es posible utilizar bentonita cálcica o sódica, aunque esta última se prefiere en fundiciones de mayor temperatura debido a su notable estabilidad, en tanto que la cálcica es apropiada para la confección de moldes con un importante número de detalles.

Mayormente, la reutilización de las mezclas no es posible debido a que la esmectita sometida a temperaturas mayores a 650 °C pierde en forma irreversible agua estructural y consecuentemente las propiedades de interés.

1.5.1.3. Industria alimenticia.

En la elaboración de alimentos balanceados se emplea bentonita como aglomerante en alimentos pelletizados. Asimismo, distintas publicaciones señalan como beneficios adicionales de su uso la adsorción de toxinas impidiendo que las mismas atraviesen la pared intestinal y su acción potenciadora del crecimiento como resultado de una mayor permanencia de los nutrientes en el estómago.



1.5.1.4. Industria minera.

La bentonita se utiliza como aglutinante en la producción de pellets del material previamente procedente de las tareas de separación y concentración de minerales de hierro. La proporción generalmente adicionada es de aproximadamente 0,5 % y aunque no existen especificaciones normalizadas, se emplea bentonita sódica tanto natural como activada, dado que con ellas se obtienen pellets con las resistencias en verde y en seco requeridas así como una resistencia mecánica elevada tras la calcinación.

1.5.1.5. Industria farmacéutica.

La industria farmacéutica utiliza bentonita como excipiente (sustancia inactiva empleada para incorporar el principio activo) para elaborar productos de uso tópico u oral, principalmente porque no puede ser absorbida por el cuerpo humano, no es irritante y tampoco tiene efectos tóxicos.

Puede funcionar como adsorbente, estabilizante, espesante o modificador de la viscosidad. Cuando se usa como parte de una preparación que será administrada en forma oral, su naturaleza adsorbente puede enmascarar el sabor de otros ingredientes o relentizar la liberación de ciertos fármacos catiónicos. Generalmente la cantidad de bentonita fluctúa entre 0,5-5 % cuando se aprovecha como agente de soporte y de 1 a 2 % como adsorbente.

1.5.1.6. Material de sellado.

Sólidos bentoníticos también se emplean como material de sellado en depósitos de residuos, esto disminuye la permeabilidad e impide la infiltración de lixiviados en el suelo subyacente. Este mercado impulsó el desarrollo de nuevas barreras de impermeabilización donde se combina bentonita, geomembranas y geotextiles. Estas barreras, denominadas bentonitas-geosintéticos, están conformadas por una capa de bentonita situada entre una capa de geomembrana y otra de geotextil, la primera es impermeable mientras que la segunda es permeable, esto hace que la bentonita sódica utilizada hinche generando la barrera de sellado compactada.



1.5.1.7. Industria cerámica.

La adición de bentonita a una pasta cerámica incrementa la plasticidad de la misma, mejora la resistencia mecánica en crudo como el color de quemado del bizcocho, favorece el esmaltado y facilita el prensado del material en seco y con cierto porcentaje de humedad.

1.5.1.8. Otras aplicaciones.

Este material, tanto natural como activado, tal vez sea el que tenga mayor número de utilidades industriales. También se aplica como ablandador de agua en la industria de detergentes, debido a su capacidad de intercambio catiónico. Asimismo, la bentonita organofílica es apropiada para fabricar pinturas, grasas y lubricantes donde se emplea como agente gelificante y tixotrópico a causa de su hinchamiento y dispersión en solventes orgánicos. Igualmente, se usa en la producción de plásticos y cauchos como agente tixotrópico y espesante, respectivamente. En agricultura, esta roca arcillosa permite mejorar las propiedades de los suelos arenosos y ácidos. Además, es un material conveniente para decolorar y clarificar ya que su elevada superficie específica le confiere capacidad de adsorción y por ello se utiliza en la elaboración de aceites y vinos. La bentonita con un marcado carácter tixotrópico y alto hinchamiento es utilizada en el campo de la ingeniería civil para cementar fisuras y grietas en rocas, evitando así el derrumbe de túneles o excavaciones, entre otras aplicaciones.

1.5.1.9. Adsorbente.

En los últimos años, la preocupación por el cuidado del medio ambiente ha conducido a realizar intensos estudios, cuyo propósito fundamental es lograr la remoción de contaminantes empleando materiales de bajo costo, entre los que se encuentran los minerales arcillosos. Estos materiales son ensayados como adsorbente de variados compuestos orgánicos, inorgánicos y gases. Se iniciaron múltiples líneas de investigación destinadas a conocer y cuantificar la capacidad de adsorción de estos sólidos.



La adsorción es un fenómeno que consiste en la adhesión de un soluto a la superficie de un sólido, involucrando así una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida o gaseosa (adsorbato). Este proceso puede ocurrir por intercambio o ser de naturaleza física (fisiadsorción) o química (quimiadsorción) y difieren entre sí por el tipo de interacción entre las fases.

La adsorción por intercambio se produce cuando los iones contenidos en una solución son atraídos electrostáticamente hacia sitios cargados de la superficie de un sustrato, fenómeno donde interviene la densidad de carga del ión. Esto implica que frente a dos posibles iones en solución, resultará más fuertemente atraído aquel con mayor carga.

La fisiadsorción consiste en la interacción adsorbato-adsorbente por la acción de débiles fuerzas de van der Waals, donde el ión adsorbido no se encuentra fijo en un lugar específico de la superficie del sólido y puede desplazarse libremente por la interface. La desorción es el proceso inverso y generalmente puede revertirse cuando la adsorción es de naturaleza física.

La adsorción química se produce cuando el adsorbato se fija sobre la superficie del adsorbente por la acción de fuerzas intensas semejantes a las de un enlace químico. La quimiadsorción es un proceso más selectivo y depende marcadamente de la naturaleza de las sustancias involucradas.

Sería incorrecto atribuir la transferencia de iones desde una fase líquida a otra sólida a un único tipo de interacción, debido a que comúnmente la adsorción se produce por una combinación de estos procesos.

En el Capítulo III “Adsorción – Aspectos Teóricos”, se detallaran las variables que controlan este fenómeno y en los puntos siguientes se hará mención a algunos de los tratamientos efectuados a los minerales arcillosos, tendientes a mejorar las propiedades fisicoquímicas e incrementar así su natural capacidad de adsorción.



1.5.1.9.1. Purificación.

La bentonita se encuentra asociada a otros minerales tales como, cuarzo, yeso, feldespatos, calcitas, dolomitas, entre otros. Es posible eliminar gran parte de las impurezas citadas, efectuando un corte granulométrico, siguiendo la ley de Stokes, concentrando así la fracción arcillosa, es decir las partículas inferiores a 2 μm .

El procedimiento seguido para llevar a cabo la purificación por sedimentación controlada, se describirá en el Capítulo V “Experimental – Procedimientos de ensayo”, debido a que fue uno de los tratamientos efectuados a los materiales en este estudio

1.5.1.9.2. Activación ácida y alcalina.

La activación ácida es un tratamiento químico que origina diferentes reacciones, inicialmente ocurre un intercambio gradual de los iones calcio, sodio, magnesio, entre otros, localizados en la capa de intercambio por hidrógenos del ácido mineral, luego el ácido disuelve parte de Fe_2O_3 y Al_2O_3 de la capa octaédrica de la esmectita lo que produce una apertura de la estructura cristalina.

La activación alcalina es otro tratamiento químico utilizado para mejorar la capacidad de adsorción. Consiste en poner en contacto los minerales arcillosos con soluciones alcalinas, comúnmente hidróxido de potasio.

Ambos procesos se llevan a cabo fijando variables tales como, temperatura, relación sólido-líquido, tiempo de contacto y concentración de la solución. Los minerales arcillosos, sometidos a estos tratamientos, adquieren propiedades texturales adecuadas tales como, porosidad y mayor superficie específica, haciéndolos aptos para su aplicación en procesos de adsorción. Sin embargo, una activación excesiva es contraproducente debido a que origina un colapso de la estructura.

Dos esmectitas, una dioctaédrica y otra trioctaédrica, activadas con ácido sulfúrico pueden ser utilizadas como adsorbente de O_2 , CH_4 y CO_2 antes y después de ser térmicamente tratadas. Los resultados experimentales muestran que los valores de



adsorción aumentan con el tratamiento ácido y también que los valores de retención de la esmectita trioctaédrica son superiores a los de la esmectita dioctaédrica. La composición química, estructura y textura de la esmectita influye en el proceso (Volzone y Ortiga, 2000). Otros investigadores determinaron que cuando el adsorbato es un gas, la capacidad de adsorción de la esmectita depende también de la característica del gas (Yang y Baksh, 1991). Asimismo, estudios efectuados con materiales tobáceos alterados en grados diferentes y consecuentemente con proporciones distintas de minerales arcillosos, fueron usados para evaluar la capacidad de adsorción de gases tras una activación ácida (Hülsken y col., 2000; Venaruzzo y col., 2000), concluyendo que el tratamiento modifica la estructura y estos cambios favorecen la capacidad de retención.

Las experiencias efectuadas sobre adsorción de Cr^{3+} , empleando materiales tobáceos alterados, indican que la activación realizada con hidróxido de potasio, es decir con un previo tratamiento alcalino, aumenta la adsorción de este ion (Hülsken y col., 2001). Si además, se concentra la fracción arcillosa, por la aplicación de un tratamiento físico, la retención se ve altamente favorecida. La adsorción de esta especie metálica en particular, depende del tipo de arcilla, contenido arcilloso y estado de polimerización del cromo (Volzone, 2000).

1.5.1.9.3. Homoionización.

Muchas de las propiedades de la esmectita, como ya se señaló, dependen de los cationes situados en la capa de intercambio, entre ellas la capacidad de adsorción. Estos cationes, débilmente ligados a las láminas, son removidos con facilidad al poner en contacto la muestra con una solución concentrada en algún catión específico, este simple procedimiento permite obtener muestras homoiónicas.

La homoionización con sodio consiste en poner en contacto la esmectita con una solución concentrada en este ión, se produce así el reemplazo de los cationes situados en la capa de intercambio por sodio. En una suspensión acuosa se producirá una mayor dispersión



de la esmectita homioiónica debido al grado de hidratación del sodio, esto hace que el espaciado interlaminar aumente facilitando la entrada del metal contaminante, no sólo al espaciado interlaminar sino a la estructura.

La afinidad de materiales homionizados por cationes en solución está relacionada con la carga y el tamaño de los mismos, siendo mayor el poder de intercambio cuando mayor sea la valencia y menor su grado de hidratación, con lo cual los iones Zn^{2+} , se intercambiarían con mayor eficiencia si en la capa de intercambio predomina el sodio en lugar de calcio (Marques Palermo de Aguiar y Cardoso Novaes, 2002).

Una bentonita homoionizada fue empleada para determinar la capacidad de remoción de Ni y Co de soluciones acuosas, los ensayos experimentales determinaron que el tratamiento facilitó la concentración de los iones presentes en la fase líquida sobre la superficie del sólido (Triantafyllou y col., 2002).

Una bentonita cálcica fue activada con una solución de carbonato de sodio, logrando sustituir el calcio por sodio en la capa de intercambio, posteriormente fue empleada para retener cobre en solución. Los resultados mostraron que la modificación por homoionización, permitió alcanzar valores de remoción de cobre superior a 95 % (Tejedor de Leon y col., 2001).

1.5.1.9.4. Pilarización.

Para este proceso se aprovecha la conocida posibilidad de intercambio catiónico y de hinchamiento de la esmectita. La pilarización de arcillas conlleva a un incremento notable en el área superficial de los materiales naturales de partida, aumentando en forma considerable la porosidad como consecuencia de la separación de las láminas del mineral debido a la incorporación de polioxocaciones de metales, denominados agentes pilarizantes (Lagaly, 1984; Gil y col., 2008).

Las arcillas pilareadas se obtienen mediante intercambio de los cationes interlaminares del mineral por polihidroxocaciones metálicos simples o mixtos, los cuales bajo un



tratamiento térmico experimentan procesos de deshidratación/deshidroxilación, formando clusters de material en forma de óxido metálico que actúan como pilares manteniendo separadas las láminas de la arcilla, esta clase de material se conoce como PILC (Pillared Interlayer Clays) (Vaughan, 1988; Volzone 2001).

1.6. Toba.

La toba es una roca piroclástica originada por procesos volcánicos y sedimentarios, su origen explica su abundancia. En el Capítulo IV “Materiales adsorbentes – Génesis y procedencia” se detallará su formación.

1.6.1. Aplicaciones industriales.

A nivel mundial, toda zona con antecedentes volcánicos posee depósitos de toba de potencia y características variables, esta roca es utilizada para ornamentación y mampostería además, finamente molida es empleada en la industria cementera. En Italia, particularmente en la zona del Vesubio, la explotación y uso en construcción es antiquísima. Asimismo, otros países como Alemania, México y Perú explotan este recurso para su aplicación en edificaciones. En Argentina, este es un mercado reciente y tanto la extracción como la elaboración de bloques es artesanal a causa de ello la producción es reducida, los mayores volúmenes explotados se destinan a la elaboración de cementos con propiedades especiales donde se aplica como adición.

1.6.1.1. Bloques para construcción.

Según lo expresado precedentemente, la toba se emplea en construcción como mampuesto, también para la confección de piezas decorativas y funcionales tales como escalones, dinteles, umbrales, bancos de jardines, columnas, entre otras.

Las características físico-mecánicas del material así como la disponibilidad y reducidos costos de extracción explican su utilización en edificaciones y ornamentación. La toba posee baja dureza, esto facilita su labrado tanto en cantera como en obra aunque el grado



de compacidad puede variar y esta condición determina su aptitud para los empleos mencionados. Además, tiene baja densidad y conductividad térmica, presenta compatibilidad con pinturas y una adherencia aceptable al revoque lo cual favorece su recubrimiento para protegerlo de la humedad, considerando que el valor de absorción es elevado (Meilan, 1984).

1.6.1.2. Industria cementera.

Una práctica común en las industrias cementeras del mundo es la producción de cementos con adiciones y las razones de su utilización son económicas, ecológicas y técnicas. La fabricación de clinker, componente principal del cemento, implica una transformación química de materias primas en un horno a elevadas temperaturas generando importantes cantidades de CO₂. El ahorro energético se origina por la sustitución de una determinada cantidad de clinker por adiciones, situación que además reduce la emisión de CO₂ a la atmosfera y a su vez el producto final tiene iguales o mejores propiedades tecnológicas que el cemento normal, dependiendo ello del tipo de adición empleada (Gener Rizo y Alonso Lavernia, 2002).

El cemento portland puzolánico (CPP) se obtiene al mezclar cemento normal y material puzolánico en un porcentaje que varía entre 15 y 50 %. Las puzolanas son materiales naturales o sintéticos donde predomina la sílice y la alúmina, la toba pertenece a primer grupo y son muy utilizadas en el país. Entre las adiciones artificiales es posible citar la escoria granulada de alto horno, cenizas volantes y arcillas termoactivadas, su empleo depende de la disponibilidad generada por otras industrias (Tobón, 2000; Soria Santamaría, 1983).

En el concreto fresco la utilización de cementos con adiciones mejora la trabajabilidad, permitiendo su fácil puesta en obra mientras que, en el concreto endurecido aumenta la impermeabilidad así como la resistencia al intemperismo y a las aguas agresivas y reduce el calor de hidratación, estas son solo algunas de los beneficios del uso de cemento portland puzolánico (Soria Santamaría, 1983).

Capítulo II

– METALES TOXICOS –

Fuentes de Emisión y Efectos Nocivos

Capítulo II

METALES TOXICOS

Fuentes de Emisión y Efectos Nocivos

El hombre con su accionar produce alteración en el medio natural, modificación denominada impacto ambiental. Considerando lo expresado, toda actividad antrópica afecta al medio ambiente en mayor o menor grado y no puede prescindirse de las mismas ya que permiten satisfacer las necesidades de la población mundial en continuo crecimiento.

Según la actividad, tanto la magnitud como característica del impacto difiere y en virtud de lo señalado, ciertos problemas ambientales son especialmente preocupantes y requieren solución o en su defecto atenuación, conociendo el origen del problema podrán aplicarse las medidas correctoras o mitigadoras pertinentes.

Entre estas problemáticas es posible citar la contaminación de los cursos de agua superficiales y/o subterráneos con metales tóxicos. Cabe señalar que vestigios de los mismos se encuentran naturalmente presentes en cursos exentos de contaminación. Sin embargo, se registran niveles perniciosos en sitios con una intensa actividad industrial, minera o agrícola, estas han contribuido a superar los niveles normales en forma significativa.

Debido a la diversidad de fuentes generadoras de metales tóxicos, en el presente capítulo solo se describirá como las operaciones y procesos mineros implicados en la extracción de metales afectan la calidad del agua como así también que efectos tienen estos contaminantes sobre la salud.



2.1. Metales tóxicos.

La expresión “metales pesados” es ampliamente empleada en la literatura científica no obstante, no existe una definición unívoca y aunque se utilice un mismo criterio de descripción tal como la densidad o el peso atómico, igualmente se presentan discrepancias entre los artículos publicados.

Lo expuesto con anterioridad demuestra la necesidad de establecer una definición clara y universal que sea generalmente aceptada y que proceda de alguna sociedad científica como la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), esto evitará imprecisiones en la aplicación del término y especificará que elementos pueden ser considerados como tales.

En el presente estudio se empleará la expresión “metales tóxicos” para referirse a elementos metálicos ambientalmente peligrosos en determinadas concentraciones, prescindiendo así hacer alusión a la densidad o peso atómico de los mismos.

Muchos metales son conocidos por sus efectos nocivos y la contaminación causada por ellos constituye en la actualidad uno de los problemas medioambientales de mayor importancia, razón por la cual integran la lista de contaminantes elaborada por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU (EPA) (Baird, 1998), algunos de los metales que conforman esta nómina son el cadmio, plomo, cromo, cobalto, níquel, zinc y mercurio.

Numerosos investigadores advierten sobre el riesgo que representa la exposición a metales, quienes atribuyen la persistencia en el ambiente de estos contaminantes a su resistencia a la degradación química o biológica, lo cual explica el continuo incremento alcanzando niveles no deseados e incluso superándolos ampliamente (Salomons y col., 1995).

Resulta importante mencionar que los seres vivos necesitan de la ingesta regular de ciertos metales denominados esenciales entre ellos zinc, hierro, cobre y manganeso sin embargo, una dosis excesiva es nociva e igualmente dañina es su deficiencia. Otros, no esenciales, tales como cromo, cadmio y plomo son perjudiciales ya que no tienen un rol biológico y la severidad del daño aumenta con la concentración (Baran, 1995).



El efecto tóxico de estos metales se determina por sus niveles en el medio y la capacidad de convertirse en formas biodisponibles. Esta última propicia el fenómeno de biomagnificación, el cual ocurre por el ingreso a la cadena trófica a través del consumo de distintas especies de animales y vegetales que absorben selectivamente sustancias tóxicas para el hombre, afectando así su salud (Vega, 1988).

2.2. Minería, actividad emisora de metales tóxicos.

A través de la minería se obtienen materias primas indispensables para el desarrollo de otras actividades. Es imposible concebir la calidad de vida y consecuentemente el desarrollo económico de la población en constante expansión, sin la irremplazable utilización de los recursos minerales es decir, obviando la participación de la minería. Aunque lo contraproducente de la actividad son los impactos que se generan tanto en la operación extractiva como en el procesamiento del mineral y también tras el cierre de una explotación.

Los emprendimientos mineros en general y aquellos destinados a la extracción de metales en particular, generan enormes escombreras de estériles debido a que las leyes existentes obligan a remover ingentes volúmenes de rocas para obtener escasa cantidad del metal deseado. Estos acopios de estériles están conformados tanto por material de encape como por rocas con leyes sub-económicas y normalmente contienen sulfuros, minerales con capacidad de generar drenaje ácido, proceso que facilita el acceso de metales tóxicos al medioambiente, el mismo se describirá en un próximo ítem.

2.2.1. Etapas de un emprendimiento minero.

El propósito de la explotación de un yacimiento es la extracción sistemática de sustancias minerales que serán tratadas en plantas de concentración o comercializadas directamente, a fin de obtener la utilidad esperada.

La recuperación del metal deseado implica realizar determinadas etapas que incluyen (a) extracción, operación frecuentemente llevada a cabo mediante voladura; (b) transporte hacia la planta de tratamiento; (c) reducción granulométrica del material extraído hasta



obtener una fracción de tamaño apropiado; (d) concentración, comúnmente efectuada por flotación; (e) fundición del concentrado y (f) electro-refinación. Cabe señalar que las etapas (e) y (f), muchas veces no se realizan en las plantas de concentración ya que el producto obtenido del proceso se comercializa sin practicar refinación. Durante las distintas fases se producen proporciones considerables de residuos no deseados.

En los siguientes ítems, se describirán las etapas relacionadas con la generación de drenaje ácido. Además, se hará referencia al cese de la actividad etapa que puede con el tiempo producir efluentes ácidos cuando el abandono se efectúa sin aplicar un conveniente plan de cierre.

2.2.1.1. Extracción.

La explotación de los recursos minerales, fundamentales para el desarrollo de la sociedad, puede llevarse a cabo a través de minería a cielo abierto y también mediante minería interior o subterránea. La morfología del cuerpo mineralizado así como su relación con la superficie entre otras características, definen el método de extracción (Bustillo y López Jimeno, 2000). Los problemas ambientales difieren con el procedimiento extractivo aplicado aunque el común es la formación de drenaje ácido, situación que se produce cuando se presentan determinadas condiciones que implican necesariamente una fase mineral sulfurada, entre otras.

En las explotaciones subterráneas se accede al mineral dispuesto en vetas, capas o filones por diferentes métodos, estos procedimientos permiten extraer la mena (mineral útil) produciendo menos residuos (Bustillo y López Jimeno, 2000). En la Figura 2.1, se aprecia las labores efectuadas para la explotación de un polimetálico conformado por cobre, plomo y zinc.

La minería de interior implica menor impacto visual pero la misma suele estar asociada, dependiendo de la mineralización, a un problema mucho mayor ocasionado por el incremento del área de reacción roca-agua-aire que contribuye a la generación de drenaje ácido, responsable de la lixiviación y movilidad de metales que contaminan cursos superficiales y subterráneos (Oyarzun y col., 2011), Figura 2.2.



Figura 2.1. Yacimiento “Aguas Teñidas”, Huelva, España.
Explotación de un polimetálico (Cu, Zn y Pb) por minería subterránea.



Figura 2.2. Drenaje ácido producido en un yacimiento explotado por minería de interior.

La minería a cielo abierto se utiliza cuando el mineral de interés se encuentra diseminado, esto significa que existe escasa cantidad distribuida en grandes volúmenes. La explotación se lleva a cabo por el método de open pit, donde la extracción se efectúa por banqueo descendente, básicamente es una gran abertura que avanza lateralmente y en profundidad en forma progresiva, Figura 2.3. Este procedimiento es conocido como megaminería, la denominación se debe a los volúmenes que son necesarios movilizar para obtener el/los metal/es.

Este método afecta el paisaje generando un importante impacto visual; además, las voluminosas escombreras, constituidos por materiales sin mineralización o con leyes muy bajas, Figura 2.4, pueden contener una fracción mineral sulfurada asociada a un impacto mucho mayor, la generación de drenaje ácido.



Figura 2.3. Yacimiento “La Escondida”, explotación de cobre por minería a cielo abierto en Antofagasta, Chile.

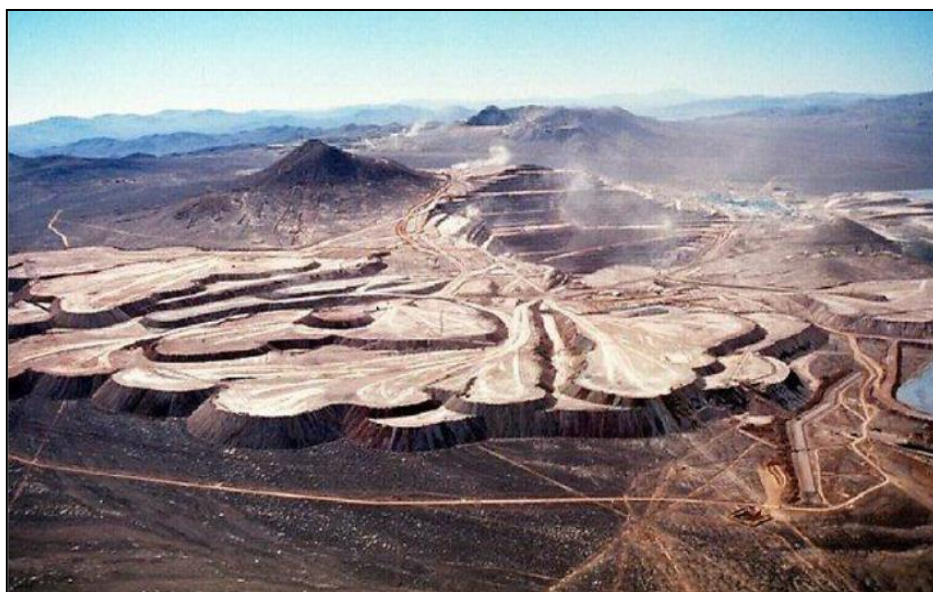


Figura 2.4. Yacimiento “La Escondida”, escombreras resultantes de la explotación.



2.2.1.2. Beneficio del mineral.

El mineral que ingresa a la planta de tratamiento será inicialmente reducido de tamaño a fin de lograr la granulometría requerida en la etapa de concentración, proceso que permite separar la mena (fracción valiosa) de la ganga (fracción sin valor).

La flotación es uno de los procesos usualmente empleados para concentrar sulfuros valiosos, en este método de recuperación el material de interés es “flotado” mediante el empleo de reactivos tales como colectores y espumantes. Los primeros, le otorgan a la partícula preciada un carácter hidrófobo que permite su adhesión a las burbujas producidas con los espumantes al insuflar aire a la celda de flotación.

Las burbujas transportan hacia la superficie de la celda de flotación los minerales sulfurados de interés, fracción denominada concentrado. Mientras que, los materiales sin valor asociados a la mena, fracción identificada como ganga, conforman las colas que constituyen el residuo del proceso y estas son enviadas diariamente a un lugar de almacenamiento conocido como dique de colas.

La pirita, uno de los materiales de ganga más usuales, forma parte del dique periódicamente alimentado. Este sulfuro residual, puede generar drenaje ácido responsable de la liberación de metales tóxicos. Además, otro problema vinculado al depósito de colas se relaciona con la potencial inestabilidad. La eventual rotura de estos diques de contención producida por factores diversos tales como intolerancia sísmica y suelo de base permeable entre otros, podría afectar un área considerable debido a los significativos volúmenes implicados. Un adecuado planeamiento en la disposición reduce notablemente este riesgo no obstante, en diferentes partes del mundo existen registros que señalan el colapso de estos diques, documentándose la problemática ambiental relacionada que implica principalmente la contaminación de los cursos de agua y suelos.

En la Figura 2.5 es posible apreciar la reducción granulométrica del material, operación necesaria para su posterior tratamiento en celdas de flotación, Figura 2.6. Mientras que, la Figura 2.7 permite apreciar el dique de colas utilizado para depositar los residuos del proceso de concentración.



Figura 2.5. Molino en operación, equipo utilizado en la segunda etapa de reducción granulométrica.



Figura 2.6. Etapa de concentración, puede apreciarse la espuma que transporta el material valioso hacia la parte superior de la celda.



Figura 2.7. Dique de colas, sitio de almacenamiento de los residuos producidos en la etapa de concentración.

2.2.1.3. Cierre de las operaciones.

Un emprendimiento minero económicamente rentable depende de ciertos factores, entre ellos es posible mencionar las reservas del yacimiento, calidad del material explotado y condiciones de mercado, entre otros. El cese, se produce fundamentalmente por razones económicas ya que la insuficiencia de mineral, la disminución de su calidad y cotización son condiciones desfavorables que hace inviable la actividad.

El abandono definitivo de áreas explotadas sin la aplicación de un plan de cierre, implica no solo la alteración del paisaje en forma permanente sino varias situaciones de riesgo como la liberación de metales tóxicos por el contacto de agua con excavaciones y escombreras, situación que conlleva a la contaminación de los cursos de agua, problemática que se ha reportado y documentado en diversas partes del mundo.

Motivos diversos suscitaron el cese de explotaciones destinadas a la extracción de metales en el norte del país, razón por la cual diques de colas y escombreras se encuentran expuestos al intemperismo y son fuentes generadoras de drenaje ácido de mina (DAM). Es importante mencionar que al producirse el cierre, no existía en Argentina alguna



legislación que contemplara medidas respecto a la prevención y remediación de impactos.

Entre estas antiguas explotaciones se encuentran los yacimientos Concordia y Pan de Azúcar, situados en las provincias de Salta y Jujuy respectivamente. Estudios realizados en el sector, señalan el impacto negativo producido por efluentes ácidos (Kirschbaum y col., 2007; Arnosio y col., 2008). A partir del año 1995 fue puesta vigencia de la Ley Nacional 24.585, donde se consideran acciones para el resguardo del medioambiente en lo que concierne a la actividad minera, incluyendo un adecuado plan de cierre.

2.3. Drenajes ácidos.

Los sulfuros metálicos presentes en labores mineras, dique de colas y escombreras, en contacto con agua y oxígeno producen drenaje ácido de mina (DAM), aguas de alta acidez capaces de liberar metales potencialmente tóxicos. Cabe señalar, que este puede producirse en forma natural cuando aguas superficiales o subterráneas atraviesan rocas con vetas mineralizadas o sulfuros diseminados, efluente conocido como drenaje ácido de roca (DAR), aumentando así naturalmente su acidez sin que exista una mina implicada en el proceso (Kirschbaum y Murray, 2011).

Las escombreras y los diques de colas son lugares favorables para la generación de estos drenajes debido a la gran superficie específica del material constituyente, el cual fue fragmentado durante las operaciones de extracción o reducido de tamaño en el circuito de concentración, respectivamente. Asimismo, en las escombreras el material se encuentra poco compactado y esto simplifica la percolación del agua de lluvia o de escorrentías superficiales, necesaria para la oxidación de los sulfuros (Herrera Herbert, 2009).

En un ambiente geológico se presentan diversos minerales del grupo de los sulfuros tales como pirita (FeS_2), galena (PbS), esfalerita (ZnS) y calcopirita ($(\text{CuFe})\text{S}_2$), entre otros. La pirita, sulfuro común en escombreras y dique de colas debido a que carece valor económico, es el mineral con



mayor capacidad de generar drenaje ácido (DAM) sin embargo, todos los sulfuros tienen el potencial para formar este efluente contaminante.

Cuando el proceso se inicia se produce acidez por la oxidación de los sulfuros y puede ser neutralizada por la presencia de carbonatos. En estas condiciones, el ion ferroso liberado rápidamente se oxida y precipita como hidróxido férrico, consecuentemente la velocidad de oxidación de la pirita disminuye dado que el ion férrico no actúa como agente oxidante, aunque el proceso continúa.

Ante el agotamiento o ausencia de carbonatos neutralizantes en el sistema, el pH decrece progresivamente y cuando los valores son inferiores a 3,5 predomina la oxidación de los sulfuros por acción del ion férrico, oxidante aún más poderoso que el oxígeno. En este medio, la velocidad de oxidación es significativamente mayor y en el efluente se encuentran sulfatos y metales disueltos en altas concentraciones. Asimismo, el proceso puede ser catalizado por diversas bacterias acidófilas, microorganismos que viven en ambientes ácidos extremos.

Las reacciones [2.1] y [2.2] señala el inicio de la oxidación, donde la pirita (FeS_2) en contacto con oxígeno y agua es decir, en un medio húmedo y aeróbico, produce iones ferrosos, sulfatos y protones. Luego, los cationes se oxidarán produciendo iones férricos, este último puede formar hidróxido férrico cuando el pH es mayor a 3.5 [2.3], precipitado de color ocre-rojizo y quien aporta la tonalidad característica a los drenajes, Figura 2.8. El ión férrico no formará hidróxidos a pHs inferiores a 3.5, el mismo actuará como oxidante y será el agente que dominará el proceso de oxidación, reacción [2.4] (Fernández Rubio y col., 2005).

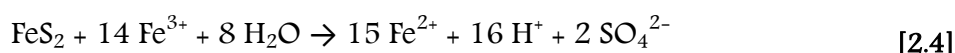
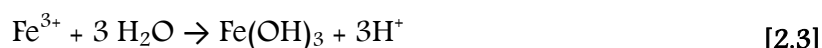
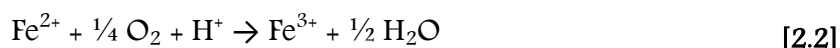
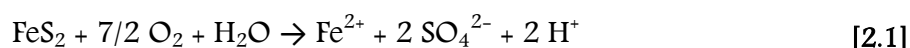
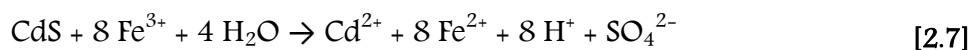
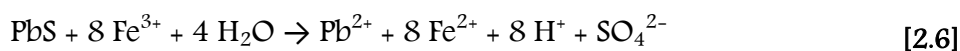
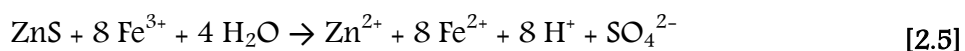




Figura 2.8. Drenaje ácido producido en una mina abandonada, puede apreciarse el color ocre característico.

En todos los casos y según los mecanismos expresados en las distintas ecuaciones mostradas con anterioridad, la oxidación de la pirita produce ácido sulfúrico capaz de reaccionar con otros minerales componentes de los residuos y menas poniendo en solución metales tóxicos tales como cadmio, plomo, zinc, cobre y níquel entre otros, dependiendo esto de los constituyentes de los estériles y mineralización del depósito (Fernández Rubio y col., 2005).

En un sistema ácido rico en sulfato férrico es decir, con abundante Fe^{3+} , los sulfuros son oxidados y los metales puestos en solución. Las reacciones [2.5] y [2.6], muestran la liberación de zinc y plomo a partir de esfalerita (ZnS) y galena (PbS) respectivamente (Oyarzun y col., 2011). El único mineral de cadmio es la greenockita (CdS), este no constituye menas, es decir, no existen depósitos de importancia económica. Comúnmente se lo encuentra asociado al zinc, razón por la cual la mayor parte del cadmio que se produce es obtenido como subproducto de la fundición y refinación de minerales de zinc, estos contienen entre 0,2 y 0,4 % de cadmio. En la reacción [2.7], se aprecia la reacción de liberación de cadmio.



La acidez de los drenajes modifica las características químicas de los cuerpos de agua receptores y también incrementa el contenido de metales que de encontrarse naturalmente en niveles trazas pueden superar los límites admisibles. Consecuentemente, se alteran los ecosistemas acuáticos y la calidad del agua se deteriora lo que imposibilita su empleo para consumo o riego.

2.3.1. Factores que regulan el proceso.

Son diversos los factores que influyen en la velocidad de oxidación y consecuentemente aceleran o retardan el proceso, entre ellos es posible mencionar la presencia de sulfuros reactivos, agentes oxidantes, acción bacteriana, pH y temperatura, entre otros.

Anteriormente se mencionó que el sulfuro más común y responsable de la formación de DAM es el de hierro (FeS_2), su proporción influirá en la velocidad de generación ya que rocas con un alto porcentaje de piritita producirán acidez más rápido que rocas con bajos contenidos (Sánchez, 2000). Además de la concentración del mineral, la celeridad en producción de acidez dependerá de la circulación de aire y agua. Un ambiente anóxico disminuirá o inhibirá la oxidación de los sulfuros de hierro y la generación de Fe^{3+} .

En el inicio del proceso el pH se aproxima a la neutralidad, la oxidación química del ion ferroso es rápida y el ión férrico precipita como hidróxido. A medida que continúa la producción de ácido, el pH desciende y a valores iguales o inferiores a 3.5 la oxidación es producida por el ion férrico, presente en alta concentración.



El proceso puede ser catalizado por acción biológica, son muchas las bacterias capaces de sobrevivir en este ambiente de alta acidez (Wakeman y col., 2008), estas aumentan la velocidad de oxidación de la piritita cuando el pH es inferior a 4,5. Asimismo, la temperatura del sistema incide en la velocidad de generación de drenaje ácido. En la oxidación química, una temperatura mayor favorecerá las reacciones de oxidación mientras que, en la microbiológica el rango térmico optimizará o inhibirá la acción bacteriana.

2.3.1.1. Microorganismos.

Numerosas publicaciones, señalan que la velocidad de disolución de minerales sulfurados se incrementa por la acción de microorganismos. La cinética y los mecanismos de la oxidación microbiana de sulfuros, principalmente de piritita, han sido objeto de estudio debido a dos razones fundamentales. Una de ellas, la posibilidad de disminuir la generación de drenaje ácido derivado de la actividad minera y otra, la aplicación de estos microorganismos en el tratamiento de sulfuros para la recuperación de metales, método conocido como biolixiviación (Alpaca, 1998).

La lixiviación bacteriana es un proceso controlado que consiste en el ataque y solubilización de un mineral a través de la acción de distintos microorganismos y existe una gran variedad de ellos que se utilizan exitosamente con este propósito (Pistorio, 1994). Este procedimiento se emplea especialmente en depósitos de baja ley, donde los tratamientos convencionales (piro o hidrometalúrgicos) dejan de ser rentables. Además, frente a los procedimientos clásicos la biolixiviación es menos perjudicial para el medioambiente (Rodríguez y col., 2001).

La principal característica de los microorganismos capaces de atacar sulfuros metálicos es su capacidad para evolucionar en ambientes muy agresivos, donde los valores de pH son muy bajos, las temperaturas altas al igual que las concentraciones de elementos metálicos

(Tributsch, 2001). Estas bacterias son generalmente autótrofas¹, aeróbicas² y quimiosintéticas o quimioautótrofas³, esta última particularidad las hace capaces de oxidar minerales para producir el ión férrico y ácido sulfúrico.

Es posible diferenciar tres grupos de bacterias acidófilas, según el intervalo de temperatura donde crecen y se desarrollan de forma óptima, reconociéndose de este modo las mesófilas, termófilas moderadas y termófilas extremas o hipertermófilas. Los microorganismos mesófilos prosperan en un rango de temperatura que oscila entre 25 °C y 40 °C mientras que, los termófilos moderados se caracterizan por desarrollarse en ambientes con temperaturas entre los 45 °C a 55 °C y los termófilos extremos se presentan en ambientes con temperaturas entre los 55 °C y 90 °C (Ballester, 1991).

Las bacterias mesófilas *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*, Figura 2.9, son las que generalmente se encuentran presentes en ambientes mineros y cooperan en la generación de DAM. La mayor diferencia entre ellas reside en la capacidad que tienen de utilizar el ión ferroso y/o los compuestos reducidos de azufre como fuente de energía (Rodríguez y col., 2001).

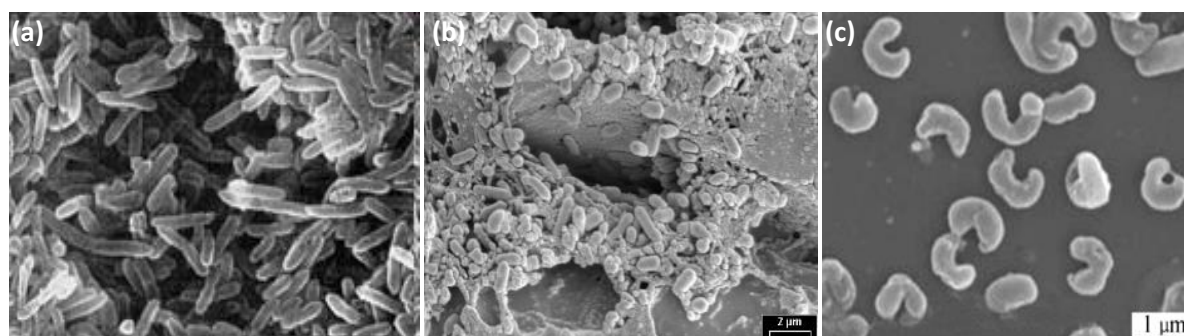


Figura 2.9. Micrografías de distintas bacterias mesófilas.

(a) *Acidithiobacillus ferrooxidans*; **(b)** *Acidithiobacillus thiooxidans*; **(c)** *Leptospirillum ferrooxidans*⁴

¹ Capaces de sintetizar todas las sustancias esenciales para su metabolismo a partir de sustancias inorgánicas, esto significa que para su nutrición no necesitan de otros seres vivos.

² Requieren oxígeno para respirar.

³ Obtienen la energía para su metabolismo a través de la oxidación de compuestos inorgánicos reducidos.

⁴ Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), gentileza de la Dra. Alejandra Giaveno. Departamento de Química. Universidad Nacional del Comahue.



2.3.2. Control del drenaje ácido.

Los estudios centrados en las reacciones de generación de DAM, concluyen que los elementos esenciales para su formación son el agua, el aire, las bacterias y la piritita. No obstante, no existe aún ningún método estandarizado para reducir la producción de estos efluentes ácidos de mina ya que predecir el potencial de generación resulta muy complejo básicamente a causa de las variaciones en la mineralogía, tamaño de partículas de los desechos y características disímiles del lugar de emplazamiento de los mismos, entre otros factores.

Lo expuesto, indica que debe analizarse cada situación en particular para controlar el drenaje ácido y para ello pueden aplicarse tanto técnicas preventivas como correctoras. Las primeras, tienen como objetivo evitar que se produzca el efluente mientras que, las segundas son diseñadas para tratar aguas ácidas a fin de que las mismas no constituyan una amenaza para el medioambiente (Pacheco, 2004).

2.3.2.1. Técnicas preventivas.

En la actualidad, el cumplimiento de las exigencias establecidas en las estrictas normas medioambientales vigentes que regulan la actividad minera ha permitido minimizar los problemas, exigiéndose a través de estas políticas la planificación adecuada de un plan de cierre y su implementación al finalizar la actividad. Estas técnicas preventivas que difieren según el método de explotación aplicado, actúan sobre alguno de los factores necesarios para el comienzo del proceso.

Las técnicas preventivas en minería de interior consisten en reducir el nivel de oxígeno en la mina a valores que imposibiliten la oxidación (técnicas de inundación), también en limitar la cantidad de agua, esto permitirá disminuir al máximo el caudal de aguas ácidas de forma tal que no representen un riesgo medioambiental (técnicas de impermeabilización y aislamiento hidrológico). La correcta ejecución de las mismas, al cese de la actividad extractiva, exige un estudio hidrogeológico riguroso previo al inicio del proyecto y su seguimiento durante el curso de la actividad, donde deberán localizarse



las áreas de recarga y las vías de flujo hacia la mina como así también los sectores donde se producen aguas ácidas y determinarse los caudales de agua que circularán por la mina, entre otros aspectos (Fernández Rubio y col. 1986)

Las técnicas preventivas utilizadas para el método extractivo a cielo abierto, comprenden la adición de una capa suprayacente de caliza y luego la capa de suelo que permitirá realizar la revegetación del sector, este aditivo carbonatico neutralizante y la presencia de vegetación que consume oxígeno generan un ambiente reductor, disminuyendo así la posibilidad de formación de drenaje ácido. Este procedimiento puede aplicarse a los acopios de escombreras sin embargo, estos deben inicialmente ser explanados y compactados para luego adicionarse la caliza triturada y el suelo que sustentará la capa edáfica donde se incluirán especies resistentes a la acidez (Fernández Rubio y col. 1986).

Entre las acciones aplicadas con la finalidad de prevenir la formación de drenaje ácido es posible mencionar el desvío de aguas superficiales, sellado o impermeabilización con arcilla e inhibición bacteriana, para esta última práctica se utilizan sustancias catalogadas comercialmente como bactericidas entre los que se incluyen los detergentes aniónicos y bactericidas con efecto retardado, los cuales contienen sodio lauril sulfato (SLS), alquil benceno sulfonato o alfa olefín sulfonato como agente activo (Gonzales, 1996).

Los detergentes aniónicos, se administran con aspersores en forma de solución diluida sobre la superficie de la escombrera y en cantidad suficiente como para impregnar los primeros 20 o 30 cm, infiltrándose posteriormente a niveles inferiores por la acción de aguas de origen pluvial, frecuentemente se aplica antes de la revegetación. El método descrito reduce la probabilidad de generación de DAM, dado que se inhibe la acción catalizadora de las bacterias.

En zonas de explotación con abundantes precipitaciones, el empleo de detergentes aniónicos es poco efectivo debido a que por la rápida dilución producto de aguas pluviales su efectividad se ve reducida, razón por la cual en este caso se usan los bactericidas de acción retardada. Estos productos comerciales pelletizados contienen SLS como agente activo, además de otros compuestos químicos que actúan como agentes hidrófobos o



generadores de porosidad regulando tanto la difusión del compuesto activo a la superficie como su dilución al contactarse con agua.

2.3.2.2. Técnicas correctoras.

Es importante señalar que el impacto negativo de los pasivos ambientales mineros, particularmente en lo que respecta a la generación de DAM, comienza a manifestarse mucho tiempo después del cierre de una explotación y una vez iniciado el proceso es muy difícil de controlar además, cuando alcanzan los cursos de agua se produce un daño que implica grandes áreas. Antiguas explotaciones metalíferas abandonadas, en las cuales no se aplicó un conveniente plan de cierre, contribuyen a agravar la problemática relacionada al deterioro de los recursos hídricos, aunque esta situación ambientalmente adversa puede iniciarse incluso cuando el proyecto aún se encuentra en producción, principalmente en emprendimientos de prolongada actividad debido a las voluminosas reservas que extiende su vida útil y donde no se han puesto en práctica medidas preventivas. En tal caso, se debe recurrir a las técnicas correctoras utilizadas para el tratamiento de drenajes ácidos y cursos de agua afectados por los mismos (Pacheco, 2004; Younger, 2005).

El método aplicado para el tratamiento de aguas ácidas consiste en la eliminación de metales tóxicos por precipitación previa neutralización con carbonato de calcio u óxido de calcio no obstante, este procedimiento químico genera lodos que deben disponerse en lugares acondicionados para tal fin, donde se mantengan las condiciones de alcalinidad para impedir su redisolución (Younger, 2005)

Los materiales adsorbentes como las zeolitas o carbones activados constituyen una alternativa para la depuración sin embargo, su elevado costo hace inviable su aplicación a gran escala por lo cual las arcillas especiales como la esmectita representan una interesante opción, dado que estos materiales poseen propiedades fisicoquímicas que le otorgan la capacidad de adsorción además, algunos tratamientos favorecen esta característica natural, también el interés por los minerales arcillosos surge de su



abundancia y reducido costo. Precisamente, estos fueron los preceptos que motivaron la selección de los materiales evaluados en presente estudio para determinar la capacidad de adsorción de plomo, cadmio y zinc.

2.4. El agua – Abundancia, composición y calidad.

El hecho de que las dos terceras partes del planeta tierra se encuentren cubiertas por agua brinda una errónea sensación de abundancia del recurso ya que es escasa la proporción disponible para satisfacer las necesidades básicas del hombre. Aproximadamente 97 % conforma los océanos y solo el 3 % es agua dulce, esta diferencia señala la reducida disponibilidad, condición que se acentúa si se considera que 2,3 % esta solidificada en los casquetes polares, 0,3 % se encuentra profundamente confinada y solo 0,4 % conforma los acuíferos superficiales y subterráneos utilizables. Los porcentajes mencionados muestran que el agua dulce es un recurso escaso y la contaminación deteriora su calidad, disminuyendo aún más el volumen aprovechable.

2.4.1. Composición.

En la naturaleza, el agua no se encuentra nunca en un alto grado de pureza, siempre esta “impurificada” con una serie de componentes inorgánicos y orgánicos, lo cual se debe fundamentalmente a su gran capacidad disolvente.

Las aguas naturales son en realidad soluciones, con concentraciones variables de sustancias minerales y orgánicas que provienen de los terrenos y del aire que han estado en contacto con la misma. En función de la diversidad de terrenos que puede recorrer, es posible comprender la diferencia en la composición de aguas naturales proveniente de distintas fuentes o regiones geográficas.

El agua profunda tiene casi siempre mayor salinidad, debido a la disolución de sales durante su recorrido, es generalmente límpida y transparente. Sin embargo el agua superficial, cuya salinidad puede ser muy variable, tiene casi siempre un aspecto turbio por la presencia de



sustancias minerales y vegetales en suspensión. Teniendo en cuenta estos distintos orígenes y su acción disolvente para casi todas las sustancias, se explica que en ella se encuentren, en mayor o menor proporción, gran parte de los elementos químicos conocidos.

Es muy grande el número de sustancias disueltas en las aguas naturales libre de contaminación, estas pueden agrupar en gases, sales inorgánicas, productos orgánicos, además de las sustancias en suspensión y los componentes biológicos.

2.4.2. Calidad.

La Organización Mundial de la Salud (OMS), ha publicado documentos denominados “Guías para la Calidad del Agua Potable” que explican los requisitos necesarios para garantizar la inocuidad del agua, incluidos los procedimientos mínimos y valores de referencia específicos para los componentes peligrosos. Estas guías están dirigidas principalmente a los responsables de la elaboración y gestión de políticas en materia de agua y salud, proporcionando una base científica que pueden utilizar como punto de partida para el desarrollo de reglamentos y normas sobre el agua de consumo.

El valor de referencia señala la concentración máxima admisible de un componente, la cual no implica ningún riesgo significativo para la salud. Los límites admisibles para sustancias contaminantes adoptados por cada país pueden diferir con los propuestos en las guías de la OMS, en algunos casos las concentraciones son mayores y otros más estrictas que las recomendadas por este organismo.

En Argentina, la calidad de agua para consumo se encuentra especificada en el Código Alimentario (CAA), Capítulo XII, Ley 18.284, Artículo 982 (Resolución Conjunta SPRyRS (*Secretaría de Política y Regulación Sanitaria*) y SAGPyA (*Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación*), donde se define como *agua potable de suministro público* y *agua potable de uso domiciliario* a aquella que es apta para la alimentación y uso doméstico. La misma no debe contener sustancias o cuerpos extraños de origen biológico,

orgánico, inorgánico o radiactivo en tenores tales que resulten peligrosos para la salud. Deberá presentar sabor agradable y ser prácticamente incolora, inodora, límpida y transparente y cumplir con una serie de características físicas, químicas y microbiológicas para ser aptas para consumo humano.

Los límites máximos permitidos, establecidos por la OMS y el CAA, para algunas sustancias inorgánicas que pueden estar presentes en el agua de consumo se observan en la Tabla 2.1. Cotejando los valores expuestos para los tres metales en estudio, plomo, cadmio y zinc, es posible apreciar que en el caso del zinc es igual el valor tolerable no obstante, el CAA admite valores superiores de cadmio y plomo excediendo así el rango recomendado por OMS.

Tabla 2.1. Máximos límites admisibles de sustancias inorgánicas en el agua.

| Sustancia Inorgánica | Código Alimentario Argentino (C.A.A.) (mg.L ⁻¹) | Organización Mundial de la Salud (OMS) (mg.L ⁻¹) |
|----------------------|--|---|
| Aluminio | 0,20 | 0,20 |
| Antimonio | 0,02 | 0,02 |
| Arsénico | 0,01 | 0,01 |
| Boro | 0,5 | 0,5 |
| Cadmio | 0,005 | 0,003 |
| Cobre | 1,00 | 2,00 |
| Cromo | 0,05 | 0,05 |
| Hierro | 0,30 | 0,30 |
| Mercurio | 0,001 | 0,006 |
| Níquel | 0,02 | 0,07 |
| Plomo | 0,05 | 0,01 |
| Zinc | 5,0 | 5,0 |

2.5. Los metales tóxicos y sus efectos sobre la salud.

Los elementos que ingresan al medio ambiente pueden ser clasificados en tóxicos y no tóxicos, aunque esta clasificación es muy relativa debido a que ciertos elementos esenciales son perjudiciales en exceso, como anteriormente se mencionó.



Es interesante destacar el hecho de que muchos elementos reconocidos como tóxicos están ubicados en el sistema periódico muy cerca de otros considerados esenciales, lo cual permite suponer que es posible algún tipo de competencia causada por similitudes químicas, por ejemplo el Zn/Cd, Hg; Ca/Pb, Cd, P/As (Baran, 1995).

Los efectos que estos elementos tienen sobre la salud dependen de la naturaleza del compuesto, la ruta, dosis y tiempo de exposición. Pueden ingresar al organismo por la inhalación, ingesta de alimentos y/o agua contaminada o por contacto directo con la piel. Actualmente, una de las más importantes rutas de exposición es la ingesta de agua de acuíferos contaminados.

Los metales, como cualquier otro grupo de agentes químicos, pueden producir una patología aguda, desarrollada rápidamente tras el contacto con una dosis alta, o crónica por exposición a dosis baja a largo plazo. La toxicidad aguda por metales es poco frecuente, son muy escasas las intoxicaciones capaces de producir cuadros clínicos muy graves o fulminantes. Las exposiciones a dosis bajas a largo plazo, pueden producir los cuadros típicos de intoxicación crónica (Ferrer, 2003).

2.5.1. Plomo. Efectos en el organismo.

La información reunida en las últimas décadas respecto a los daños producidos por la exposición al plomo, evidencia que éste puede ocasionar perjuicios en bajas concentraciones y que los niños son más sensibles que los adultos a sus efectos (Bancks y col., 1997).

Este elemento, no posee ninguna función fisiológica conocida y es tóxico aún en bajas proporciones ya que incide sobre una diversidad de procesos bioquímicos esenciales (Matte, 2003). El plomo penetra en el organismo a través de tres vías; gastrointestinal, cutánea y pulmonar es decir, por ingesta de agua y alimentos, inhalación y contacto con la piel, respectivamente (Rivera Abarca, 2004). Una vez que el plomo ha sido absorbido puede acumularse en huesos, hígado, pulmón, riñón y cerebro. Los sistemas más sensibles al daño por la toxicidad en exposiciones agudas son el sistema nervioso central en desarrollo y



maduro, sistema hematológico y cardiovascular mientras que, en las exposiciones crónicas el plomo afecta los sistemas gastrointestinal, renal y neuromuscular.

Los síntomas más importantes apreciables en la intoxicación por plomo son dolor de cabeza, irritabilidad, dolor abdominal y otros relacionados con el sistema nervioso central en intoxicaciones agudas (Järup, 2003). Mientras que, en intoxicación crónica produce torpeza, irritabilidad, falta de atención, vómito y convulsiones y en ocasiones la muerte.

Asimismo, una de las manifestaciones clásicas de esta intoxicación, observada principalmente en adultos laboralmente expuestos, es la neuropatía periférica. Afección que describe el daño al sistema nervioso periférico, vasta red que transmite información desde el cerebro y la médula espinal (el sistema nervioso central) a todas las demás partes del cuerpo, distorsionando y a veces interrumpiendo los mensajes entre el cerebro y el resto del cuerpo (Gwaltney, 2002).

Los niños expuestos al plomo presentan letargo, torpeza, irritabilidad y anorexia mientras que, una prolongada exposición puede ocasionar disminución en la función cognitiva, memoria y aprendizaje, también producir desórdenes en el desarrollo y conducta (Schwartz, 1994; Landrigan y col., 1998).

2.5.2. Cadmio. Efectos en el organismo.

El cadmio es un xenobiótico es decir, un metal no esencial para el organismo y por lo tanto tóxico en determinadas concentraciones. El cadmio presenta fuertes analogías químicas con el Zn y Ca, dos elementos esenciales, su presencia en el organismo afecta notablemente el metabolismo de esos elementos (Ramírez, 2002).

Las intoxicaciones que afectan a la población general suelen ser de carácter crónico, salvo excepciones sin embargo, en la población ocupacional es frecuente encontrar intoxicaciones agudas. Los cuadros clínicos debido a la intoxicación por cadmio son variables y sus efectos dependen de la dosis, la duración y tipo de exposición.



La intoxicación crónica afecta sobre todo el riñón y si la vía de ingreso es inhalatoria, también el pulmón. Cuando ingresa al organismo, el cadmio se une a la proteína metalotienina, abundante en el hígado, la cual puede fijar hasta el 11 % de cadmio y puede ser filtrado concentrándose así en la corteza renal. La excreción renal es muy lenta, lo que genera una continua acumulación en ese órgano a lo largo de la vida (Gwaltney, 2002).

La intoxicación aguda por vía inhalatoria produce debilidad, fiebre e insuficiencia respiratoria que puede llegar al edema agudo de pulmón, el cual puede ocasionar la muerte por insuficiencia respiratoria. Por vía digestiva produce náuseas, vómitos, dolor abdominal y cefalea. La consecuencia más severa de la intoxicación con este metal es el cáncer, también puede acumularse en los huesos generando gran fragilidad y dolorosas deformaciones, afecta el sistema inmune y sistema nervioso central. Cuando ciertos elementos esenciales son deficientes tales como, Cu, Fe, Se y Ca, la toxicidad del cadmio se potencia (López Artiguez y Repetto, 1995).

2.5.3. Zinc. Efectos en el organismo.

El zinc es uno de elementos esenciales más abundantes en el cuerpo humano y solo es superado por el hierro, la cantidad de zinc en un individuo adulto varía entre 1 y 2,5 g. Las mayores concentraciones se encuentran en el hígado, páncreas, riñones, huesos y músculos. La carencia o exceso de este metal, al igual que sucede con otros esenciales, se relaciona a distintos padecimientos.

La insuficiencia de este elemento es causada por una ingesta escasa, dificultades en la absorción intestinal, altas pérdidas corporales y también por distintas afecciones. Se han reportado diferentes problemas asociados a su deficiencia tales como retraso en el crecimiento corporal, dermatitis y depresión del sistema inmune, entre otros (Ruano y col., 1989).



Un consumo elevado de zinc aumenta el riesgo de cáncer de próstata, incrementa los niveles de testosterona, colesterol y puede provocar inmunodeficiencia (Moyad, 2004). Además, altas dosis pueden producir hipocupremia (disminución de la tasa de cobre en sangre), leucopenia (disminución en el número de glóbulos blancos), neutropenia (número anormalmente bajo de neutrófilos, uno de los glóbulos blancos más importante en sangre) (Salzman y col., 2002). Asimismo, es posible que una cantidad elevada de zinc cause nefrosis (reducción de proteínas en sangre) (Hein, 2003).

Capítulo III

— ADSORCION —

Aspectos Teóricos

Capítulo III

ADSORCION

Aspectos Teóricos

3.1. Adsorción.

La adsorción es un fenómeno consistente en la transferencia selectiva de uno o más solutos contenidos en fase líquida o gaseosa a la superficie de partículas sólidas, produciéndose un enriquecimiento de los componentes en la interfase o capa interfacial (Noll y col., 1992); estos interaccionan con el sustrato fijándose sobre su superficie por la acción de fuerzas de naturaleza física, química o electrostática.

La fase sólida implicada en el proceso se denomina *adsorbente* mientras que se utiliza el término *adsortivo* o *adsorbible* para designar a la especie potencialmente capaz de ser retenida, la cual recibe el nombre de *adsorbato* en estado adsorbido (Rouquerol y col., 1999),
Figura 3.1.

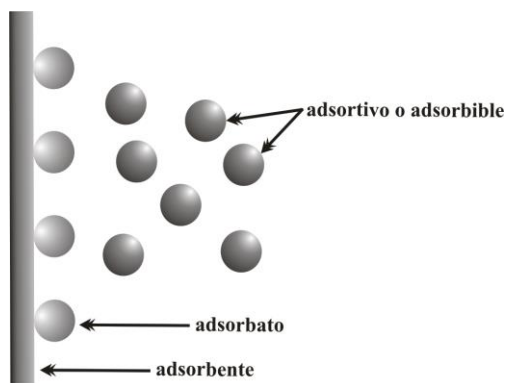


Figura 3.1. Ilustración que muestra la diferencia entre adsorbente, adsorbato y adsortivo.

La adsorción puede ser química, física o producirse por intercambio. La adsorción química sucede por fuerzas intensas, el adsorbato forma usualmente una capa única sobre la superficie del sólido, denominada monocapa, Figura 3.2. La capacidad del adsorbente se agota cuando la superficie se cubre totalmente con iones o moléculas del adsorbato. El proceso de adsorción química es escasamente reversible y se requiere de un tratamiento para lograr remover el material adsorbido (Satterfield, 1991).

La adsorción física es causada por débiles fuerzas de Van der Waals y en este caso, el adsorbato no se fija en un sitio específico en la superficie adsorbente, pudiendo además, concentrarse en sucesivas capas superpuestas, Figura 3.3. Cuando la interacción entre la superficie del sólido y la especie en solución ocurre por un proceso físico, la adsorción es comúnmente reversible, fenómeno denominado *desorción*.

La atracción electrostática entre el adsorbato y la superficie del sólido rige el proceso de adsorción por intercambio, donde los iones son atraídos hacia sitios de carga opuesta acumulándose en la superficie. La densidad de carga incrementa la fuerza electrostática por ello, los iones trivalentes son atraídos con mayor fuerza que los monovalentes y también, a menor tamaño de ion mayor atracción.

Sin embargo, a pesar de existir diferencias significativas entre los procesos de adsorción citados, en la práctica resulta difícil asignar la adherencia de adsorbatos sobre sustratos a un único fenómeno de retención.

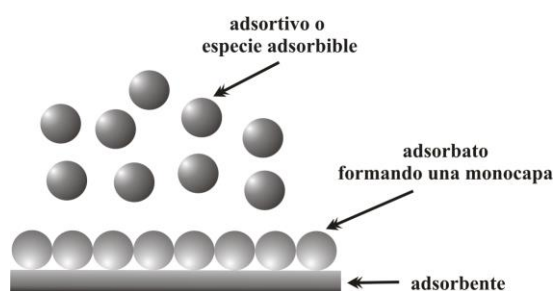


Figura 3.2. Formación de una monocapa sobre la superficie del adsorbente.

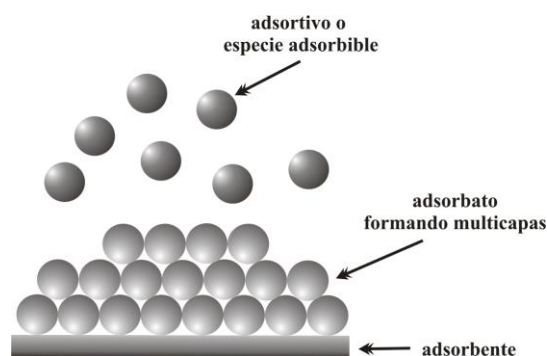


Figura 3.3. Formación de sucesivas capas superpuestas sobre la superficie del adsorbente.



3.2. Factores que intervienen en la adsorción en sistemas sólido-líquido.

La adsorción es más compleja cuando el adsorbente o especie adsorbible se encuentra en fase líquida, esto se debe a que no solo se produce interacción entre adsorbente-adsorbato sino que esta también existe entre el adsorbente-disolvente, adsorbato-disolvente y adsorbato-adsorbato.

Lo expresado con anterioridad, evidencia que la afinidad del sólido por el soluto no obedece exclusivamente a la naturaleza de las interacciones entre ambos ya que también intervienen otras variables y entre ellas es posible mencionar el área superficial, características del adsorbente, naturaleza del soluto, pH, competencia entre solutos y naturaleza del disolvente.

Respecto a las características del sólido, se hizo mención al inicio del presente apartado que la adsorción es un fenómeno superficial y por consiguiente en términos cuantitativos será más elevada en sólidos que posean mayor área superficial, esto motiva a usar materiales con notables valores de superficie específica tales como carbón activado, zeolitas y minerales arcillosos, entre otros. Además, la distribución del tamaño de poro es otro factor importante que determinará la superficie accesible para la adsorción y por ende la retención y cinética del proceso. Asimismo, la característica química de la superficie del material definirá la forma de adherencia del soluto.

La solubilidad, estructura y grado de ionización son factores vinculados a la naturaleza del soluto que condicionan la adsorción. La solubilidad del componente adsorbente es una variable inversamente proporcional a la adsorción es decir, cuanto mayor sea la misma menor será la retención. La existencia de grupos funcionales en la superficie del soluto mejorará la interacción con el sustrato y consiguientemente su adherencia. Igualmente, influirá en el proceso el estado de ionización favoreciendo o dificultando su fijación sobre el sustrato (Serrano y col., 1992).

Entre las características fisicoquímicas de la fase líquida que afectan la afinidad del adsorbible por el sustrato es posible mencionar el pH y la naturaleza del disolvente. El pH definirá la concentración de iones hidronio e hidroxilo en el medio, los cuales pueden ser adsorbidos reduciendo así los sitios disponibles para la fijación del adsorbato. Además, esta variable condicionará el grado de disociación del soluto. Cabe señalar, la imposibilidad de establecer un rango óptimo de pH que asegure un incremento en la interacción adsorbente-adsorbato ya



que este valor será diferente en cada sistema y deberá consecuentemente definirse en forma experimental. En un sistema, la preferencia del sólido por el disolvente o el adsorbtivo también estará determinada por la naturaleza química del primero ya que el grado de adsorción variará en función del disolvente donde el componente se encuentre disuelto. Además, los solutos que disminuyen la tensión superficial tienden a desplazarse hacia la superficie del adsorbente, razón por la cual este factor establecerá la posibilidad de contacto entre sólido-soluto y por lo tanto intervendrá en la eficacia del proceso.

El efecto de la presencia de múltiples especies en la fase líquida del sistema constituye otra variable que interesa en la retención, debido a la competencia que se establece entre los componentes adsorbibles por los sitios de disponibles afecta la capacidad de adsorción y la velocidad del proceso.

3.3. Estudio de adsorción.

El contacto entre dos fases inmiscibles promueve la concentración de una especie en la interfase, donde los componentes de una se fijan sobre la superficie de otra que posee características propicias para que el fenómeno ocurra. La acumulación del soluto en el sustrato origina un decrecimiento de la concentración del mismo en la disolución. La velocidad de adsorción disminuirá progresivamente a medida que la diferencia de concentración entre ambas fases se reduzca mientras que, aumentará en forma gradual la velocidad de desorción. Cuando ambas velocidades se igualen se alcanzará el equilibrio en el sistema, momento donde ya no se producirá retención.

Básicamente, el estudio del proceso consiste en determinar el cambio de concentración que se produce en la solución al ser puesta en contacto con una conocida cantidad de adsorbente, en condiciones de equilibrio.

La eficacia del proceso de adsorción se establece considerando el valor de soluto retenido por unidad de masa del adsorbente en función de la concentración de soluto en la disolución. La representación gráfica de esta función se denomina *isoterma*, debido a que las experiencias efectuadas para cuantificar la retención se llevan a cabo a temperatura constante.



Según se mencionó con anterioridad, cuando una masa de adsorbente y una solución se ponen en contacto por un período de tiempo suficiente se producirá un equilibrio entre la cantidad de soluto adsorbido y la cantidad remanente en solución. El tiempo de contacto adsorptivo-adsorbente para un sistema en particular se determina usualmente a través de un ensayo cinético preliminar. Para un sistema bajo condiciones de equilibrio la cantidad de soluto retenida puede ser calculada usando la ecuación de balance de masa [3.1].

$$X = \frac{(C_o - C_e)}{M} \cdot V \quad [3.1]$$

Donde.

X = Masa del soluto por masa de adsorbente, relación comúnmente expresada en mg.g^{-1}

C_o = Concentración inicial del soluto en la solución.

C_e = Concentración del soluto en la solución, una vez alcanzado el equilibrio.

V = Volumen de solución que fue puesto en contacto con la masa de adsorbente.

M = Masa del adsorbente.

Los ensayos de adsorción pueden llevarse a cabo mediante sistema batch o columna. La técnica batch consiste en contactar el adsorbente con la solución en tubos de ensayo o recipientes adecuados durante un tiempo establecido, tras el cual las fases son separadas por centrifugación. Es la técnica usada habitualmente debido a su simplicidad aunque, presenta ciertas desventajas tales como sensibilidad respecto a la relación sólido/líquido e influencia del método de separación sobre los resultados de adsorción.

El método en columna consiste en introducir el adsorbente en una columna y luego circular por bombeo la solución que contiene el componente que interesa retener. La solución debe recircular hasta que la concentración del efluente iguale la concentración del influente, indicando esto la finalización del ensayo. Este método, frente al sistema batch, permite simular mejor un sistema en estudio y además, no es necesario efectuar la separación de fases al



concluir la experiencia. Aunque, este procedimiento presenta como desventaja la frecuente obstaculización del flujo debido al empaquetamiento uniforme del adsorbente dentro de la columna.

Independientemente del procedimiento de ensayo empleado, debe efectuarse la lectura de la solución a fin de establecer la concentración del soluto en la misma, análisis generalmente realizado por técnicas analíticas instrumentales tales como Espectrofotometría de Adsorción Atómica (EAA), Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) y Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Las condiciones experimentales que comprenden la concentración inicial de la solución, volumen de la misma contactada con el adsorbente y masa del sustrato, incluyendo los resultados analíticos logrados midiendo el nivel de soluto en el sobrenadante, datos necesarios para la aplicación de la expresión [3.1], permiten determinar el grado de retención y obtener información sobre el proceso a través de la forma de las gráficas denominadas isotermas de adsorción.

3.4. Isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción describen la relación de actividad entre un componente disuelto y el adsorbente, bajo condiciones de ensayo determinadas. La literatura científica consultada permitió advertir que muchos autores utilizan una clasificación de isotermas, originalmente establecida a partir del estudio de solutos orgánicos (Giles y col., 1960; Giles y col., 1974a; Giles y col., 1974b), como base de análisis de iones metálicos contenidos en solución sobre superficies sólidas.

En este sistema de clasificación las isotermas de adsorción son divididas en cuatro grupos principales (S, L, H y C) en función de la pendiente de la porción inicial de la curva y luego en subgrupos (1, 2, 3, 4 y 5) dependiendo del tramo final es decir, según la forma que adquieren las curvas al alejarse del origen Figura 3.4. El aspecto de la isoterma se emplea como diagnóstico del mecanismo de adsorción, brindando información cualitativa del proceso y de la extensión de la superficie cubierta por el adsorbato.

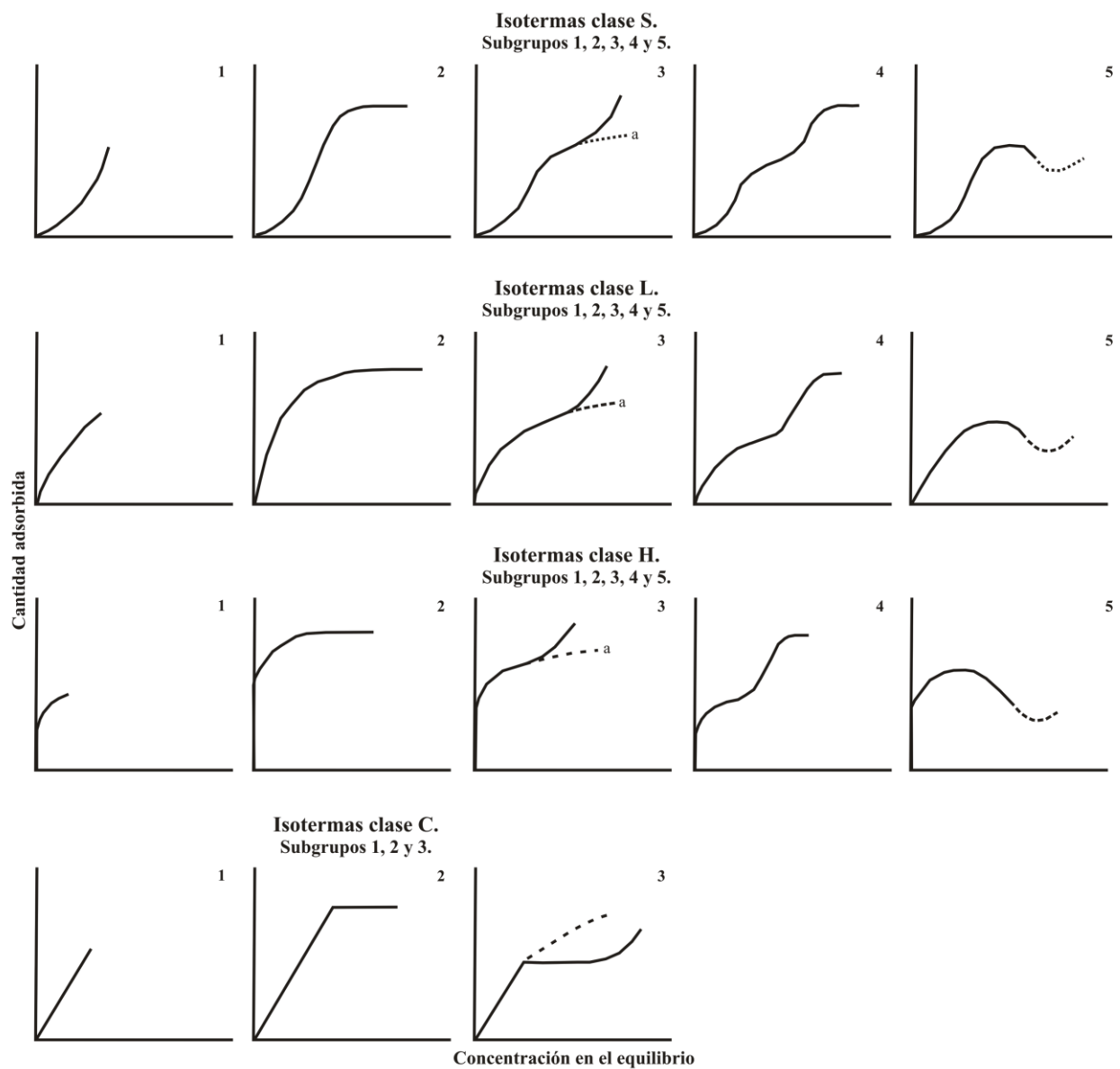


Figura 3.4. Sistema de clasificación de isotermas¹

Las curvas tipo **S** son cóncavas respecto al eje de ordenadas, esta forma señala que la adsorción se incrementa al ascender la concentración. En la práctica, estas gráficas usualmente se presentan cuando las moléculas de soluto tienen moderada atracción intermolecular y existe una fuerte competencia por sitios del sustrato entre moléculas del disolvente u otras especies adsorptivas.

¹ Adaptado de Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. (1960).



Las isothermas tipo **L** son cóncavas respecto al eje de abscisas, la forma inicial de la curva muestra una gran afinidad entre el soluto y el adsorbente para bajas concentraciones, la cual decrece paulatinamente a medida que aumenta la concentración en la fase líquida. Este tipo de isothermas, muy comunes en la práctica, se presentan cuando existe una fuerte atracción intermolecular entre las moléculas del adsorbato.

Las curvas clase **H** constituyen un caso especial de las isothermas **L**, donde el soluto tiene una alta afinidad tal que en una solución diluida es totalmente adsorbido o al menos no hay una cantidad mensurable remanente en la solución, por lo tanto la parte inicial de la curva es prácticamente vertical. Las especies adsorbidas son generalmente iones simples que se intercambian con otros de menor afinidad por la superficie.

La curva tipo **C** se caracteriza por una partición constante de soluto entre solución y sustrato, llegando a un máximo de adsorción posible cuando ocurre un cambio abrupto a un plateau horizontal. Fundamentalmente, la linealidad muestra que el número de sitios de adsorción remanente es constante y cuanto más soluto es adsorbido más sitios deben ser creados. Esto ocurre cuando el soluto tiene una atracción mayor por el sustrato que por el solvente. El soluto puede romper luego uniones intrasustrato más fácilmente que las que puede el solvente y si las dimensiones de las moléculas son las apropiadas podría penetrar en la estructura del sustrato en regiones inaccesibles para el disolvente.

La mayoría de las curvas poseen un plateau o una inflexión, conocida comúnmente como rodilla. Aquellas que no la tienen, subgrupo 1, están claramente incompletas lo que significa que no han alcanzado la saturación de la superficie y la monocapa no ha sido completada, probablemente debido a dificultades experimentales.

En los siguientes subgrupos puede identificarse una meseta o plateau, esta representa el primer grado de saturación de la superficie y la formación de la monocapa. El aumento posterior señala la formación de una segunda capa, la cual se completa en el subgrupo 4. El adsorbato en la primera capa se adhiere a la superficie del sólido mientras que, en la segunda capa se deposita sobre la monocapa formada por sus propias moléculas, Imágenes 3.2 y 3.3.



Un largo plateau puede indicar que una barrera de gran energía ha sido vencida, antes que ocurriese una adsorción adicional en los nuevos sitios y después de que la superficie ha sido saturada con una monocapa. El soluto tiene una gran afinidad por el solvente pero una pequeña afinidad por la capa de moléculas de solutos ya adsorbidas. Este es quizás el significado de porque las adsorciones de iones metálicos dan curvas con amplios plateau, en estos casos cuando se ha cubierto la superficie del sólido existirá una tendencia a repeler iones metálicos de la misma carga. Los plateau cortos sugieren que las moléculas de soluto adsorbidas presentan una superficie con una afinidad por el soluto muy próxima a la que tiene la superficie original.

La formación de una segunda pendiente y un segundo plateau, subgrupo 3 y 4, se atribuye al desarrollo de una nueva superficie en la cual se produce adsorción. El segundo plateau, subgrupo 4, representa la completa saturación de esta superficie aunque este estado no siempre es posible y la curva tome la forma del subgrupo 3. Esta nueva superficie puede ser una parte expuesta de la capa ya presente o una nueva superficie, probablemente más regiones cristalinas en la estructura del sustrato en las cuales el soluto puede penetrar.

Un declive en la pendiente puede ocurrir ocasionalmente después de la primera inflexión, Figura 3.4, subgrupo 5. Esto se debe probablemente a la asociación del soluto en solución es decir, con el aumento en la concentración la atracción soluto-soluto aumenta más rápidamente que la atracción sustrato-soluto.

Los distintos trabajos planteados para evaluar la capacidad de adsorción de un sólido son desarrollados bajo condiciones experimentales particulares, propias del sistema que se desea estudiar. Existiendo así amplias diferencias en los rangos de concentración de la solución que varían desde $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ hasta $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (ppm). Asimismo difieren las soluciones adsorptivas del sistema, estas pueden contener un único componente (monosoluto) o múltiples solutos (polisoluto) tanto inorgánicos como orgánicos. Igualmente, son numerosos los tratamientos específicos aplicados al sustrato a fin de incrementar la retención o hacerlo selectivo a uno de ellos. Lo citado, son algunos parámetros que deben considerarse al efectuar un análisis del proceso y también al contrastar los resultados obtenidos en distintos trabajos de investigación.



3.5. Modelos teóricos de equilibrio de adsorción.

La descripción de las isotermas de adsorción se lleva a cabo a través de diversos modelos teóricos, estos se diferencian entre sí por las consideraciones iniciales y el número de parámetros utilizados.

Las isotermas de adsorción pueden ser ajustadas a través de estos modelos de adsorción, los cuales no son más que diferentes relaciones entre la concentración en equilibrio en la fase fluida (C_e) y la concentración en equilibrio en la fase sólida superficial (X) (Sposito, 2008). La mayoría de estos modelos se describen para la adsorción de compuestos puros sin embargo, pueden extenderse a sistemas donde la fase líquida sea multisoluto.

Entre las ecuaciones mayormente utilizadas para el estudio de adsorción en sistemas conformados por fases sólido/líquida se encuentran el modelo de Langmuir y el de Freundlich, estos serán detallados en los siguientes ítems.

3.5.1. Ecuación de Langmuir.

La ecuación de Langmuir fue desarrollada inicialmente para describir el fenómeno de adsorción de un gas sobre en superficie sólida sin embargo, muchos investigadores la utilizan para evaluar la transferencia de iones contenidos en una fase líquida sobre la superficie de sólidos adsorbentes. La aplicación de este modelo matemático, se efectúa asumiendo la inexistencia de interacción entre los iones adsorbidos y que solamente ocurre una adsorción monocapa en la superficie. La ecuación [3.2] describe el modelo de Langmuir.

$$\frac{C_e}{X} = \frac{C_e}{X_m} + \frac{1}{X_m \cdot b} \quad [3.2]$$

Donde,

C_e = Concentración del metal libre en la solución sobrenadante en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

X = Cantidad del ión metálico adsorbido ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

X_m = Máxima capacidad de adsorción del adsorbente en la monocapa ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

b = Coeficiente relacionado con la energía de unión ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$).

Al graficar la cantidad del ion metálico adsorbido (X) en función de concentración del metal en la solución al alcanzar el equilibrio (C_e), se obtiene una curva como la que puede apreciarse en la Figura 3.5 (a) y esta puede linealizarse representando C_e/X versus C_e , Figura 3.5 (b).

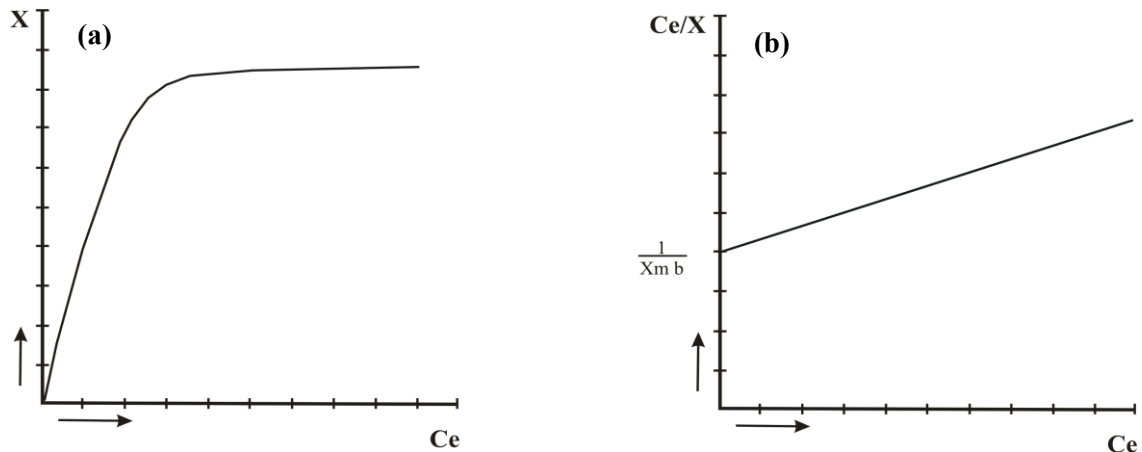


Figura 3.5. Isotherma de adsorción de Langmuir, representación no lineal (a) y lineal (b).

3.5.2. Ecuación de Freundlich.

La expresión de Freundlich [3.3], no usada en el análisis de los datos del presente trabajo, es una ecuación derivada empírica que describe que la energía de adsorción decrece logaritmicamente con el incremento de la cobertura superficial.

$$X = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad [3.3]$$

La expresión [3.4] representa la linealización de la ecuación de Freundlich.

$$\log X = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad [3.4]$$

El coeficiente n indica la reactividad de los sitios energéticos del sólido y K_f sugiere la adsorción de un ion sobre el sólido. Ambos coeficientes surgen del fiteo de los datos experimentales.

Graficando $\log X$ en función del $\log C_e$, se obtienen los valores de K_f y de n , donde $\log K_f$ es el coeficiente lineal y $1/n$ es el coeficiente angular de la recta resultante. X y C_e representan la cantidad del ion metálico adsorbido y la concentración del ion metálico en la solución de equilibrio, respectivamente. Cuando la pendiente, n , es igual a 1 la ecuación se simplifica resultando la expresión [3.5].

$$X = K_d \cdot C_e \quad \text{o} \quad K_d = X/C_e \quad [3.5]$$

K_d representa el coeficiente de distribución y en la mayoría de los estudios reportados en la literatura para la adsorción de iones metálicos, la pendiente de la isoterma de Freundlich rara vez es igual a 1 por consiguiente, la expresión simplificada y el término K_d no son apropiados para describir los datos.

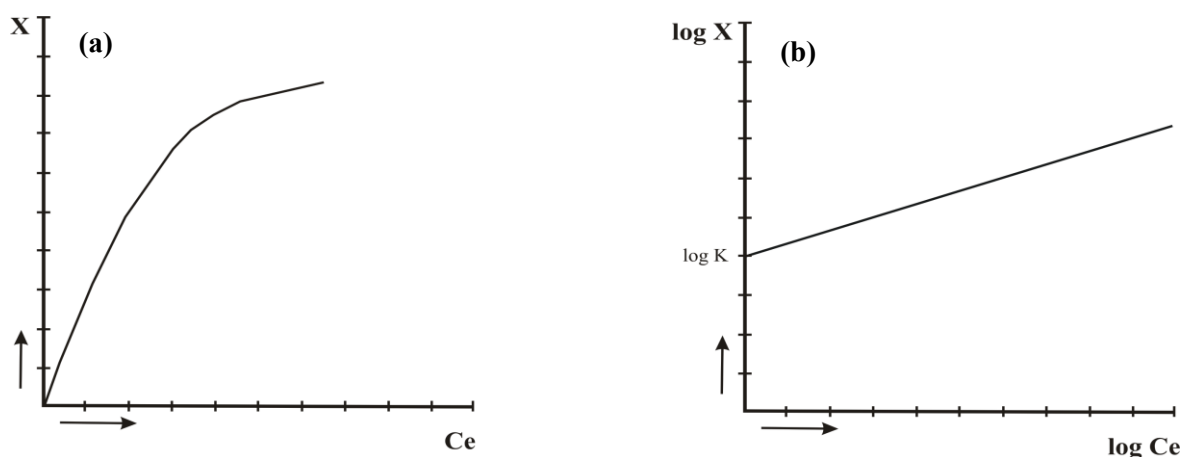


Figura 3.6. Isotherma de adsorción de Freundlich, representación no lineal (a) y lineal (b).

Las expresiones de Langmuir y Freundlich tienen comprobado valor en la interpretación del comportamiento de adsorción de metales en sólidos. Las isothermas de adsorción fueron, sin embargo, desarrolladas para modelizar la adsorción de gas sobre sólidos. La adsorción de metales por sólidos no cumple muchas de las suposiciones asociadas con estas ecuaciones. Además, describen teóricamente un mecanismo de adsorción, pero es imposible en un sistema dado distinguir entre reacciones de adsorción y precipitación.

Capítulo IV

– MATERIALES ADSORBENTES –

Génesis y Procedencia

Capítulo IV

MATERIALES ADSORBENTES

Génesis y Procedencia

En el Departamento Zapala, provincia de Neuquén, Argentina, existe disponibilidad y variedad de minerales arcillosos y en el sector denominado Barda Negra se emplazan los principales depósitos, estos son explotados desde hace varios años por diferentes firmas locales para satisfacer la demanda de distintas industrias. Una de las empresas productoras del sector, autorizó el muestreo del yacimiento de bentonita registrado como 7 de Mayo y este material fue empleado como sustrato en el presente estudio de adsorción.

Además de bentonita, en la fase experimental del trabajo de tesis se examinó como sólido adsorbente una toba, material procedente del yacimiento denominado Los Pozones. La empresa propietaria del depósito, utiliza este recurso como adición para la fabricación de cemento ya que brinda al producto elaborado determinadas características tales como resistencia al ataque de sulfatos, resistencia a la reacción álcalis-áridos, entre otras.

Este capítulo se confeccionó con el propósito de describir la geología del área donde se localizan los yacimientos, detallar la génesis u origen de los materiales que los conforman, ubicarlos geográficamente, señalar las características de ambos depósitos así como introducir al lector al método de explotación de estos recursos.



4.1. Geología del área donde se encuentran depósitos de bentonita.

La Formación Collon Curá, perteneciente a la cuenca Neuquina, es una secuencia sedimentaria de edad terciaria que posee un alto contenido de elementos piroclásticos y es portadora de horizontes de bentonita. Esta Formación presenta en la zona afloramientos aislados, situados en las partes más elevadas de los cerros y mesetas, se divide en tres facies: Clástica Inferior, Piroclástica y Clástica Superior, en la zona donde se encuentran los depósitos de interés es posible observar las dos primeras facies mencionadas.

Integran la facies clástica inferior areniscas epiclásticas, tufopelitas o areniscas tobáceas, bentonitas y lentes de tobas. Las areniscas son de grano medio a muy grueso y de color gris verdoso a gris amarillento, hacia la base se tornan conglomerádicas, presentando estratificación entrecruzada. En la secuencia clástica, se intercalan bancos de bentonita que presentan espesores variables. Los bancos de tufopelitas son más abundantes hacia la parte superior de la secuencia, estos son de coloración grisácea con tintes castaños y es posible apreciar clastos pequeños de pómez de coloraciones más claras. Asimismo, en esta secuencia se encuentran delgadas lentes de diatomita de color blanco. En la base se emplazan los estratos de bentonita de color verde claro a gris verdoso, frecuentemente teñidos con óxidos de hierro y presencia de yeso fibroso como mineral secundario, estos poseen un espesor variable (3-15 m).

La facies piroclástica, está conformada por toba de color blanco a blanco grisáceo, que presenta grietas rellenas de yeso y hacia la base este material posee elevados tenores de limo y arena cambiando además de coloración, adquiriendo tonos verdosos. En su parte inferior, esta facies muestra estratos de arenisca que tienen un escaso espesor, color gris claro, grano medio a grueso y estratificación entrecruzada. Suprayacen a los sedimentos de la Formación Collón Curá depósitos eólicos y aluviales aterrizados. Coronando la meseta Barda Negra se ubican las coladas basálticas del Mioceno Superior.

En la Figura 4.1, puede apreciarse que en la zona de la meseta Barda Negra se ubican diferentes yacimientos de bentonita, actualmente en actividad, los cuales comprenden una franja elongada en el sentido nornordeste a sudsudoeste. Asimismo, se observa que el depósito 7 de Mayo, del cual procede la muestra identificada como M4, se sitúa al oeste de la Ruta Provincial No. 34 (Impiccini y Vallés, 2002; Danieli, 1997).

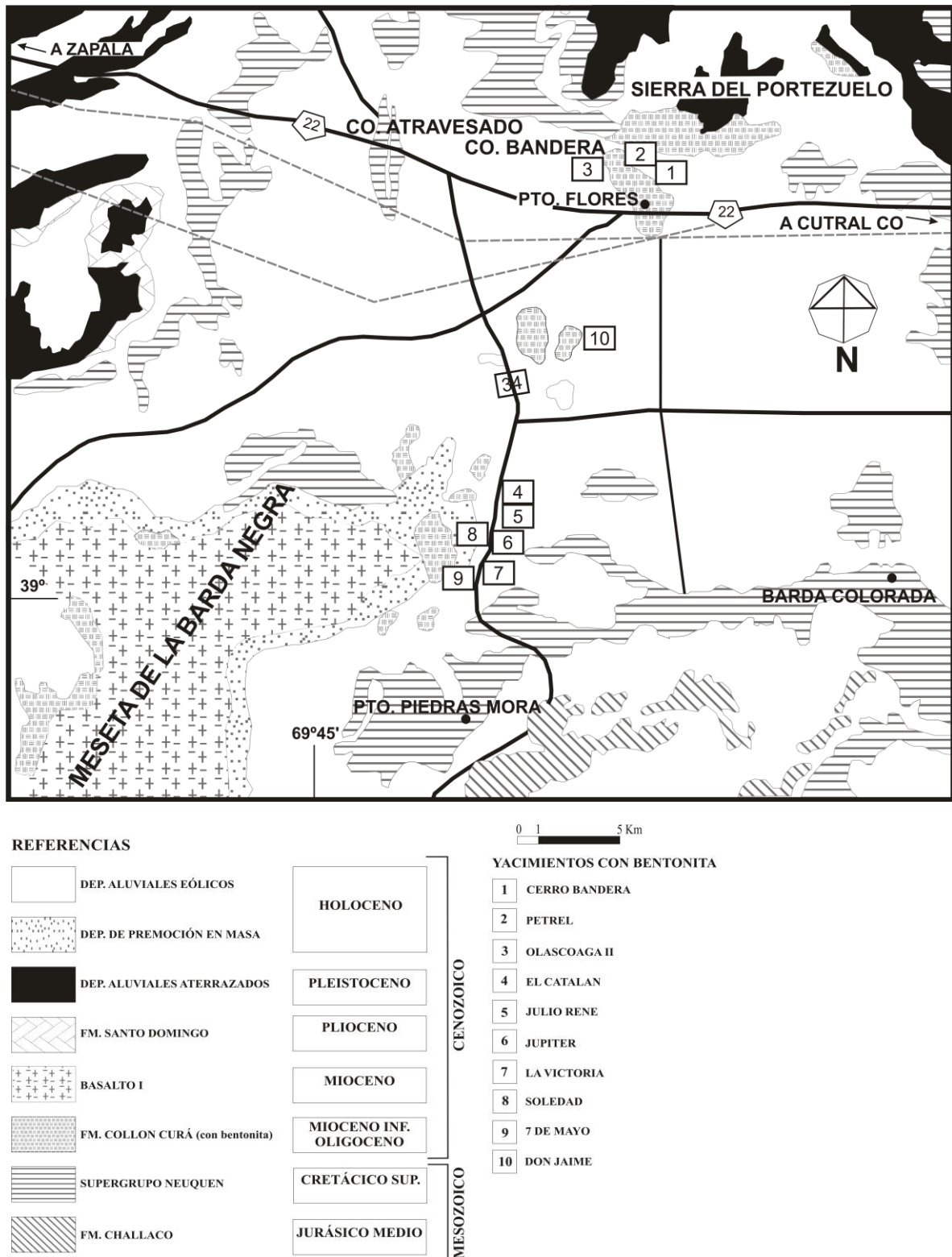


Figura 4.1. Geología del área donde se localizan mantos de bentonita – Departamento Zapala, Neuquén¹.

¹ Impiccini A. y Vallés J. (2002). Los depósitos de bentonita de Barda Negra y cerro Bandera, departamento Zapala, provincia del Neuquén, Argentina. Revista Asociación Geológica Argentina, 57 (3), 305–314.



4.2. Génesis del material bentonítico.

La bentonita se formó por desvitrificación in situ de los componentes piroclásticos contenidos en la facies clástica inferior de la Formación Collón Curá. El material primigenio fue piroclástico, esto se evidencia por la presencia de escasas trizas de vidrio relictivo, cristales de plagioclasa que presentan zonación y rebordes de material vítreo, cristales de cuarzo con engolfamientos y biotita en estado de desferrización.

El agua necesaria para el proceso de argilitización provendría de cuerpos de agua discontinuos someros y hasta parcialmente pantanosos, evidenciado esto por la presencia de concreciones ferruginosas, ubicuos en cubetas desarrolladas en las partes más profundas de un prerelieve labrado sobre las sedimentitas del Grupo Neuquén. La sílice amorfa liberada en la fase de alteración sufrió un proceso de maduración diagenética a baja temperatura mutando de ópalo a cristobalita, un mineral polimorfo del cuarzo.

Se infiere una composición dacítica a andesítica de la roca piroclástica original, debido a que el proceso de alteración formó principalmente esmectita y en menor proporción un interestratificado illita/esmectita. Asimismo, se presume que el medio fue neutro a ligeramente alcalino ya que los vidrios evolucionaron hacia la formación de este mineral arcilloso (Impicini y Vallés, 2002; Vallés y Impicini, 1999).

4.3. Ubicación geográfica del yacimiento 7 de Mayo.

La zona de mayor producción de bentonita de la provincia de Neuquén se encuentra en el Departamento Zapala en cercanías a la meseta Barda Negra. La empresa que proporcionó el material bentonítico es propietaria de varios yacimientos en el área y 7 de Mayo es uno de los que actualmente se encuentra en actividad. La bentonita extraída y procesada es destinada principalmente a la industria metalúrgica, perforación petrolera y cerámica.

Al final del capítulo se encuentra el Plano 4.1, donde puede apreciarse la ubicación geográfica del depósito como así también la conformación de la propiedad minera, la cual posee tres pertenencias de 300 m x 300 m cada una abarcando una superficie total de 27 ha.

Se accede al yacimiento transitando 35 Km por la Ruta Nacional No. 22 partiendo desde la ciudad de Zapala en dirección a la ciudad de Cutral-Có, hasta la intersección con la Ruta Provincial No. 34, debiéndose tomar esta vía en dirección sur y tras circular 11 Km aproximadamente se arriba al sitio de interés, encontrándose el mismo 600 m al oeste del camino (Medeot, 2008).

4.4. Descripción del depósito de bentonita.

En la Figura 4.2, puede visualizarse el perfil geológico del depósito, es posible observar capas de arenisca y toba entre las de bentonita, como así también, la presencia de yeso de hábito fibroso que atraviesa la secuencia en todas direcciones. En algunos sectores aparecen nódulos ferruginosos y concreciones de baritina.

El banco de bentonita que cubre prácticamente toda la superficie de las pertenencias tiene una potencia variable, el espesor fluctúa entre 3 y 15 m, en la parte norte y oeste noroeste se encuentra a poca profundidad e incluso en algunos sectores aflora mientras que, hacia el sudeste se hunde profundamente en los sedimentos suprayacentes (Impicini y Vallés, 2002).

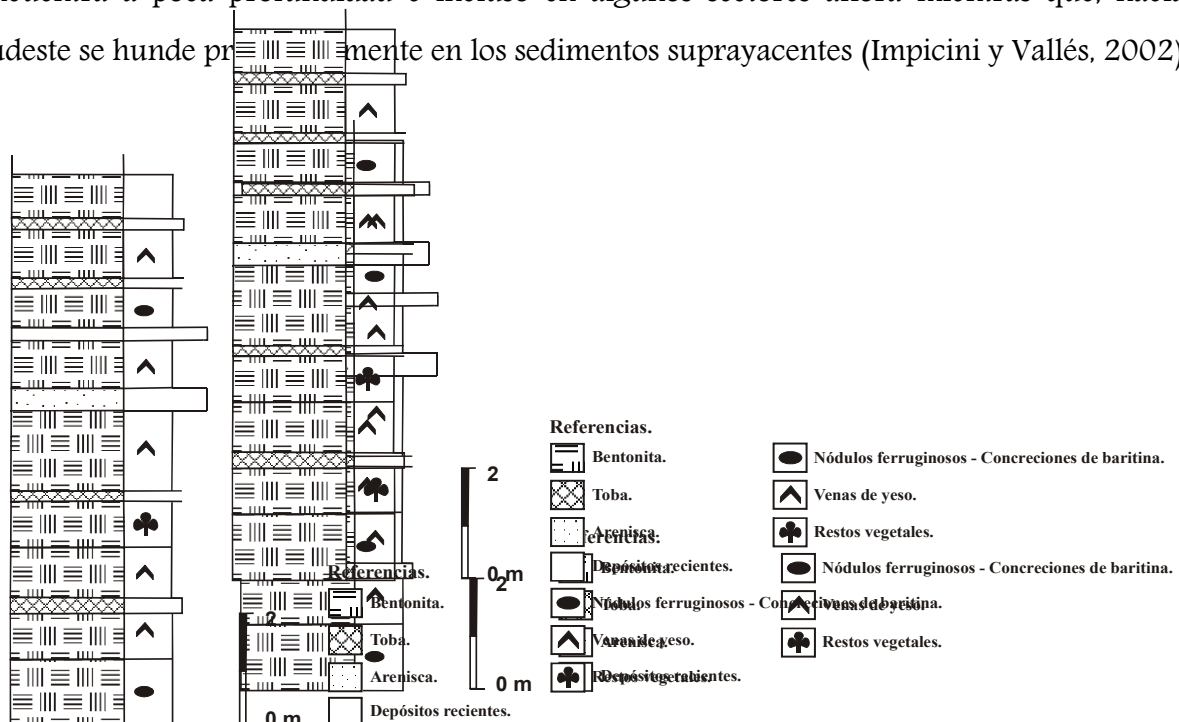


Figura 4.2. Perfil geológico del yacimiento 7 de Mayo. Facies clástica inferior de la Formación Collón Curá².

² Impicini A. y Vallés J. (2002). Los depósitos de bentonita de Barda Negra y cerro Bandera, departamento Zapala, provincia del Neuquén, Argentina. Revista Asociación Geológica Argentina, 57 (3), 305-314.

En el sector de explotación del yacimiento se encuentra una cubierta sedimentaria conformada por arena con clastos pequeños, debajo se hallan areniscas y arcillas poco consolidadas y finalmente la porción superficial del banco de bentonita que posee un contenido importante de impurezas. El espesor de esta cubierta, en ciertos lugares, es superior a 15 m debido a la presencia de una capa aluvional, la cual puede observarse en la Figura 4.3.

Debajo de la capa de estériles o encape se encuentra al banco de bentonita útil, fácilmente reconocible por su coloración verde y suavidad al tacto, contiene comúnmente yeso y ocasionalmente pueden presentarse nódulos ferruginosos, concreciones de baritina y restos vegetales. Estructuralmente el banco en su parte superior se presenta craquelado y a medida que se profundiza se torna compacto y masivo debido al peso de la roca suprayacente (Medeot, 2008).



Figura 4.3. Contacto entre la cubierta sedimentaria aluvional (color rojizo) y manto de bentonita (color verde).

4.5. Explotación del yacimiento.

La firma minera que explota el yacimiento 7 de Mayo también posee otros depósitos en el área, declarados ante la Dirección General de Minería de la provincia del Neuquén como Julio René, Júpiter, La Victoria, Soledad, entre otros y en la Figura 4.1, puede apreciarse la ubicación de los mismos. Sin embargo, 7 de Mayo es el de mayor importancia por la calidad de la bentonita y el volumen de sus reservas.

La explotación de este recurso se lleva a cabo mediante el destape de la cubierta sedimentaria, utilizando palas viales y camiones para su evacuación, equipos exhibidos en la Figura 4.4. Una vez retirado el encape, se procede a la extracción del banco útil de manera selectiva por bloques definidos en forma horizontal y vertical, en función de la calidad del material determinada mediante labores exploratorias previas.



Figura 4.4. Pala cargadora efectuando tareas de destape en el yacimiento 7 de Mayo.

La extracción del banco de bentonita se efectúa a cielo abierto empleando los mismos equipos que los utilizados para las labores de destape, prescindiendo del uso de explosivos. En la Figura 4.5 se observan las maquinas explotando el material de interés que presenta una característica tonalidad verde.

El promedio mensual de extracción es de 3.000 tn, las cuales son transportadas y acopiadas en playas, según su calidad. Las tareas de playa consisten en esparcir la bentonita para su secado natural y separación manual de contaminantes, trabajo llevado a cabo por los operarios de este sector y el cual puede apreciarse en la Figura 4.6.

En cada etapa se realizan muestreos con el propósito de controlar en forma permanente la calidad y establecer así posibles variaciones en la misma durante las diversas secuencias de explotación (Medeot, 2008).



Figura 4.5. Explotación a cielo abierto del banco de bentonita en el yacimiento 7 de Mayo.



Figura 4.6. Operario de playa, efectuando tareas de separación manual de contaminantes.

4.6. Producción de bentonita en la provincia del Neuquén.

El Departamento de Estadística de La Dirección Provincial de Minería de la provincia del Neuquén, suministró los datos necesarios para confeccionar la Tabla 4.1, la cual muestra la producción de bentonita desde el año 2008 hasta el primer semestre del año 2014, material extraído de los yacimientos localizados en el Departamento Zapala y mayormente comercializada dentro del país con escasos volúmenes exportados a Brasil y Chile.

Tabla 4.1. Producción de bentonita del Departamento Zapala.

| Año | Primer Semestre (tn) | Segundo Semestre (tn) | Total (tn) |
|------|-------------------------|--------------------------|---------------|
| 2008 | 26.000 | 22.410 | 48.410 |
| 2009 | 14.828 | 7.657 | 22.485 |
| 2010 | 18.071 | 8.269 | 26.340 |
| 2011 | 14.028 | 9.257 | 23.285 |
| 2012 | 12.200 | 12.040 | 24.240 |
| 2013 | 14.617 | 15.295 | 29.912 |
| 2014 | 16.342 | ----- | 16.342 |

4.7. Geología del área donde se encuentran depósitos de toba.

El área donde se encuentran distintos yacimientos de toba, entre ellos Los Pozones, pertenece al ámbito de la Cordillera de los Andes. Geológicamente la zona se caracteriza por la predominancia de formaciones sedimentarias completadas con un ciclo volcánico, el vulcanismo terciario y cuaternario forjó la mayoría de las estructuras que se encuentran aflorando en las inmediaciones, rellenando o cubriendo a las sedimentarias que se ubican en la base del paquete posicional.

Al Este de la Ruta Nacional No. 22 imperan los materiales de origen sedimentario tales como calizas, areniscas, lutitas y filitas entre otros, formando los cordones Cuchillo Curá y Curymil. El ambiente dominante de las vulcanitas comienza escasos kilómetros al Oeste de la arteria anteriormente mencionada y las formaciones aflorantes son de origen ígneo, especialmente las volcánicas o vulcono-sedimentarias como las tobas. En medio de un paisaje de meseta emergen numerosos cerros de escasa altura con mantos de basalto a su alrededor y en los valles situados



entre los mismos se encuentran depósitos de otras rocas extrusivas como puzolana, tobas y brechas ígneas. La potencia que presentan estos bancos vulcano-sedimentarios, señala que la actividad volcánica del terciario fue intensa y más aún si se considera el desgaste sufrido por procesos erosivos.

Los mantos de toba, material de interés, son de edad Pliocena (Terciario Superior) y se formaron por la acumulación, consolidación y compactación de cenizas generadas durante episodios volcánicos. La forma y el volumen de los depósitos dependen del vulcanismo que le dio origen y del relieve del lugar donde se acumuló el material eyectado.

Las rocas existentes en el piso de los yacimientos del área son areniscas, no coincidente en edad con las tobas, esto se debe a que las cenizas se depositaron y diagenizaron posteriormente en el sector. La roca suprayacente es un conglomerado, en muchos sectores esta fue afectada por procesos erosivos por lo cual los bancos afloran o se encuentra cubiertos por materiales recientes tales como arenas o arcillas.

4.8. Génesis y características del material tobáceo.

Los piroclastos originados por confracción explosiva de naturaleza volcánica componen las rocas piroclásticas, estas presentan una dualidad genética ya que en su formación participan procesos volcánicos y sedimentarios (Teruggi y col., 1978).

Existe una tipificación de los piroclastos fundada en el tamaño de los mismos, considerando este se clasifican en bombas o bloques (superior a 32 mm), lapilli (entre 2 y 32 mm), ceniza (entre 2 y 0,062 mm) y polvo (inferiores a 0,062 mm). Cabe señalar que muchos autores utilizan el vocablo tefra como sinónimo de piroclasto, indicando así todo material formado explosivamente por fragmentación volcánica.

En la Figura 4.7, puede apreciarse la caída o lluvia de tefras y los flujos piroclásticos, dispersión aérea y subaérea respectivamente, dos formas básicas de transporte y depositación de tefras (Mazzoni, 1986). La primera tiene estrecha relación con la génesis de la toba, término utilizado para designar a una roca piroclástica constituida por cenizas volcánicas consolidadas.

Los piroclastos más gruesos tales como bloques, bombas y lapilli integran parcialmente la columna eruptiva encontrándose por lo tanto confinados a las inmediaciones del aparato volcánico. Mientras que, los individuos más pequeños alcanzan mayor distancia y se depositan al decrecer la turbulencia de la nube y de la columna eruptiva, formando depósitos de lapilli, cenizas y polvo a lo largo de la trayectoria de la pluma.

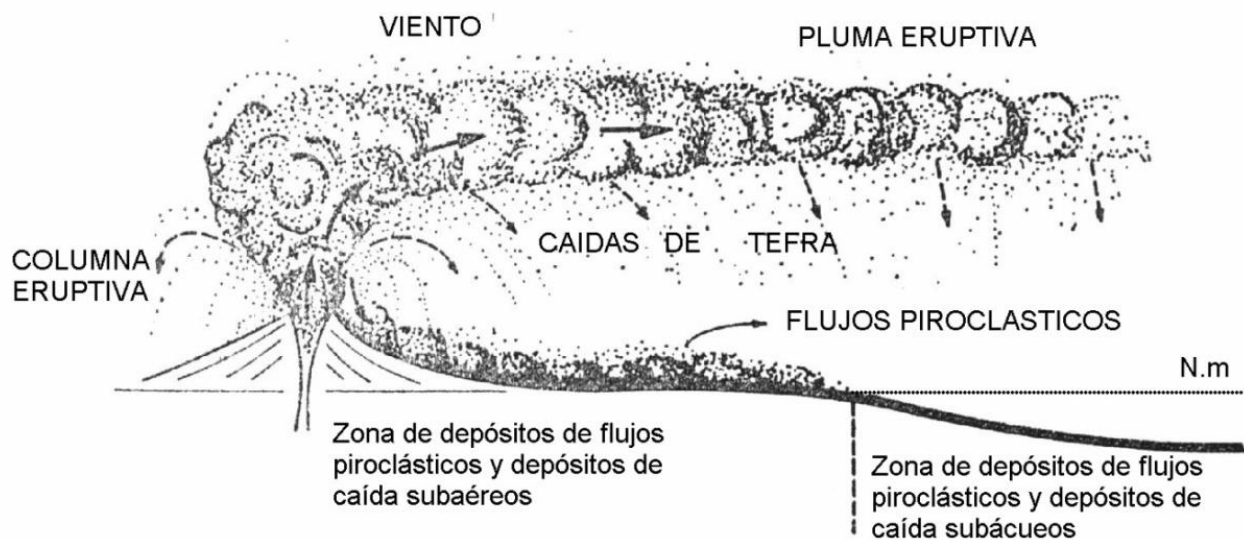


Figura 4.7. Transporte de tefras.

La toba representa la roca piroclástica más importante y macroscópicamente se identifica a las cenizas (material que la conforma) por su incoherencia, granulometría y color, aunque, las dos primeras propiedades no son suficientes para diferenciarlas de una arena, siendo necesario observar microscópicamente la morfología de los clastos, fácilmente reconocibles debido a que las trizas vítreas de las cenizas son muy angulosas.

Las tonalidades claras, del blanco a los grises, son características de la toba sin embargo, ello no implica la existencia de esta roca con otras coloraciones tales como verdosas, pardas y amarillentas, entre otras. Los colores claros son atribuibles al magmatismo ácido e intermedio, responsable de la formación de la gran mayoría de las rocas piroclásticas, ya que el vulcanismo básico es raramente explosivo. El grado de consolidación de la toba es variable, distinguiéndose rocas fácilmente desmenuzables hasta aquellas con un acentuado grado de compactación.



4.9. Ubicación geográfica del yacimiento Los Pozones.

El depósito de toba Los Pozones se encuentra ubicado en el Departamento Picunches, Provincia del Neuquén. Para acceder al mismo debe transitarse 45 Km por la Ruta Nacional No. 22 en dirección Norte, partiendo de la ciudad de Zapala, hasta la intersección con un camino vecinal situado al oeste y tras circular por este 10 Km aproximadamente se arriba al yacimiento.

Al final del capítulo se encuentra el Plano 4.2, donde puede observarse la ubicación geográfica del yacimiento y también la forma de la propiedad minera, la cual posee dos pertenencias de 600 m x 300 m cada una cubriendo una superficie total de 18 ha (Caro y Medeot, 2006).

4.10. Descripción del depósito de toba.

Las cenizas volcánicas transportadas en forma aérea se depositaron por acción gravitatoria originando un depósito mantiforme, este material posteriormente compactado formó la toba. El material de este yacimiento tiene una particularidad respecto a las rocas tobáceas que se encuentran en zonas próximas, conservan su estructura aún luego de ser fragmentadas o sometidas a la acción de los agentes endógenos, esta condición las hace aptas para la construcción. Como se mencionó, otras tobas no poseen esta característica, desgranándose y perdiendo su compactación tras el arranque y exposición a los agentes climáticos.

Las rocas del piso son areniscas, no coincidente en edad con la toba, esto se debe a que las cenizas volcánicas se depositaron ulteriormente. El techo de la toba es un conglomerado, erosionado en muchos sectores, quedando el banco sobre cobertura reciente, o bien aflorando.

Este yacimiento es estructuralmente homogéneo ya que no presenta efectos orogénicos o tectónicos, aunque suelen encontrarse fracturas estas no son más que diaclasas de contracción – dilatación. El depósito tiene tendencia a inclinarse o buzarse hacia el oriente sin embargo, esto se relaciona con la forma del sitio donde se asentaron las cenizas de edad Pliocena (Terciario Superior) (Caro y Medeot, 2006).

4.11. Explotación del yacimiento.

Estudios practicados a distintas rocas tobáceas obtenidas en el área donde se emplaza el yacimiento Los Pozones (Meilan, 1984), incluyendo muestras del mismo, indicaron que las tobas podrían utilizarse en construcción ya que presentan características físicas propicias para la producción de ladrillos, un mercado incipiente en el país. Sin embargo, la empresa propietaria solo emplea este recurso para la elaboración de cemento puzolánico y solo ha extraído material de Los Pozones para efectuar pruebas industriales debido a que por razones de costo explota otro yacimiento ubicado a menor distancia de la planta, manteniendo este como reserva.

Durante las labores exploratorias no se realizaron tareas de destape dado que el material se encuentra aflorando y presenta escaso recubrimiento de estériles. Las operaciones de cantera fueron principalmente perforación, voladura, extracción y transporte del material hasta la planta.

Llegado el caso de requerir material de este yacimiento, la empresa utilizará el método de banqueo en forma descendente, uno de los sistemas de explotación a cielo abierto, formando amplios frentes de trabajo pero de baja altura. La extracción es posible solo mediante el uso de explosivos y en los barrenos perforados se usarán emulsiones encartuchadas como carga de fondo y ANFO para la carga de columna.



Figura 4.9. Cantera abierta en el yacimiento Los Pozones, puede observarse la escasa capa de estériles suprayacente.



Figura 4.10. Puede apreciarse el grado de compactación de la toba, característica por la cual se requirió explosivos para el arranque del material.

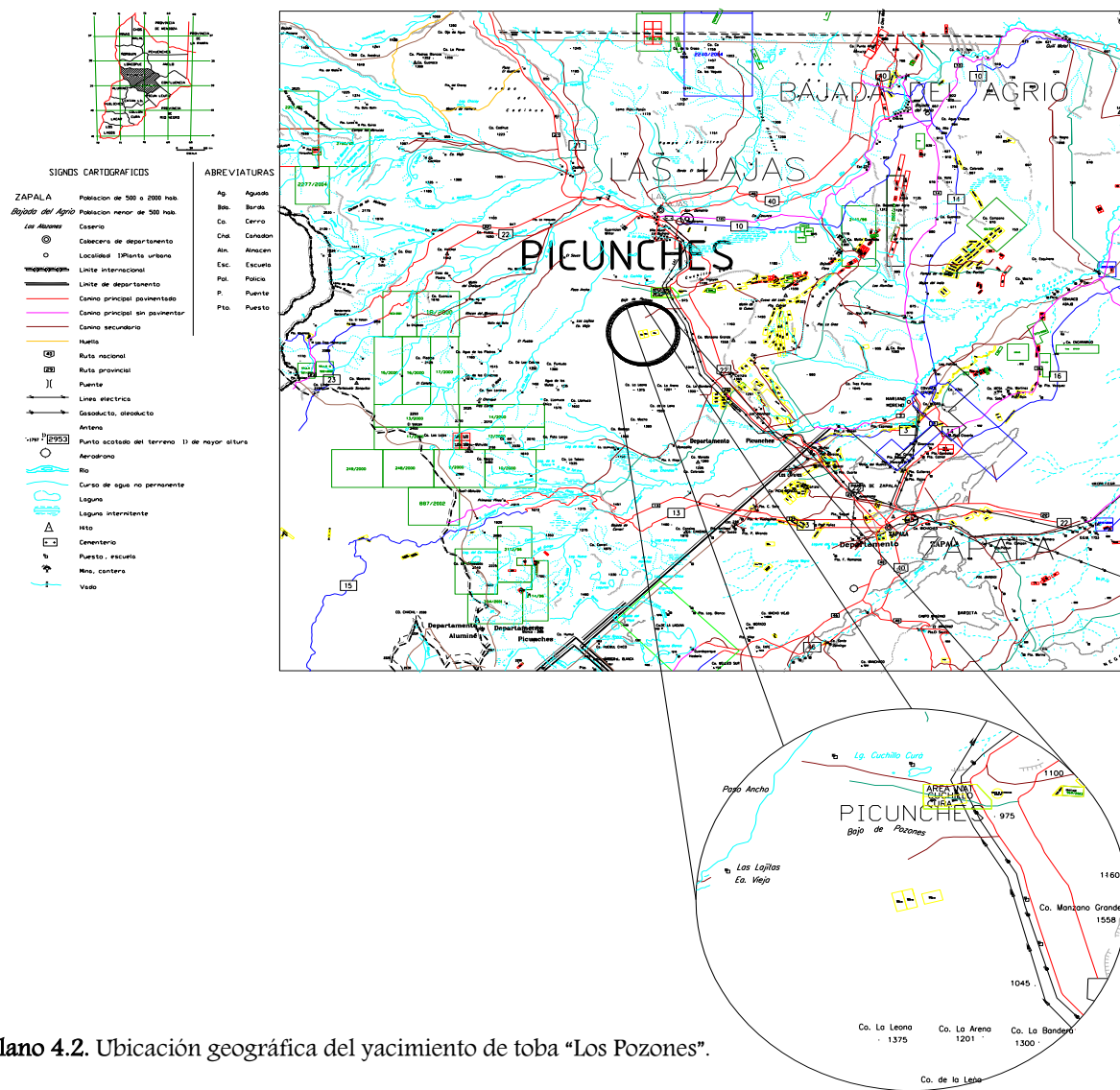
4.12. Producción de toba en la provincia del Neuquén.

La Tabla 4.2, contiene datos respecto a los volúmenes de toba explotados en el Departamento Zapala desde el año 2011 hasta el primer semestre del año 2014, valores proporcionados por la oficina de Estadística de La Dirección Provincial de Minería.

La totalidad del material extraído es utilizado como adición en la elaboración de cemento puzolánico. Es importante señalar que el material tobáceo empleado en los ensayos descritos en el presente estudio precede de un yacimiento situado en otro Departamento de la provincia (Dpto. Picunches), propiedad de la misma industria, el cual actualmente se encuentra inactivo.

Tabla 4.2. Producción de toba del Departamento Zapala.

| Año | Primer Semestre (tn) | Segundo Semestre (tn) | Total (tn) |
|------|-------------------------|--------------------------|---------------|
| 2011 | 6.498 | 8.368 | 14.866 |
| 2012 | 3.021 | 1.140 | 4.161 |
| 2013 | 9.570 | 1.890 | 11.460 |
| 2014 | 4.486 | ----- | 4.486 |



Capítulo V

– **EXPERIMENTAL** –

Procedimientos de Ensayo

Capítulo V

EXPERIMENTAL

Procedimientos de Ensayo

En el presente Capítulo, se describirán las operaciones de conminución practicadas a la toba y bentonita para lograr un tamaño de partícula inferior a $74\ \mu\text{m}$ (M: 200), fracciones granulométricas identificadas como M1 y M4 respectivamente, también el procedimiento seguido para conseguir fracciones concentradas en minerales arcillosos, M1f y M4f.

Además de las distintas fracciones en su estado natural y luego del corte granulométrico, en los sistemas de adsorción se utilizaron extrudados y en este apartado se detallará la forma de preparación y el posterior tratamiento efectuado con la finalidad de que los mismos conserven su forma durante el proceso.

Se hará mención a las diferentes técnicas de análisis utilizados para obtener datos acerca de la composición química, fases minerales que conforman los sólidos arcillosos y comportamiento de los mismos al ser térmicamente tratados; es decir, aquellos métodos instrumentales que fueron útiles para caracterizar los materiales adsorbentes antes de las experiencias de retención y a los que igualmente se recurrió para evaluar cuantitativa la retención y estudiar los sustratos al concluir los ensayos de adsorción.

Asimismo, se explicará la forma de preparación de las soluciones mono y polisoluta de los diferentes iones metálicos y las condiciones experimentales establecidas para realizar los ensayos de adsorción.



5.1. Preparación de los sólidos arcillosos.

5.1.1. Tratamiento mecánico.

Una vez efectuado un conveniente muestreo de campo en los respectivos depósitos minerales, procurando que la cantidad de muestra extraída sea representativa de las toneladas existente en los yacimientos (Cochran, 1982; Bustillo y Jimeno, 2000), requisito sumamente importante si se desea reproducir los resultados del estudio, se prosiguió con las operaciones de conminución destinadas a disminuir el tamaño de partícula, trabajo realizado utilizando equipos especialmente diseñados para este fin, los cuales funcionan en la sala de preparación mecánica de la Dirección General de Minería (DGM).

Entre las etapas necesarias para lograr una granulometría de $74 \mu\text{m}$ (M: 200) es posible citar la trituración, cuarteo, molienda y pulverización (Wills, 1994). Una muestra mineral se caracteriza por ser heterogénea en su composición y dureza y esto exige tomar todas las precauciones para que al concluir las operaciones anteriormente mencionadas la muestra final continúe siendo representativa de la muestra original, por ello los materiales fueron tratados en su totalidad, evitando procedimientos innecesarios de fraccionamiento que alterarían esta condición (Kelly y Spottiswood, 1990).

Asimismo, durante las prácticas se consideraron y aplicaron normas inherentes al trabajo destinadas a impedir la alteración de los materiales muestreados inicialmente, implicando las mismas una correcta limpieza de los equipos e identificación de los materiales, entre otras.

5.1.1.1. Trituración.

La primera etapa de disminución de tamaño se efectuó en una quebrantadora de mandíbula, donde el mineral introducido en la cámara de trituración, espacio existente entre la mandíbula fija y móvil, es reducido granulométricamente por efectos de presión y fricción (Wills, 1994), Figuras 5.1 y 5.2. El equipo usado posee una abertura de alimentación de 20 cm x 15 cm mientras que la descarga regulable se ajustó a 0,65 cm.

Las mandíbulas pueden fabricarse de diversos materiales en función de las prestaciones del equipo y el utilizado posee mandíbulas de carburo de tungsteno que tiene mayor resistencia a la abrasión y una larga vida útil, incluso si se tratan minerales con dureza 8 en la escala Mohs (Klein y Hurlbut, 1997).

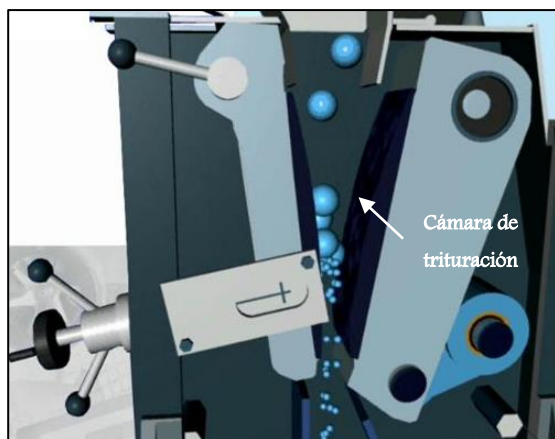


Figura 5.1. Esquema de una trituradora de mandíbula, donde puede observarse la disminución de tamaño en la cámara de trituración.



Figura 5.2. Trituradora de mandíbula usada para la reducción granulométrica de los materiales adsorbentes.

5.1.1.2. Cuarteo.

Un cuarteador de rifles tipo John, Figura 5.3, permitió reducir en forma paulatina y representativa el volumen de la muestra y aunque esta operación puede efectuarse al concluir cualquiera de las etapas de conminución, solo se cuarteó el material resultante de la trituración y la porción obtenida fue molida en su totalidad hasta alcanzar la granulometría requerida para los posteriores ensayos de caracterización y adsorción.



Imagen 5.3. Cuarteador de rifles tipo John usado para disminuir el volumen del material previamente triturado.

5.1.1.3. Molienda.

La molienda primaria se realizó en un molino de discos, equipo constituido por dos discos uno de ellos giratorio que se mueve contra otro fijo, donde la disminución granulométrica se produce por efecto de presión y fricción (Wills, 1994), Figuras 5.4 y 5.5. El material ingresa por una tolva a la cámara de molienda y una vez reducido de tamaño cae por una abertura inferior a un recipiente colector. La distancia de separación de los discos puede variarse y para llevar a cabo la molienda de ambas muestras se ajustó a 5 mm.



Figura 5.4. Molino a discos en operación, equipo usado para la molienda primaria.



Figura 5.5. Interior del molino, donde puede observarse la conformación de los discos.

5.1.1.4. Pulverización.

Para la última etapa de molienda se utilizó un molino de anillos también denominado pulverizador de anillos, ampliamente usado para moler rápidamente materiales semiduros, duros, frágiles y fibrosos, Figuras 5.6 y 5.7.

El juego de molienda conformado por un recipiente porta anillos de 250 mL de capacidad y dos anillos concéntricos, Figura 5.8, fue cargado con el material, Figura 5.9. El volumen de la carga no superó el 50 % de la capacidad del recipiente, razón por la cual se debió efectuar varias operaciones sucesivas a fin de lograr la reducción de la totalidad del material.

El juego de molienda se fijó a través de un gancho a presión sobre un plato vibratorio y una vez accionado el equipo se produce el movimiento de rotación horizontal, alcanzando una velocidad de 1500 rpm, consecuentemente las herramientas de molienda dentro del recipiente ejercen una acción extrema de presión, choque y fricción sobre el material, produciéndose por estos efectos la disminución del tamaño de partícula (Wills, 1994).

La granulometría de alimentación fue inferior a 5 mm y tras la molienda secundaria se obtuvo un tamaño de grano de 74 μm (M. 200).



Figura 5.6. Pulverizador de anillos, puede apreciarse el plato vibratorio.



Figura 5.7. Recipiente de molienda sobre el plato vibratorio, también se observan los ganchos de sujeción.



Figura 5.8. Juego de molienda conformado por el recipiente porta anillos y dos anillos concéntricos.

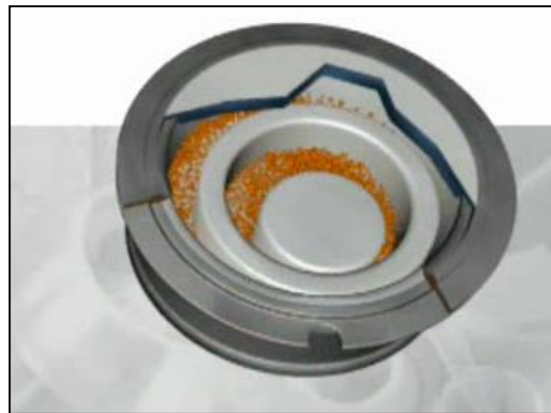


Figura 5.9. Esquema donde se muestra la distribución del material dentro del recipiente de molienda.



5.1.2. Corte granulométrico.

La sedimentación es una operación basada en el fenómeno de desplazamiento relativo de las partículas en el seno de un medio fluido. Aplicando la ley de Stokes (Darby, 1996) como fundamento de clasificación, ecuación [5.1], es posible obtener una fracción de un material pulverizado cuyo tamaño de partícula sea inferior a 45 μm , utilizando para ello un fluido como agente de arrastre ascensional de partículas o como medio de decantación de las mismas.

$$V = \frac{(2 g r^2) (\rho_1 - \rho_2)}{9\mu} \quad [5.1]$$

V = velocidad de caída ($\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$)

g = aceleración de la gravedad ($\text{cm}\cdot\text{seg}^{-2}$)

r = radio de la partícula (cm)

ρ_1 = densidad de la partícula ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

ρ_2 = densidad del medio ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

μ = viscosidad del medio ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{seg}^{-1}$)

Las variables citadas anteriormente toman los siguientes valores:

$$g = 978 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-2}$$

$$\rho_1 = 2,355 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ para una bentonita}$$

$$\rho_2 = 0,99823 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ para el agua pura a } 20^\circ\text{C}$$

$$\mu = 1,005 \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{seg}^{-1}) \text{ para el agua pura a } 20^\circ\text{C}$$

Reemplazando los valores indicados precedentemente en la ecuación [5.1], resulta:

$$V = \frac{(2 \times 978 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-2} \times r^2 \times \text{cm}^2)(2,355 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} - 0,99823 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3})}{9 (1,005 \times 10^{-2})} \quad [5.2]$$

$$V = \frac{1956 \text{ cm. seg}^{-2} \times r^2 \times \text{cm}^2 \times 1,35677 \text{ g. cm}^{-3}}{0,09045 \text{ g. cm}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}} \quad [5.3]$$

$$V = \pi/2 = 2,93404 \times 10^4 \times r^2 \text{ (cm/seg)} \quad [5.4]$$

$$t \text{ (seg)} = \frac{x \text{ (cm)}}{2,93404 \times 10^4 r^2 \left(\frac{\text{cm}}{\text{seg}}\right)} \quad [5.5]$$

$$t = \frac{20 \text{ cm}}{2,93404 \times 10^4 \text{ cm. seg}^{-1}} = 68166,32 \text{ seg} \cong 19 \text{ hs} \quad [5.6]$$

La separación se realizó siguiendo la Ley de Stokes, ecuación [5.1], con la finalidad de concentrar la fracción arcillosa eliminando las impurezas por decantación. El ensayo se llevó a cabo en probetas de 1.000 cm³, empleando agua bidestilada. Las partículas menores a 2 μm fueron extraídas luego de 19 horas de sedimentación a temperatura ambiente, ecuación [5.6].

La aglomeración de las partículas de arcilla, Figura 5.10, impedía que la totalidad del material estuviese en contacto con la fase líquida, situación que se subsanó a través de la preparación previa de una suspensión la cual se mantuvo durante un tiempo en agitación, Figura 5.11, esta fue luego trasvasada a la probeta para continuar con la separación granulométrica.

Aunque en la ecuación [5.6] se consideró una columna de 20 cm, luego del tiempo calculado se retiró por succión el volumen comprendido en una columna de 10 cm a fin de lograr una mejor separación. Posteriormente, se adicionó agua a la probeta completando su volumen y tras su agitación se dejó nuevamente en reposo para una nueva extracción, Figura 5.12, tarea que se reiteró 10 veces hasta lograr una solución sobrenadante totalmente límpida, Figura 5.13. Una vez concluido el ensayo, las partículas extraídas fueron secadas a una temperatura inferior a 40 °C en baño de arena para su ulterior pulverización en mortero, Figura 5.14.



Figura 5.10. Aglomeración de las partículas de material arcilloso.



Figura 5.11. Preparación de una suspensión para su posterior separación por decantación.



Figura 5.12. Inicio de corte granulométrico por sedimentación.



Figura 5.13. Finalización de la clasificación, puede observarse el material decantado.



Figura 5.14. Secado de las partículas extraídas, en baño de arena.

5.1.3. Extrudados.

Los materiales podrían aplicarse a mayor escala tanto en polvo como en conformados, dependiendo ello del sistema de adsorción escogido, siendo más favorable para sistemas dinámicos el uso de extrudados, forma que permitiría un mejor manejo del adsorbente y también evitaría posibles obstrucciones en el sistema a causa de la aglomeración de partículas de los minerales arcillosos, como puede observarse en la imagen 5.10.

Los conformados fueron preparados solo con la muestra M4 y se elaboraron mediante la técnica de extrusión (Mohino, 2005). Inicialmente se preparó una pasta de bentonita utilizando 30 % de agua bidestilada y con el propósito de desairearla y homogeneizarla se la hizo pasar dos veces por la extrusora, previo empleo de la boquilla de extrusión. Una vez instalada la boquilla, se lograron cilindros de aproximadamente 20 cm de longitud y luego de practicar sucesivos cortes se obtuvieron los extrudados con un largo que varió entre 0,5 cm y 1 cm. Posteriormente este material fue secado durante 24 horas a temperatura ambiente y por la normal contracción luego de secarse el tamaño se reduce, a fin de lograr homogeneidad en la dimensión de los conformados se llevó a cabo una tamización para seleccionar aquellos comprendidos entre 1,18 mm y 3 mm. Los extrudados obtenidos a través de este procedimiento pueden observarse en la Figura 5.15, material identificado como M4E.



Figura 5.15. Extrudados secos y clasificados por tamización.

5.1.4. Tratamientos térmicos.

Anteriormente se mencionó el beneficio del uso de conformados no obstante, una aplicación a mayor escala también requerirá sólidos que no se desintegren en contacto con la solución y esta propiedad se logra con temperatura. Por la razón mencionada, diferentes porciones del material bentonítico, tanto en polvo como en extrudado, fueron térmicamente tratadas durante 1 hora en un rango de temperatura comprendido entre 150 °C y 750 °C, usando un equipo Tecno Dalvo TDM6 que posee una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

Los sólidos modificados por efecto térmico fueron identificados como: M4-15; M4-30; M4-45; M4-55; M4-60; M4-75 y M4E-15; M4E-30; M4E-45; M4E-55; M4E-60; M4E-75, respectivamente. En la Figura 5.16, puede observarse la fracción total de la muestra M4 tratada a 750 °C (a) y también el material extrudado y calcinado a igual temperatura (b).

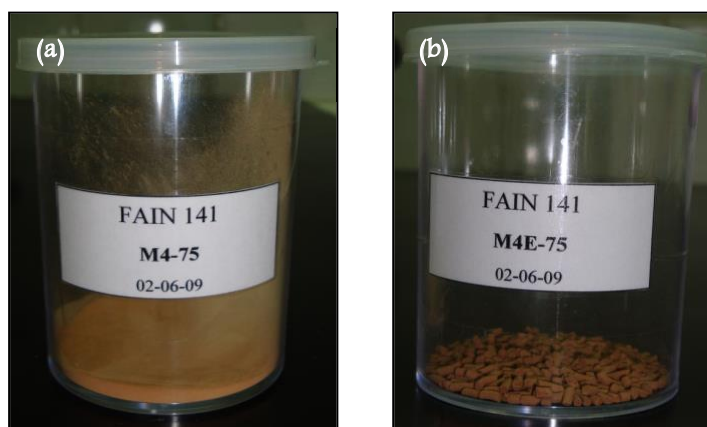


Figura 5.16. Material bentonítico en polvo y extrudado tratado a 750 °C.



5.2. Caracterización de los sólidos arcillosos.

La caracterización de la fracción total y fina del material tobáceo y bentonítico se realizó por diferentes métodos instrumentales de análisis, tales como Difracción de Rayos X (DRX), Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) y Análisis Térmico (ATD-TG). Cabe señalar que algunos de estas técnicas analíticas también hicieron posible el estudio de los sólidos al finalizar los ensayos de adsorción mientras que por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) fue posible conocer los valores de retención, obtenidos al variar las condiciones experimentales. El principio de cada uno de estos procedimientos analíticos se detallará en el Anexo A “Técnicas Analíticas - Métodos instrumentales”.

5.2.1. Difracción de rayos X.

Los espectros usados para identificar las fases minerales constituyentes de la toba y bentonita en estado natural como así también los que mostraron la variación mineralógica luego de la clasificación por sedimentación, fueron obtenidos mediante Difracción de Rayos X (DRX).

Los análisis por difracción fueron efectuados en el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), empleando un difractómetro de polvo Philips PW 3010 con radiación de Cu $K\alpha$ y filtro de Ni a 40 kV y 20 mA, técnica que permite el estudio de la materia cristalina.

Este método instrumental también permitió establecer las modificaciones estructurales del material arcilloso originadas por el tratamiento a diferentes temperaturas, procedimiento de preparación de la bentonita descrito en el ítem 5.1.4 “Tratamientos Térmicos”.

Se analizaron por difracción los sólidos térmicamente tratados antes de su empleo en las experiencias de adsorción como así también luego de contactarse con una solución monosoluto de zinc y en los espectros logrados se observaron las diferencias angulares entre 5° y 10° (2θ), reflexión correspondiente al espaciado interlamina de la esmectita (Brindley y Brown, 1980).

5.2.2. Análisis químico.

Las lecturas de las muestras que permitieron conocer la composición química de los sólidos arcillosos, tanto en su estado natural como luego del corte granulométrico, fueron realizadas por la empresa AcmeLabs a través de un equipo de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP), bajo norma ISO 9002, informando los componentes al estado de óxidos y los valores en forma porcentual.

5.2.3. Análisis térmico.

Las curvas obtenidas por la técnica de ATD-TG proporcionaron datos acerca del comportamiento térmico de la muestras y se empleó para el análisis un equipo Netzsch STA 409, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, usando α -Al₂O₃ como referencia. Estudio efectuado en el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC).

5.3. Preparación de soluciones.

La capacidad adsorbente del material tobáceo y bentonítico fue estudiada realizando una serie de experimentos con soluciones mono y multielementales de plomo, cadmio y zinc, iones metálicos disueltos en agua bidestilada. La preparación de los distintas soluciones adsortivas, donde se varió el tenor del metal de interés, exigió partir de una solución madre o primaria y se usaron para ello reactivos de calidad analítica Titrisol Merck®, Figuras 5.17 y 5.18, posteriores diluciones permitieron obtener las concentraciones requeridas.



Figura 5.17. Solución de Pb Standard Titrisol Merck®, reactivo utilizado para la preparación de la solución primaria o madre de este ion.



Figura 5.18. Preparación de la solución madre de Pb empleando el reactivo Standard Titrisol Merck®, mostrado en la imagen anterior.

5.3.1. Soluciones monoiónicas.

La concentración inicial de las soluciones monoiónicas de plomo y cadmio fue de 1.000 ppm y con ulteriores diluciones se lograron tenores de 750, 500, 250 y 100 ppm, valores de concentración preestablecidos.

El tenor de zinc en la solución madre fue de 1307,41 ppm, preparada a partir de una ampolla que contenía 28,754 gramos de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ por litro, obteniéndose por dilución concentraciones de 980,55; 653,70; 326,85; 261,48 y 130,44 ppm, estas fueron las empleadas en las experiencias de adsorción con soluciones monosoluto.

Se utilizó un reactivo de grado analítico Titrisol Merck® para lograr una nueva solución madre monoiónica de zinc de 6.537 ppm de concentración, Figura 5.19, debiéndose extraer de la misma 76,50 mL para preparar 500 mL de solución con un tenor de zinc de 1.000 ppm, utilizada para obtener las concentraciones deseadas del metal y también las soluciones bisoluto y trisoluto que conformaron el sistema de adsorción donde el sustrato fue la bentonita tanto en polvo como en extrudado tratada a diferentes temperaturas, experiencias que se describirán en el ítem 5.4.2. “Empleo de soluciones polisoluto”.

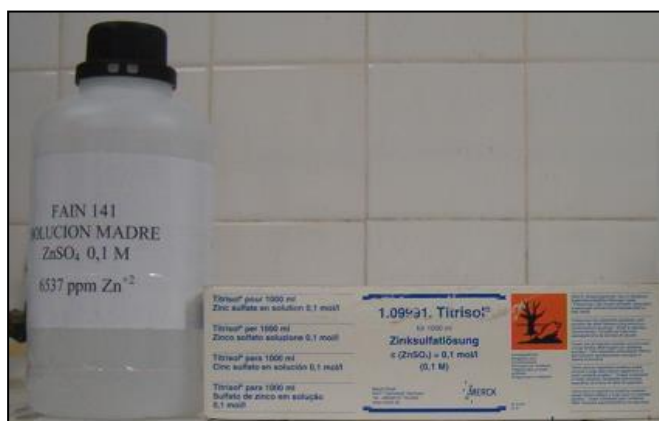


Figura 5.19. Reactivo Standard Titrisol Merck® de Zn, usado en la preparación de la nueva solución madre, empleada para lograr por posteriores diluciones las concentraciones preestablecidas tanto en ensayos con soluciones adsorbtivas mono y polisolutos.

5.3.2. Soluciones bisolutos.

Las soluciones monoiónicas de plomo, cadmio y zinc con un tenor de 1.000 ppm fueron empleadas para obtener soluciones monosolutos de 500 ppm y estas últimas se utilizaron en la preparación de adsorbatos bisolutos de Cd/Zn; Cd/Pb y Pb/Zn.

La concentración resultante de las soluciones bisolutos fue de 500 ppm, conteniendo 250 ppm de cada ion metálico en estudio. Para conseguir el tenor metálico buscado en la solución mezcla fue necesario extraer 100 mL de ambas soluciones monoiónicas y por último este volumen, medido con material calibrado, se homogeneizó convenientemente en un matraz de 200 mL.

5.3.3. Solución trisolutos.

Se utilizaron soluciones monoiónicas de plomo cadmio y zinc de 1.000 ppm de concentración para la preparación de un adsorbtivo multisolutos donde están presentes los tres iones en iguales proporciones.

La obtención de una solución trisolutos con una concentración final de 500 ppm y con similares tenores catiónicos implicó extraer 33,30 mL de las distintas soluciones monoiónicas iniciales, estos volúmenes fueron introducidos en matraz y diluidos hasta 200 mL, resultando así una mezcla con un contenido de 166 ppm de cada ion metálico.

5.3.4. Soluciones reguladoras.

La transferencia de iones desde la fase líquida a la superficie de sólidos arcillosos fue también evaluada regulando el pH del sistema, adicionando soluciones amortiguadoras para ajustarlo a valores de 4 y 8.

La solución buffer que permitió el ajuste del pH a 4 fue preparada a través de una mezcla de 80 mL de HCH_3COO 0,2 N y 20 mL de NaCH_3COO 0,2 N, obteniendo un volumen final de 100 mL (Vogel, 1960), Figura 5.20.

En los sistemas de adsorción fue posible la regulación a pH 8 por el agregado de una solución amortiguadora preparada a partir de la combinación de 50 mL de TRIS (CH_2OH) $_3\text{NH}_2\text{C}$) 0,1 M y 29,20 mL de HCl 0,1 M, diluidos a 100 mL (Kolthoff y col., 1979).



Figura 5.20. Preparación de la solución amortiguadora para el ajustar a 4 el pH del sistema de adsorción.

5.4. Experiencias de adsorción.

Es importante señalar que los ensayos de adsorción fueron proyectados en dos etapas. La primera, destinada a evaluar la capacidad de adsorción de los materiales en estudio tanto en la fracción total como luego de practicar un corte granulométrico para enriquecer la fase arcillosa por eliminación de impurezas, M1-M4 y M1f-M4f respectivamente, empleando en el sistema soluciones monosoluto de Pb, Cd y Zn. Cabe mencionar, que en esta etapa inicial del trabajo se analizaron variables experimentales tales como concentración de la solución y pH del medio. Los resultados logrados fueron decisivos y permitieron optar por el material con mejor capacidad de adsorción para continuar con la segunda etapa del estudio.



La elección del material se basó principalmente en la capacidad de adsorción; sin embargo, incidieron en la misma otros aspectos también perentorios pensando en su implementación a mayor escala para la depuración efectiva de aguas con altos niveles de metales tóxicos, estos serán comentados en el Capítulo VI “Resultados – Caracterización y Adsorción”.

En la segunda fase o etapa de la investigación, habiendo ya seleccionado el adsorbente, se diagramaron los ensayos de retención del material en polvo y en forma de extrudado tratado por temperatura en un rango comprendido entre 150 °C y 750 °C. Los mismos posibilitaron evaluar la adsorción y conocer así la incidencia de la conformación y el tratamiento térmico sobre la retención, ensayos llevados a cabo tanto con soluciones adsorptivas mono y multisoluto.

En los ítems 5.1.3 y 5.1.4 del presente apartado, se detalló la forma de elaboración de los extrudados y el tratamiento posterior practicado, respectivamente. Igualmente, en el ítem 5.3 fue descripta la preparación de las soluciones mono y multielementales. Mientras que, en este punto se hará mención al procedimiento de ensayo realizado en ambas etapas del trabajo.

5.4.1. Empleo de soluciones monosoluto.

Las experiencias de adsorción se llevaron a cabo a escala laboratorio y a temperatura ambiente usando la técnica de sistema batch, donde el adsorbente y las soluciones de diferentes concentraciones fueron introducidos en recipientes adecuados y luego de mezclarse convenientemente permanecieron en contacto durante un determinado tiempo, el cual se estableció en un ensayo cinético preliminar.

Los ensayos se realizaron contactando 0,2 gramos de muestra con 10 mL de solución es decir, con una relación sólido líquido de 2 % m/v. El volumen requerido, medido mediante el uso de una pipeta automática de volumen variable, fue trasvasado a un tubo de ensayo de 20 mL de capacidad y una vez adicionado el adsorbente ambas fases se mezclaron enérgicamente, manteniéndose en contacto durante 24 horas, Figura 5.21. Transcurrido el tiempo preestablecido, los tubos fueron centrifugados a 3.500 rpm para lograr la separación de las fases y posteriormente 5 mL de la solución sobrenadante fue extraída e introducida en

matraces de 50 mL y 100 mL con la finalidad de obtener una concentración acorde al rango de lectura del instrumento de análisis, previo al enrase la solución fue acidificada con HCl concentrado para obtener una matriz ácida del 10 %, acidez semejante a las soluciones de calibración del equipo.

Las soluciones homogeneizadas se envasaron en frascos de polietileno de 100 mL de capacidad, provistos de un tapón interno y tapa exterior que garantizaron un cierre hermético, evitando así la alteración de la concentración por evaporación del solvente, Figura 5.22.



Figura 5.21. Inicio del ensayo de adsorción en sistema batch.



Figura 5.22. Soluciones envasadas para cuantificar el ión remanente en solución por EAA.

Los primeros ensayos de retención se realizaron empleando diferentes concentraciones de soluciones monoiónicas de Pb, Cd y Zn y como sustratos la fracción total e inferior a $2 \mu\text{m}$ de los sólidos M1 y M4, prescindiendo del uso de buffer y también adicionando soluciones reguladoras para ajustar el pH a 4 y 8.

En los sistemas donde se reguló el pH del medio se adicionaron 2 mL de solución amortiguadora y para mantener constante la relación sólido/líquido fue necesario incrementar la cantidad de sustrato, pesando en estos casos 0,24 gramos de adsorbente.



Anteriormente, se mencionó que a partir de la solución madre de los diferentes iones se prepararon cinco diluciones en un rango de concentración de 100 a 1.000 ppm. Esta variable fue señalada en los diferentes ensayos anteponiendo números del 1 al 5, indicando así un orden decreciente del tenor metálico en solución. Además, la nomenclatura exhibe la fracción del material utilizado y finalmente se incluye el valor de pH en caso de su regulación.

Según lo expresado en el párrafo precedente y tomando solo como ejemplo los diferentes sistemas de adsorción de zinc, resulta la identificación detallada en (a), (b) y (c).

(a) Experiencias sin regulación de pH.

1M1Zn; 2M1Zn; 3M1Zn; 4M1Zn; 5M1Zn

1M1fZn; 2M1fZn; 3M1fZn; 4M1fZn; 5M1fZn

1M4Zn; 2M4Zn; 3M4Zn; 4M4Zn; 5M4Zn

1M4fZn; 2M4fZn; 3M4fZn; 4M4fZn; 5M4fZn.

(b) Experiencias regulando el pH a 4.

1M1Zn4; 2M1Zn4; 3M1Zn4; 4M1Zn4; 5M1Zn4.

1M1fZn4; 2M1fZn4; 3M1fZn4; 4M1fZn4; 5M1fZn4.

1M4Zn4; 2M4Zn4; 3M4Zn4; 4M4Zn4; 5M4Zn4.

1M4fZn4; 2M4fZn4; 3M4fZn4; 4M4fZn4; 5M4fZn4.

(c) Experiencias regulando el pH a 8.

1M1Zn8; 2M1Zn8; 3M1Zn8; 4M1Zn8; 5M1Zn8.

1M1fZn8; 2M1fZn8; 3M1fZn8; 4M1fZn8; 5M1fZn8.

1M4Zn8; 2M4Zn8; 3M4Zn8; 4M4Zn8; 5M4Zn8.

1M4fZn8; 2M4fZn8; 3M4fZn8; 4M4fZn8; 5M4fZn8.

Los resultados se muestran en las Tablas 6.4, 6.5, 6.9, 6.10, 6.14 y 6.15 incluidas en el *Capítulo* VI “Resultados – Caracterización y Adsorción”. Una nomenclatura semejante se utilizó en los restantes ensayos realizados con las soluciones de plomo y cadmio.

5.4.2. Empleo de soluciones polisóluto.

Diferentes porciones de la fracción total de la bentonita en forma de polvo y extrudado fueron térmicamente modificadas al tratarse en un rango de temperatura comprendido entre 150 °C y 750 °C, procedimiento detallado en el ítem 5.1.4. “Tratamientos térmicos”. Estos sólidos se ensayaron con las soluciones monosóluto, bisóluto y trisóluto, preparadas a una concentración de 500 ppm. Asimismo, se realizaron ensayos usando como adsorbente el material extrudado y pulverizado sin tratar, lo cual permitió cotejar valores de adsorción y determinar el efecto del tratamiento sobre la capacidad de retención.

Los ensayos de retención se llevaron a cabo a escala laboratorio en sistema batch, a temperatura ambiente, utilizando una relación sólido/líquido de 2 % m/v. El adsorbente natural y modificado fue contactado con las distintas soluciones durante 24 horas, tiempo en el que el sistema alcanza el equilibrio, establecido en ensayos previos.

En estas prácticas se utilizaron tubos de ensayos plásticos con fondo cónico y tapa a rosca de 15 mL de capacidad, los mismos reemplazaron a las de vidrio inicialmente empleados, Figura 5.23. Estos tubos fueron útiles para evitar potenciales derrames de solución durante la mezcla adsorbato-adsorbente una vez puestos en contacto como así también roturas durante la centrifugación.

Concluidas las experiencias se procedió a separar las fases y para facilitar esta operación los tubos de ensayo fueron centrifugados a 3.500 rpm. Finalmente, la solución sobrenadante fue extraída para su lectura por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA). Luego de extraer la solución necesaria para cuantificar el/los catión/es remanentes, los sólidos fueron recuperados para su análisis por difracción.

La identificación señala el sustrato utilizado y la letra E adicionada especifica que el mismo se encuentra en forma de extrudado. Además, se incluye en la nomenclatura la temperatura de tratamiento y también el adsorbato empleado indicando el o los iones metálicos en solución, considerando que en estas experiencias se evaluó la retención de cationes presentes en soluciones monosóluto, bisóluto y trisóluto, resultando así la denominación detallada en (d), (e), (f), (g) y (h).



(d) Experiencias de remoción de iones metálicos con los sólidos en forma de polvo en su estado natural y térmicamente tratado empleando soluciones monoiónicas.

M4-Zn; M4-15Zn; M4-30Zn; M4-45Zn; M4-55Zn; M4-65Zn; M4-75Zn.

M4-Cd; M4-15Cd; M4-30Cd; M4-45Cd; M4-55Cd; M4-65Cd; M4-75Cd.

M4-Pb; M4-15Pb; M4-30Pb; M4-45Pb; M4-55Pb; M4-65Pb; M4-75Pb.

(e) Experiencias de remoción de iones metálicos con los sólidos en forma de extrudado en su estado natural y térmicamente tratado empleando soluciones monoiónicas.

M4E-Zn; M4E-15Zn; M4E-30Zn; M4E-45Zn; M4E-55Zn; M4E-65Zn; M4E-75Zn.

M4E-Cd; M4E-15Cd; M4E-30Cd; M4E-45Cd; M4E-55Cd; M4E-65Cd; M4E-75Cd.

M4E-Pb; M4E-15Pb; M4E-30Pb; M4E-45Pb; M4E-55Pb; M4E-65Pb; M4E-75Pb.

(f) Experiencias de remoción de iones metálicos con los sólidos en forma de polvo en su estado natural y térmicamente tratado empleando soluciones bisoluto.

M4-ZnCd; M4-15ZnCd; M4-30ZnCd; M4-45ZnCd; M4-55ZnCd; M4-65ZnCd;
M4-75ZnCd.

M4-ZnPb; M4-15ZnPb; M4-30ZnPb; M4-45ZnPb; M4-55ZnPb; M4-65ZnPb;
M4-75ZnPb.

M4-PbCd; M4-15PbCd; M4-30PbCd; M4-45PbCd; M4-55PbCd; M4-65PbCd;
M4-75 PbCd.

(g) Experiencias de remoción de iones metálicos con los sólidos en forma de extrudado en su estado natural y térmicamente tratado empleando soluciones bisoluto.

M4E-ZnCd; M4E-15ZnCd; M4E-30ZnCd; M4E-45ZnCd; M4E-55ZnCd; M4E-65ZnCd;
M4E-75ZnCd.

M4E-ZnPb; M4E-15ZnPb; M4E-30ZnPb; M4E-45ZnPb; M4E-55ZnPb; M4E-65ZnPb;
M4E-75ZnPb.

M4E-PbCd; M4E-15PbCd; M4E-30PbCd; M4E-45PbCd; M4E-55PbCd; M4E-65PbCd;
M4E-75 PbCd.

(h) Experiencias de remoción de iones metálicos con los sólidos en forma de polvo y extrudado en su estado natural y térmicamente tratado empleando soluciones trisoluto.

M4-ZnCdPb; M4-15ZnCdPb; M4-30ZnCdPb; M4-45ZnCdPb; M4-55ZnCdPb;
M4-65ZnCdPb; M4-75ZnCdPb.

M4E-ZnCdPb; M4E-15ZnCdPb; M4E-30ZnCdPb; M4E-45ZnCdPb; M4E-55ZnCdPb;
M4E-65ZnCdPb; M4E-75ZnCdPb.



Figura 5.23. Experiencias de adsorción en sistema batch con soluciones polisoluta, usando como adsorbente la fracción M4 en forma de polvo, M4CdPbZn.

5.4.3. Lectura de las soluciones.

5.4.3.1. Espectrometría de Absorción Atómica (EAA).

La concentración en el equilibrio en las experiencias programadas para la primera etapa del trabajo, donde se emplearon como adsorbentes fracciones granulométricamente disímiles de la toba y bentonita y como adsorativo las soluciones monosoluto de plomo, cadmio y zinc, se determinó por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA), usando un equipo ATI Unicam 929, el cual funciona en el laboratorio de la empresa Minera Andacollo Gold S.A. Igual método permitió la medición en la segunda fase del trabajo, donde en el sistema de adsorción se utilizó la muestra M4 natural y térmicamente modificada, tanto en polvo como en extrudado y como adsorativo soluciones mono y multisoluta.



5.4.3.2. Cuantificación de la adsorción.

Las lecturas llevadas a cabo por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA), según lo señalado en el ítem precedente, permitieron conocer la concentración de los distintos iones metálicos en el equilibrio (C_e). Las lecturas, se efectuaron a través de curvas de calibración y se realizaron diluciones por lo cual la concentración medida debe ser multiplicada por el correspondiente factor de dilución (F_d) a fin de obtener C_e .

Aplicando las expresiones [5.7], [5.8] fue posible conocer la retención de los distintos sustratos naturales, también clasificados granulométricamente y térmicamente tratados en forma de polvo y extrudado, los cuales fueron contactados con soluciones mono y multisoluto, valores informados en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

$$A (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}) = C_i (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}) - C_e (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}) \quad [5.7]$$

$$X (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{A (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}) \cdot 0,01 \text{ L}}{m (\text{g})} \quad [5.8]$$

Donde.

C_e = Concentración en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

C_i = Concentración inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

A = Adsorción del ión metálico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

X = Adsorción del ion metálico ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

m = masa de la muestra (g).

Capítulo VI

– RESULTADOS –

Caracterización y Adsorción

Capítulo VI

RESULTADOS

Caracterización y Adsorción

Toda información referida a los materiales utilizados para cuantificar la retención iónica será expuesta en esta sección del trabajo de tesis, esto incluye componentes minerales, composición química y comportamiento térmico entre otros datos, los cuales fueron conseguidos siguiendo el procedimiento de preparación y análisis detallado en el anterior capítulo. Asimismo, se exhibirán los valores de retención para los distintos sistemas estudiados donde se varió la concentración de la solución que contiene la especie adsorbtiva así como los adsorbentes y su conformación, condiciones de experimentación también explicadas en el capítulo previo.

El presente apartado se iniciará exhibiendo los resultados de caracterización del material tobáceo y bentonítico. Posteriormente, se presentaran los valores de adsorción logrados en las experiencias proyectadas para la primera etapa del estudio, donde se modificó tanto el rango de pH de trabajo como la granulometría de los adsorbentes empleados con la finalidad de evaluar la retención de zinc, ion presente en soluciones monosoluto de concentración variable pero sostenida en los distintos ensayos.

En función de los resultados empíricos iniciales, exhibidos a través de tablas y gráficos, se seleccionó el adsorbente aplicándose distintos criterios, entre ellos la capacidad de retención. Este sustrato en forma natural y térmicamente modificado permitió profundizar el estudio y determinar la competencia iónica al usar en los sistemas soluciones bisoluto y trisoluto, exhibiéndose los alcances prácticos también en tablas y gráficos comparativos.



6.1. Caracterización de los materiales. Muestras naturales y purificadas.

Las operaciones de conminución y clasificación por sedimentación se llevaron a cabo para obtener dos fracciones granulométricamente diferentes de la toba y bentonita, M1-M1f y M4-M4f, estos materiales fueron utilizados para los ensayos de adsorción. Antes de su utilización en las experiencias de retención ambas fracciones se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX), Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) y Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG), técnicas analíticas útiles para conocer respectivamente las fases minerales constituyentes, composición química y comportamiento del material al someterse a un programa de temperatura controlada. Los resultados se mostrarán y describirán en los próximos ítems. Las muestras purificadas también fueron sometidas a estudio de superficie por medio de potencial zeta.

6.1.1. Análisis por Difracción de Rayos X.

A través del análisis de los diagramas logrados por la interacción de los rayos X con los materiales arcillosos en estudio fue posible identificar los minerales presentes en la fracción total y purificada de cada uno de los sólidos es decir, en la fracción menor de 2 μm . Ver Anexo A "Técnicas Analíticas – Métodos Instrumentales".

En la Figura 6.1 puede observarse el difractograma del material tobáceo, el cual contiene esmectita como mineral de arcilla, su presencia indica que estas cenizas consolidadas presentan un cierto grado de alteración, además, se reconocieron picos de difracción de cuarzo y feldespato, dos fases minerales que constituyen las impurezas. En la fracción fina <2 μm (M1f), el constituyente arcilloso fue enriquecido totalmente, ya que es posible apreciar una mayor definición en los picos de esmectita (Venaruzzo y col. 2003; Venaruzzo y col. 2005).

Asimismo, el principal componente arcilloso identificado en la muestra M4 fue esmectita, Figura 6.2. Contrastando en ambas muestras los picos de difracción correspondiente al

material esmectítico y particularmente la reflexión $d(001)$, situada entre $5-8^\circ 2(\theta)$ del difractograma, se advierte que en la muestra M4 este pico de difracción es más alto y más estrecho que en el material M1, lo cual indica mejor cristalinidad en la estructura de la bentonita (Brindley y Brown, 1980).

Los minerales accesorios reconocidos en la muestra M4, Figura 6.2, fueron cuarzo, feldespato y yeso. Luego de la purificación el contenido de cuarzo y feldespato disminuye mientras que el yeso es eliminado por completo (Rueda y col., 2007). Aunque, esta última y escasa impureza tampoco se observa en la fracción mayor de $2\ \mu\text{m}$ lo cual puede atribuirse a su solubilidad en agua, medio líquido empleado en el proceso de sedimentación. La solubilidad máxima del yeso a 40°C es de $2.1\ \text{g.L}^{-1}$ aproximadamente, en tanto que la mínima es de $1.8\ \text{g.L}^{-1}$ a 0°C , variando irregularmente con vestigios de electrolitos y cambios de pH (Klein, 1997).

En ambos materiales, se consiguió el efecto buscado al aplicar la ley de Stokes (Darby, 1996), clasificación que permitió acrecentar la fracción arcillosa y esto se evidencia tanto en los diagramas de difracción como en los valores químicos mostrados en la Tabla 6.1

(Rueda y col. 2007)

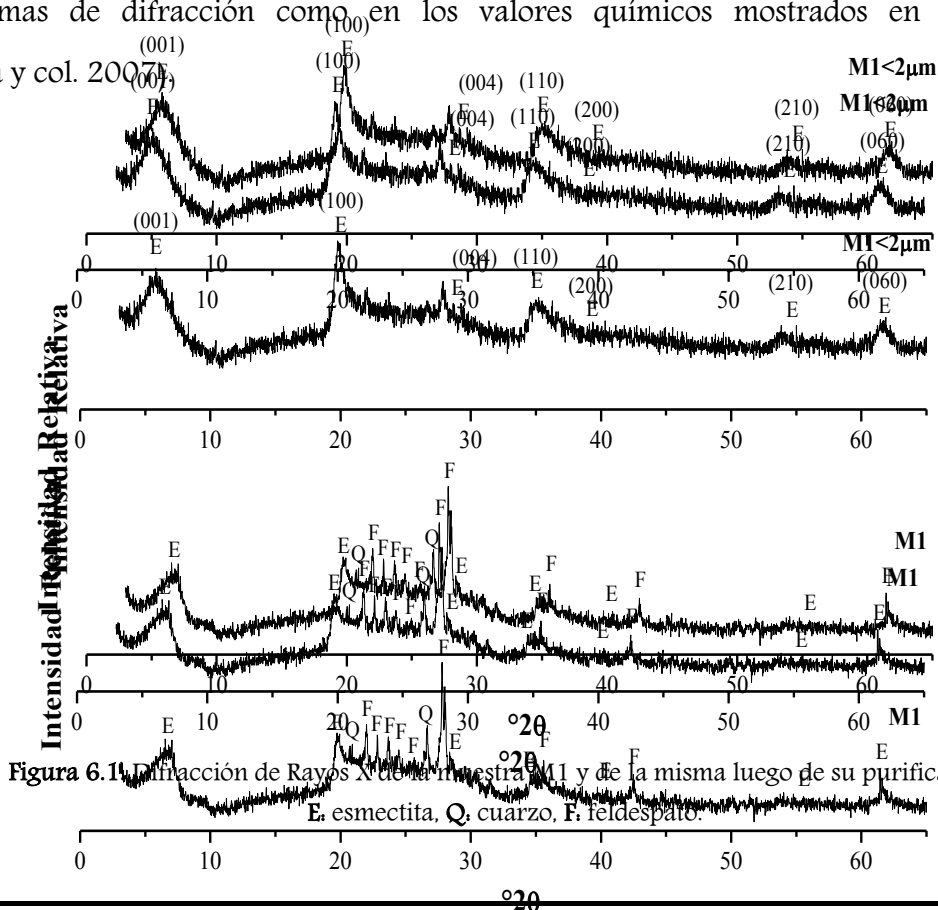


Figura 6.1. Difracción de Rayos X de la muestra M1 y de la misma luego de su purificación.
E, esmectita, Q, cuarzo, F, feldespato.

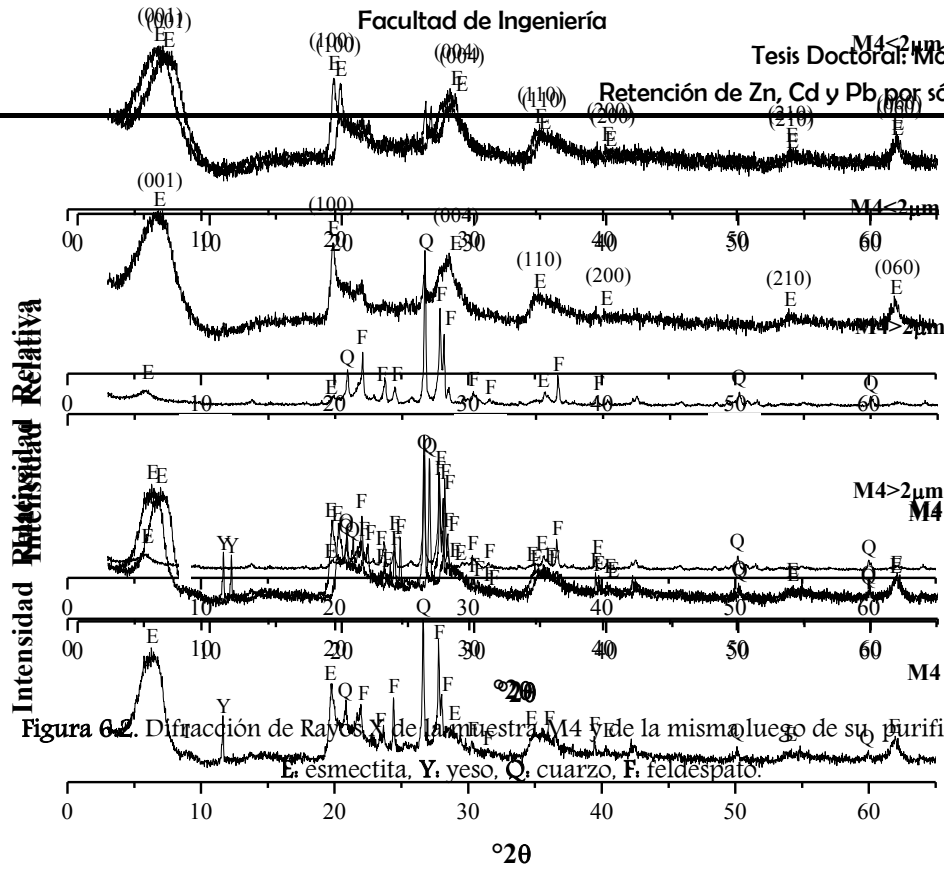


Figura 6.2. Difracción de Rayos X de la muestra M4 y de la misma luego de su purificación.
E, esmectita, Y, yeso, Q, cuarzo, F, feldspato.

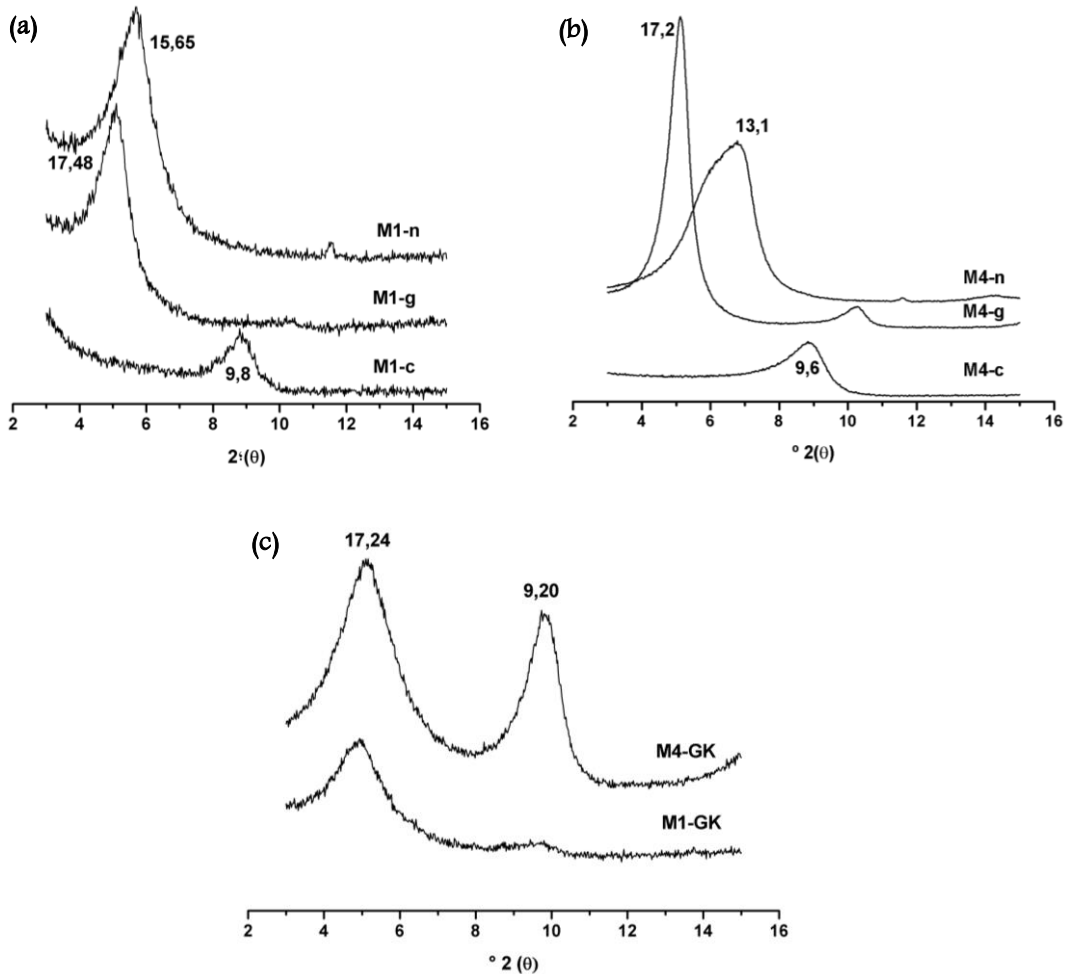


Figura 6.3. Difracción de Rayos X de la muestra M1 y M4.
n.normal, g. glicolada, c. calcinada; GK, ensayo de Greene-Kelly.



La Figura 6.3 (a) y (b) muestra la variación de la reflexión $d(001)$ de la esmectita presente en la toba y bentonita, M1 y M4, luego de ser sometidas a tratamientos de orientación, en su condición normal (n), luego de tratamientos con etilenglicol (g) y calcinación a 600 °C (c) . Estos ensayos característicos que se realizan a los minerales arcillosos, permitieron en este caso confirmar que el mineral arcilloso es una esmectita ya que la reflexión $d(001)$ que representa el espaciado interlamilar, se expande por el ingreso del etilenglicol en el espaciado interlamilar llevando el valor a 17,2-17,5 y contrayéndose a 9,8 Å luego de ser tratada a la temperatura indicada (Brindley and Brown, 1980). La Figura 6.3 (c) representa el resultado del ensayo llamado de Greene-Kelly (Greene-Kelly, 1953), el mismo consiste en tratar la muestra con cloruro o bromuro de litio con un posterior tratamiento a 250 °C exponiéndola seguidamente a un ensayo de expansión con glicerol, lo cual permite identificar el tipo de esmectita. La presencia de láminas colapsadas luego de ser sometidas a glicerol (espaciado del orden de los 9,2 Å) indica la presencia de montmorillonita, en tanto que la expansión de las láminas indicaría presencia de beidelita y/o nontronita como especie esmectítica. Lo expuesto muestra que ambos tipos de especies de esmectita componen la toba y bentonita sin embargo, se evidencia un contenido de montmorillonita mucho mayor en la M4 respecto a la M1.

6.1.2. Análisis Químico.

La composición química de la fracción total y menor de 2 μm de cada sólido estudiado se exhibe en la Tabla 6.1. Los valores de los componentes, expresados como óxidos, fueron obtenidos en forma instrumental a través de un equipo de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP). Ver Anexo A “Técnicas Analíticas – Métodos Instrumentales”.

Al cotejar los resultados del análisis para las diferentes fracciones granulométricas de la toba, M1–M1f, se comprueba a través de la disminución de la relación SiO_2/MO (MO: suma del resto de los elementos expresados en óxidos) el enriquecimiento en material arcilloso logrado al practicar el corte granulométrico. La reducción en el contenido de cuarzo y feldespato se aprecia por un inferior tenor de SiO_2 , además, algunos óxidos constituyentes de estos minerales tales como CaO , K_2O y Na_2O también decrecen.



Cabe señalar que el sodio, potasio y calcio pueden situarse en el espacio interlamilar de la esmectita conformando los cationes de intercambio y también formar parte de los feldespatos. No obstante, la disminución de estos óxidos que se observa al comparar la fracción total y menor de 2 μm , hace suponer que los mismos son parte de la conformación química de los feldespatos ya que tales impurezas se reducen por sedimentación y consecuentemente en el análisis químico se cuantifica un menor porcentaje de los elementos mencionados (Venaruzzo y col., 2004). Resulta importante mencionar que la identificación y diferenciación de este grupo de minerales puede llevarse a cabo fácilmente por medio de un microscopio óptico, analizando tanto láminas delgadas como granos sueltos, dado que poseen disimiles ángulos de extinción (Kerr, 1965), aunque en el presente estudio no se consideró necesario efectuar este análisis microscópico para lograr su distinción.

También se ve reflejada la concentración de minerales arcillosos al contrastar los datos analíticos de la bentonita y la misma purificada, M4-M4f, por la disminución en la relación SiO_2/MO^* ocasionada por la reducción en el contenido de los minerales presentes en menor proporción e identificados por DRX, cuarzo y feldespato (Venaruzzo y col., 2004). Aunque estimado el valor porcentual en el decrecimiento de la relación mencionada, se aprecia que es mayor en el material tobáceo (34 %) y menor en el bentonítico (15 %) lo cual se explica por la conformación mineralógica de la bentonita donde la esmectita es el principal componente.

En los diagramas mostrados en la Figura 6.2 correspondientes a las distintas fracciones de la muestra M4 analizadas por DRX se observa la eliminación del yeso, mineral anexo común en los depósitos de este material y formado en un proceso posterior al que originó la bentonita (Medeot, 2008), lo cual también se advierte químicamente por la diferencia en los valores de óxido de calcio registrados antes y después del corte granulométrico.

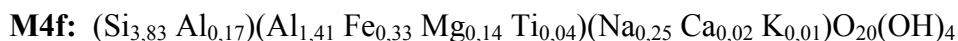
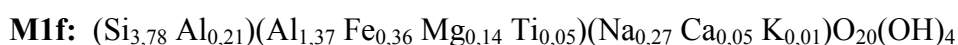
Como se mencionó en el Capítulo I “Minerales Arcillosos – Propiedades y Clasificación”, la singularidad de los minerales arcillosos se encuentra en los reemplazos isomórficos producidos en su estructura, particularmente en la capa octaédrica, donde el aluminio puede ser sustituido por hierro y/o magnesio (Newman, 1987). Esta puede ser la razón del mayor tenor de ambos elementos en la fracción menor de 2 μm , tanto en la toba como en la bentonita, donde la proporción de minerales arcillosos se incrementa.

Los análisis químicos de las muestras purificadas han permitido obtener la fórmula estructural de cada una de ellas, las cuales se muestran en la parte inferior de la Tabla 6.1. Los elementos del primer paréntesis indican los constituyentes de la capa tetraédrica, en tanto que el segundo paréntesis corresponde a la capa octaédrica y el tercero a los cationes presentes en posición interlamilar. Las mismas muestran que el sodio es el catión de intercambio mayoritario.

Tabla 6.1. Análisis químico de las muestras y capacidad de intercambio catiónico

| <i>Determinación</i> | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | LOI | SiO ₂ /MO* |
|----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------------------|-------|-----------------------|
| <i>Muestras</i> | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % |
| M1 | 62,19 | 12,93 | 4,86 | 0,99 | 1,92 | 2,69 | 1,37 | 0,66 | 12,00 | 2,45 |
| M1f | 50,06 | 18,00 | 6,50 | 1,80 | 1,22 | 1,94 | 0,89 | 0,88 | 18,50 | 1,60 |
| M4 | 57,38 | 15,12 | 5,13 | 1,53 | 2,14 | 2,10 | 0,70 | 0,76 | 14,80 | 2,09 |
| M4f | 51,50 | 18,11 | 5,99 | 1,89 | 0,50 | 1,78 | 0,05 | 0,76 | 19,40 | 1,77 |

$$MO^*=(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MgO + CaO + Na_2O + K_2O + TiO_2)$$



La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la toba y bentonita purificada, M1f y M4f, fueron 105 y 120 meq/100 g, respectivamente.

6.1.3. Análisis Térmicos.

Las dos técnicas termoanalíticas que permitieron conocer el comportamiento de los materiales en función de la temperatura fueron Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG), usando un equipo de análisis simultáneo (ATD-TG).

A través de la técnica de ATD fue posible registrar, como resultado de una reacción química o física producida en un material, la absorción o liberación de energía en forma de calor. Los cambios calóricos, evaluados midiendo la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra en estudio y un material de referencia (α -Al₂O₃) que no sufre modificaciones al ser sometido al calentamiento/enfriamiento programado, son indicados gráficamente por medio de picos endo y exotérmicos. Ver Anexo A “Técnicas Analíticas – Métodos Instrumentales”.

Particularmente, en las curvas de ATD obtenidas al estudiar minerales arcillosos pueden diferenciarse tres zonas las que señalan distintos procesos térmicos. Entre 25 y 250 °C se encuentra la primera zona donde los picos endotérmicos implican pérdida del agua absorbida e interlaminar, entre 250 y 700 °C los picos endotérmicos son atribuibles a la pérdida de oxhidrilos de la estructura mientras que, superados los 800 °C estos efectos endotérmicos y exotérmicos se relacionan a procesos de destrucción/nucleación y/o recristalización (Mackenzie, 1970).

El análisis termogravimétrico (TG) se utilizó para examinar en forma continua la masa de las muestras con el aumento progresivo de la temperatura, obteniéndose los respectivos termogramas que representan la variación de la masa en función de la temperatura, además en el gráfico es posible apreciar la derivada de la curva TG (DTG), la cual informa sobre las etapas involucradas en el proceso y la velocidad de reacción (Mackenzie, 1970).

En las Figuras 6.4, 6.5, 6.6 y 6.7 se muestran las curvas de análisis térmico y termogramas de los sólidos M1, M1f, M4 y M4f, respectivamente. Asimismo, en la Tabla 6.2 confeccionada a partir de la observación de los gráficos resultantes del estudio termoanalítico, se presentan los rangos térmicos donde se producen los picos endotérmicos de deshidratación y deshidroxilación como así también la temperatura donde ocurren variaciones de masa, valores expresados en forma porcentual.

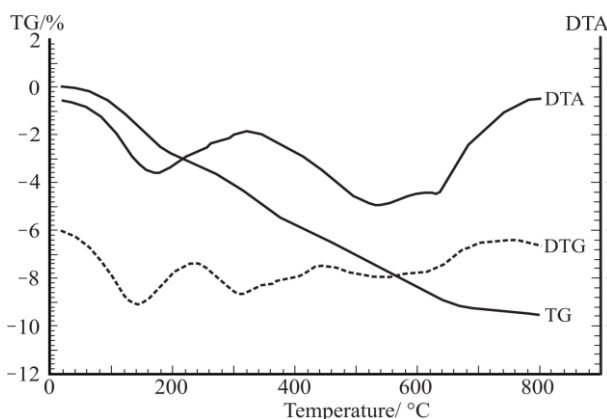


Figura 6.4. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la muestra M1.

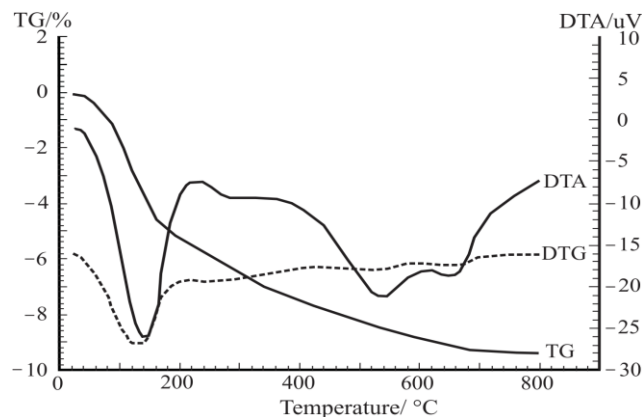


Figura 6.5. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la muestra M1f.

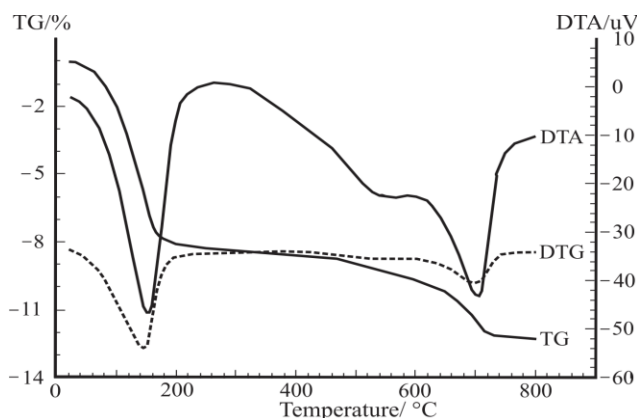


Figura 6.6. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la muestra M4.

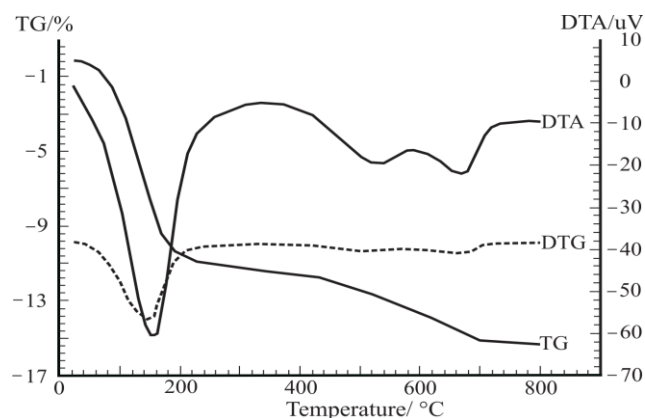


Figura 6.7. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la muestra M4f.

Tabla 6.2. Temperatura de los picos endotérmicos y pérdida de masa en diferentes rangos térmicos.

| Muestras | Temperatura (°C) | | Pérdida de masa (%) | |
|----------|------------------|------------------|---------------------|-----------------|
| | Deshidratación | Deshidroxilación | Rango | Rango |
| | | | 25 °C – 250 °C | 250 °C – 800 °C |
| M1 | 140 | 540- 647 | 3,40 | 5,60 |
| M1f | 145 | 540- 640 | 5,80 | 3,20 |
| M4 | 154 | 560- 710 | 8,00 | 4,00 |
| M4f | 150 | 550- 690 | 11,00 | 4,00 |

La presencia de dos picos en el rango de temperaturas correspondientes a la pérdida de los OH de la estructura de la esmectita indicaría que dos tipos de especies esmectíticas se encontrarían presentes. Los resultados obtenidos por DRX, a través del ensayo de G-K, más las temperaturas de deshidroxilación (550 y 650-700 °C) revelarían que puede tratarse de beidelita/nontronita y montmorillontia (Mackenzie, 1970).

En la Tabla 6.3 es posible apreciar los valores porcentuales correspondientes a la fase mineralógica arcillosa y no arcillosa de cada una de las rocas evaluadas como adsorbente. Los datos fueron obtenidos por medidas de masa al realizar los posteriores cortes granulométricos y tras varias repeticiones hasta obtener un sobrenadante del corte menor a 2 µm traslucido. Así, fue posible determinar que el mineral arcilloso presente en el material



tobáceo y bentonítico representa 43 % y 74 %, respectivamente. Además, estos porcentajes muestran que la toba, roca de origen vulcano-sedimentario, ha experimentado un proceso de desvitrificación, alteración común que da origen a los minerales arcillosos asimismo, que la bentonita conserva 26 % aproximadamente del material primigenio, cuarzo y feldespato, minerales identificados por DRX.

Tabla 6.3. Fase mineralógica arcillosa y no arcillosa en las muestras M1 y M4

| Muestra | Mineral Arcilloso (%) | Mineral No Arcilloso (%) |
|---------|-----------------------|--------------------------|
| M1 | 43 | 57 |
| M4 | 74 | 26 |

6.1.4. Potencial zeta.

El potencial zeta es un importante indicador de la carga superficial de un material, esta propiedad resulta útil para comprender el comportamiento de sólidos empleados en pruebas de adsorción (Hunter, 1993; Lagaly, 1984), debido a que la naturaleza de la superficie del sustrato es una variable que afecta la retención de especies iónicas en la interfase sólido/líquido. Este ensayo de caracterización permitió determinar la estructura superficial del sustrato al modificar el pH de la suspensión, medición llevada a cabo por medio de un equipo Zeta Potencial Analyzer 90Plus BIC, ajustando el rango antes de la lectura entre 3 y 9 unidades de pH por el agregado de un pequeño volumen de KOH y HCl concentrado.

En la Figura 6.8 puede apreciarse el potencial zeta de los materiales M1f y M4f para el intervalo de pH especificado en el párrafo previo. El material bentonítico purificado, M4f, posee mayor densidad de cargas negativas en contraste con el sólido tobáceo concentrado en partículas inferiores de 2 μm , M1f, en un rango de pH comprendido entre 3 y 6. No obstante, las cargas negativas sobre la superficie de los extractantes son similares cuando el valor es superior a 7 unidades de pH. Asimismo, se observa que a medida que la basicidad

de la suspensión aumenta ambos materiales se tornan más negativos y esto se debe a la incorporación de grupos oxhidrilos a la estructura en medio alcalino o la pérdida de estos en medio ácido.

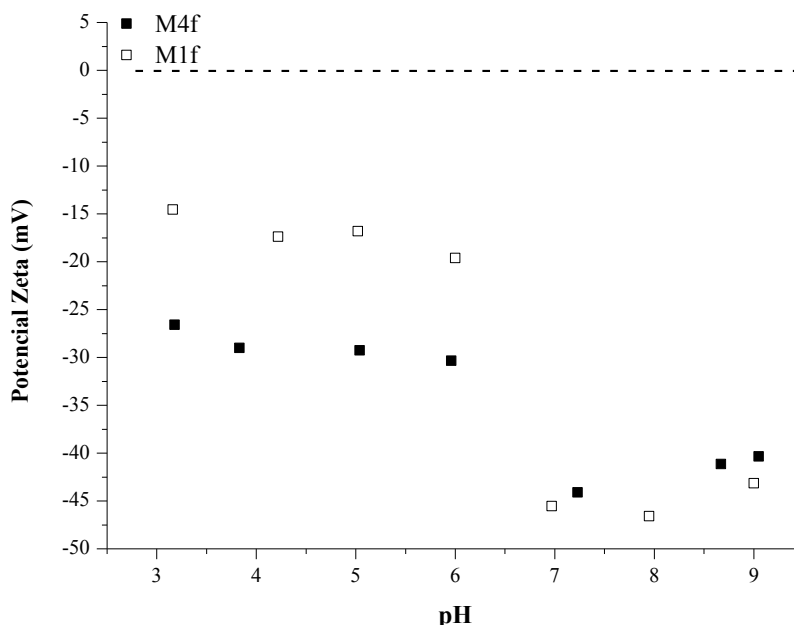


Figura 6.8. Potencial zeta de los sólidos M1f y M4f.

6.2. Experiencias de adsorción con muestras naturales y purificadas.

Los primeros ensayos de adsorción se llevaron a cabo utilizando muestra total y muestra purificada del material tobáceo y bentonítico. El sólido total se ensayó molido por debajo de 74 μm y el purificado por debajo de 2 μm , este último fue obtenido por medio de un corte granulométrico. Así, con ambos sustratos se evaluó el comportamiento del adsorbente en la retención de zinc, ion contenido en soluciones monosoluto de concentración variable, bajo diferentes condiciones experimentales.

Los resultados obtenidos empíricamente durante esta etapa inicial fueron decisivos para optar por el material con mayor capacidad de adsorción, el cual fue empleado para proseguir y profundizar este trabajo de tesis, estudiando también la retención de cadmio y plomo tanto en soluciones monoiónicas como polisoluta y empleando el sustrato en estado natural y



térmicamente modificado ya sea en forma de polvo como en conformados. Cabe señalar que además de los valores de retención influyeron en la selección otros criterios, los cuales serán mencionados al finalizar el ítem.

6.2.1. Isotermas de adsorción de Zn.

En las Tablas 6.4 y 6.5, se exponen los datos que permitieron cuantificar la retención de las diferentes muestras empleando soluciones monosoluto de zinc que difieren en concentración. El número que precede al nombre de la muestra indica un cambio en el contenido del ión metálico en solución, puede observarse que se emplearon cinco soluciones diferentes donde los tenores de zinc se encuentran entre 980 y 130 ppm (C_i), asignándose el número 1 a la solución más concentrada y 5 a la de menor concentración. Otro de los datos presentados es la cantidad de muestra (m) utilizada en las experiencias realizadas en sistema batch, donde se contactaron 0,2 g de adsorbente aproximadamente con 10 mL de solución, debido a que se estableció una relación sólido/líquido del 2 %.

Asimismo, se exhibe la concentración en la solución sobrenadante (C_{AAS}) al finalizar el tiempo de contacto muestra-solución requerido para alcanzar el equilibrio. El ión remanente se determinó por Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) y fue necesario realizar diluciones debido al rango de lectura del equipo, por consiguiente de cada sistema de adsorción se tomaron 5 mL de solución sobrenadante diluyéndose a 50 mL y 100 mL, resultando factores (F_d) de 20 y 10, respectivamente.

El producto entre la concentración determinada por AAS y el factor de dilución permite obtener la concentración en el equilibrio (C_e). El valor de retención de Zn por el sólido fue calculado teniendo en cuenta la diferencia entre la concentración inicial y la concentración en el equilibrio ($C_i - C_e$), datos expresados en ppm, $mg.g^{-1}$ y $mmol.g^{-1}$. Resulta importante mencionar que los valores de adsorción incluidos en las Tablas 6.4 y 6.5 fueron logrados sin regular el pH del sistema. Las mediciones de pH efectuadas al finalizar los ensayos, permitieron comprobar que los sistemas naturalmente alcanzan un valor que oscila entre 5,35 y 6,35 al utilizar la toba como adsorbente y entre 6,19 y 6,91 al usar bentonita, datos exhibidos en las Tablas 6.7 y 6.8.

Tabla 6.4. Adsorción de Zn^{2+} usando las fracciones M1 y M1f en sistemas sin regulación de pH.

| Muestra | Masa de muestra (m) (g) | Concentración Inicial (C_i) (ppm) | Concentración AAS (C_{AAS}) (ppm) | Factor de Dilución (F_d) | Concentración en el equilibrio (C_e) (ppm) | Adsorción ($C_i - C_e$) (ppm) | Adsorción ($mg \cdot g^{-1}$) | Adsorción ($mmol \cdot g^{-1}$) |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1M1Zn | 0,2001 | 980,55 | 37,49 | 20 | 749,90 | 230,64 | 11,52 | 0,176 |
| 2M1Zn | 0,2008 | 653,70 | 22,24 | 20 | 444,86 | 208,83 | 10,40 | 0,159 |
| 3M1Zn | 0,2007 | 326,85 | 9,11 | 20 | 182,29 | 144,55 | 7,20 | 0,110 |
| 4M1Zn | 0,2002 | 261,48 | 6,21 | 20 | 124,35 | 137,12 | 6,85 | 0,104 |
| 5M1Zn | 0,2001 | 130,74 | 2,61 | 10 | 26,16 | 104,57 | 5,22 | 0,079 |
| 1M1fZn | 0,2000 | 980,55 | 30,33 | 20 | 606,75 | 373,79 | 18,69 | 0,285 |
| 2M1fZn | 0,2002 | 653,70 | 15,84 | 20 | 316,94 | 336,75 | 16,82 | 0,257 |
| 3M1fZn | 0,2000 | 326,85 | 5,12 | 20 | 102,49 | 224,35 | 11,21 | 0,171 |
| 4M1fZn | 0,2002 | 261,480 | 2,59 | 20 | 51,80 | 209,67 | 10,47 | 0,160 |
| 5M1fZn | 0,2001 | 130,74 | 0,66 | 10 | 6,60 | 124,13 | 6,20 | 0,094 |

Tabla 6.5. Adsorción de Zn^{2+} usando las fracciones M4 y M4f en sistemas sin regulación de pH.

| Muestra | Masa de muestra (m) (g) | Concentración Inicial (C_i) (ppm) | Concentración AAS (C_{AAS}) (ppm) | Factor de Dilución (F_d) | Concentración en el equilibrio (C_e) (ppm) | Adsorción ($C_i - C_e$) (ppm) | Adsorción ($mg \cdot g^{-1}$) | Adsorción ($mmol \cdot g^{-1}$) |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1M4Zn | 0,2010 | 980,55 | 33,50 | 20 | 670,02 | 310,52 | 15,44 | 0,236 |
| 2M4Zn | 0,2012 | 653,70 | 18,35 | 20 | 367,00 | 286,69 | 14,24 | 0,217 |
| 3M4Zn | 0,2009 | 326,85 | 10,12 | 10 | 101,26 | 225,58 | 11,22 | 0,171 |
| 4M4Zn | 0,2008 | 261,48 | 5,57 | 10 | 55,76 | 205,71 | 10,24 | 0,156 |
| 5M4Zn | 0,2010 | 130,74 | 0,79 | 10 | 7,95 | 122,78 | 6,10 | 0,093 |
| 1M4fZn | 0,2003 | 980,55 | 29,68 | 20 | 593,69 | 386,85 | 19,31 | 0,263 |
| 2M4fZn | 0,2009 | 653,70 | 15,41 | 20 | 308,24 | 345,45 | 17,19 | 0,193 |
| 3M4fZn | 0,2001 | 326,85 | 7,36 | 10 | 73,63 | 253,21 | 12,65 | 0,295 |
| 4M4fZn | 0,2008 | 261,48 | 3,68 | 10 | 36,88 | 224,59 | 11,18 | 0,171 |
| 5M4fZn | 0,2009 | 130,74 | 0,47 | 10 | 4,70 | 126,03 | 6,27 | 0,095 |

En la Figura 6.9, es posible apreciar la representación gráfica que relaciona la concentración del ión metálico en el equilibrio (C_e) y la cantidad de metal adsorbido por la muestra (X), datos extraídos de las Tablas 6.4 y 6.5 y expresados respectivamente en $mmol \cdot L^{-1}$ y $mmol \cdot g^{-1}$. En las isotermas de adsorción se observa el comportamiento de retención de los sólidos M1-M1f y M4-M4f.

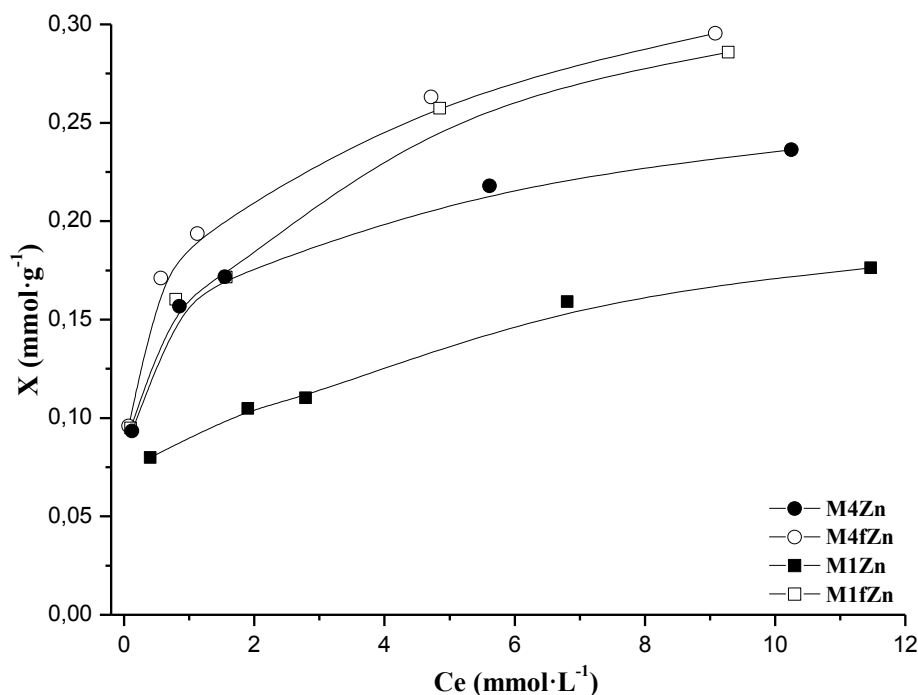


Figura 6.9. Isotermas de adsorción de Zn^{2+} logradas con los adsorbentes M1-M1f y M4-M4f sin regular pH.
X, Cantidad del ion metálico adsorbido, Ce, Concentración en el equilibrio.

Los diferentes adsorbentes describen curvas del tipo L, según la clasificación establecida por Giles (Giles y col. 1960; Giles y col., 1974a; Giles y col., 1974b), de esta manera la forma inicial de las isotermas permite inferir que existe una gran afinidad del catión por la superficie del adsorbente a bajas concentraciones no obstante, a medida que el ion metálico se deposita sobre la misma los sitios vacantes merman y consecuentemente la adsorción disminuye, esto ocasiona un aplanamiento de la curva formando un plateau lo cual señala la saturación de la superficie.

Aunque las isotermas obtenidas utilizando los materiales en sus distintas fracciones son similares en cuanto a forma se refiere, ambos sólidos en estudio incrementan la capacidad de captación cuando se eliminan sus impurezas mineralógicas debido al aumento en el contenido de mineral esmectítico y por consiguiente a la mayor disponibilidad de sitios de adsorción.



La remoción desigual que se observa gráficamente entre las fracciones de toba y bentonita sin una clasificación granulométrica previa (M1–M4), es atribuible a la dispar proporción del tipo de esmectita que naturalmente contienen. Sin embargo, cuando la toba se enriquece en fracción arcillosa (M1f) la capacidad de adsorción es mayor incluso a la que presenta la bentonita con impurezas (M4) aunque, esta última una vez purificada (M4f) supera la retención respecto a las restantes fracciones ensayadas.

La ecuación de Langmuir, uno de los modelos matemáticos formulados para describir el fenómeno de adsorción, fue utilizada para conocer la máxima adsorción de Zn^{2+} en la monocapa (X_m) así como la afinidad adsorbato–adsorbente (b). Estos datos son calculados al graficar C_e/X en función de la concentración en el equilibrio (C_e).

En la Tabla 6.6, se muestran los resultados determinados al aplicar esta expresión matemática a las isotermas de la Figura 6.9, ensayos donde se prescindió del uso de solución amortiguadora en los sistemas batch de retención es decir, sin regular el pH. La adsorción de los sólidos, evaluada bajo las condiciones de ensayo mencionadas, responde satisfactoriamente al modelo considerando los coeficientes R^2 obtenidos.

Tabla 6.6. Parámetros de Langmuir – Ensayos de retención de Zn^{2+} efectuados sin regular pH.

| Muestras | X_m ($mmol \cdot g^{-1}$) | b ($L \cdot mmol^{-1}$) | R^2 |
|----------|----------------------------------|--------------------------------|-------|
| M1Zn | 0,194 | 0,720 E+00 | 0,984 |
| M1fZn | 0,303 | 1,415 E+00 | 0,990 |
| M4Zn | 0,244 | 2,166 E+00 | 0,998 |
| M4fZn | 0,305 | 2,202 E+00 | 0,996 |

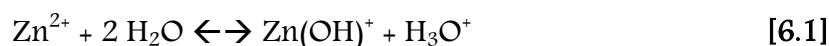
Acorde a los valores de X_m , expuestos en la tabla anterior, se establece la siguiente secuencia decreciente de adsorción: $M4fZn \cong M1fZn > M4Zn > M1Zn$. Los sólidos M1f y M4f retienen mayor cantidad de iones zinc, $0,303$ y $0,305$ $mmol \cdot g^{-1}$ respectivamente, lo cual indica que el enriquecimiento en mineral arcilloso favorece la adsorción. Referente a la



afinidad adsorbato-adsorbente, característica que se advierte a través del valor **b**, es posible observar que los mayores valores corresponden al sustrato bentonítico tanto natural como purificado, M4 y M4f, en tanto que el material tobáceo muestra menores valores sin embargo, la afinidad mejora en el material purificado (M1f).

Las isotermas de adsorción representadas en la Figura 6.9 fueron trazadas usando los datos obtenidos a partir de los sistemas de adsorción sin ajuste de pH. A los efectos de determinar los cambios en esta variable inicialmente fue medido el pH de las soluciones de Zn (Ci) y luego se realizó una nueva medición en la solución remanente en el sistema es decir, una vez extraído el volumen necesario para las lecturas por AAS al transcurrir 24 horas de contacto muestra-solución. En las Tablas 6.7 y 6.8 se observan los valores de pH correspondientes a los sistemas de retención donde se empleó el material tobáceo y bentonítico como adsorbente.

El pH de la solución madre de zinc y de las diluciones disminuye en relación al del agua desionizada usada como solvente. La concentración del ion incide en el valor ya que, a mayor contenido de zinc en solución menor valor de pH y viceversa, el descenso puede explicarse por su hidrolización (Bourg, 1974), reacción 6.1.



En suspensión acuosa, ambos materiales poseen reacción alcalina y consecuentemente se produce una elevación del pH respecto a la solución inicial. Este incremento es mayor cuando la fase sólida del sistema la conforma el material bentonítico y en este caso, el pH de la fracción total es levemente superior al de fracción fina (inferior de 2 μm) registrándose el máximo aumento para la solución más concentrada, 2.7 unidades de pH. Contrariamente el material tobáceo purificado origina un ascenso mayor que la fracción gruesa, acrecentándose en un total de 2.05 unidades de pH en la solución que contiene mayor tenor de Zn.



Los sólidos adsorbentes se comportan como una base de Lewis y tienden a neutralizar la reacción de hidrólisis de la sal de zinc, lo cual justifica el aumento de pH del sistema al alcanzar el equilibrio.

Tabla 6.7. Valor de pH inicial de cada solución de Zn^{2+} y alcanzado por el sistema tras el equilibrio al usar el material tobáceo como adsorbente, en sus distintas fracciones granulométricas.

| Concentración Inicial (C _i) (ppm) | pH Inicial | Muestra | pH Final |
|---|------------|---------|----------|
| 980,55 | 3,56 | 1M1Zn | 5,35 |
| | | 1M1fZn | 5,61 |
| 653,70 | 3,71 | 2M1Zn | 5,55 |
| | | 2M1fZn | 5,75 |
| 326,85 | 4,05 | 3M1Zn | 5,78 |
| | | 3M1fZn | 6,00 |
| 261,48 | 4,17 | 4M1Zn | 5,90 |
| | | 4M1fZn | 6,15 |
| 130,74 | 4,40 | 5M1Zn | 6,15 |
| | | 5M1fZn | 6,35 |

Tabla 6.8. Valor de pH inicial de cada solución de Zn^{2+} y alcanzado por el sistema tras el equilibrio al usar el material bentonítico como adsorbente, en sus distintas fracciones granulométricas.

| Concentración Inicial (C _i) (ppm) | pH Inicial | Muestra | pH Final |
|---|------------|---------|----------|
| 980,55 | 3,56 | 1M4Zn | 6,26 |
| | | 1M4fZn | 6,19 |
| 653,70 | 3,71 | 2M4Zn | 6,38 |
| | | 2M4fZn | 6,35 |
| 326,85 | 4,05 | 3M4Zn | 6,70 |
| | | 3M4fZn | 6,48 |
| 261,48 | 4,17 | 4M4Zn | 6,72 |
| | | 4M4fZn | 6,60 |
| 130,74 | 4,40 | 5M4Zn | 6,91 |
| | | 5M4fZn | 6,88 |

6.2.1.1. Efectos del pH en la adsorción de Zn.

Lo expuesto en los anteriores párrafos y las diferencias mostradas en las Tablas 6.7 y 6.8, evidencia la dificultad de llevar a cabo ensayos de retención con soluciones de diferente concentración en iguales condiciones de pH, indefectiblemente para controlar esta variable debe emplearse una solución buffer.

La importancia de trabajar bajo estas condiciones de ensayo se debe a que el pH controla la química acuosa del ión metálico. Los estudios de especiación que permiten conocer la coexistencia de diversas especies de un ion metálico como resultado de su reacción con los demás iones o moléculas presentes en la solución (Navarro y col., 2006), indican que el Zn^{2+} se mantiene como especie predominante hasta pH 7, superado este rango aparece como nueva especie emergente $Zn(OH)^+$ y cuando el valor es mayor a 8 se produce la precipitación como $Zn(OH)_2$ (Baes y Mesmer, 1976), Figura 6.10.

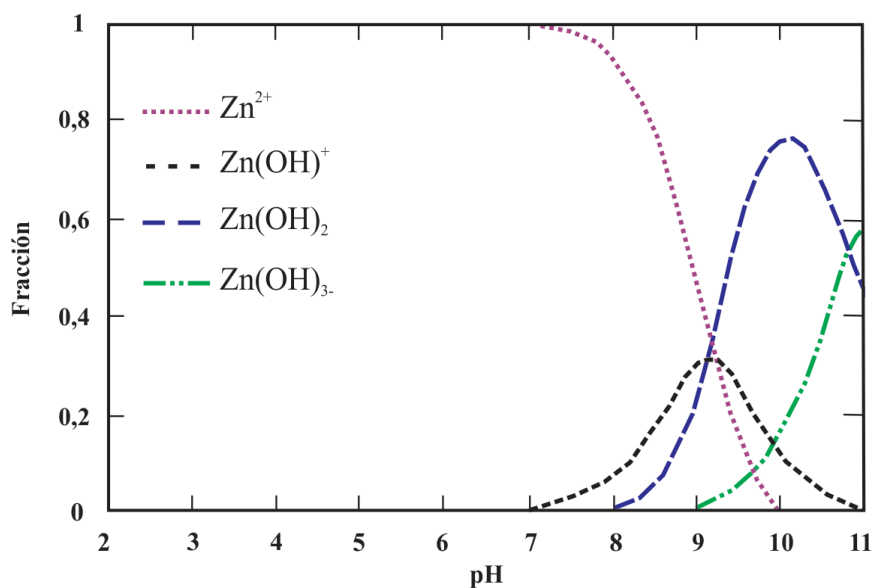


Figura 6.10. Diagrama de distribución de especies del zinc en función del pH.

Debido a lo detallado, se evaluó la retención de zinc en sistemas batch adicionando una solución amortiguadora preparada con $HCH_3COO - NaCH_3COO$ a fin de regular el pH a 4. En las Tablas 6.9 y 6.10, es posible apreciar los valores de adsorción logrados bajo estas condiciones de ensayo y empleando respectivamente como sustrato el material tobáceo y bentonítico en sus diferentes fracciones granulométricas.



Puede observarse que la concentración de la solución inicial así como la masa del adsorbente difiere respecto a los valores exhibidos en las Tablas 6.4 y 6.5. Los cambios en la concentración de la solución adsortiva se deben a la dilución producida por el agregado de 2 mL de solución buffer mientras que, la variación de masa fue necesaria para conservar la relación sólido/líquido del 2 %.

Tabla 6.9. Adsorción de Zn^{2+} a pH 4 utilizando la fracción total y menor de 2 μm de la muestra M1.

| Muestra | Masa de muestra (m) (g) | Concentración Inicial (C_i) (ppm) | Concentración AAS (C_{AAS}) (ppm) | Factor de Dilución (F_d) | Concentración en el equilibrio (C_e) (ppm) | Adsorción ($C_i - C_e$) (ppm) | Adsorción ($mg \cdot g^{-1}$) | Adsorción ($mmol \cdot g^{-1}$) |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1M1Zn4 | 0,2409 | 817,12 | 62,88 | 10 | 628,80 | 188,31 | 9,38 | 0,143 |
| 2M1Zn4 | 0,2402 | 544,75 | 40,16 | 10 | 401,60 | 143,14 | 7,15 | 0,109 |
| 3M1Zn4 | 0,2406 | 272,37 | 16,48 | 10 | 164,85 | 107,51 | 5,36 | 0,082 |
| 4M1Zn4 | 0,2408 | 217,90 | 13,05 | 10 | 130,50 | 87,39 | 4,35 | 0,066 |
| 5M1Zn4 | 0,2407 | 108,95 | 5,37 | 10 | 53,70 | 55,24 | 2,75 | 0,042 |
| 1M1fZn4 | 0,2407 | 817,12 | 55,72 | 10 | 557,24 | 259,87 | 12,95 | 0,198 |
| 2M1fZn4 | 0,2410 | 544,75 | 32,11 | 10 | 321,15 | 223,59 | 11,13 | 0,170 |
| 3M1fZn4 | 0,2408 | 272,37 | 12,57 | 10 | 125,78 | 146,59 | 7,30 | 0,111 |
| 4M1fZn4 | 0,2407 | 217,90 | 9,05 | 10 | 90,49 | 127,40 | 6,35 | 0,097 |
| 5M1fZn4 | 0,2405 | 108,95 | 3,50 | 10 | 35,06 | 73,88 | 3,68 | 0,056 |

Tabla 6.10. Adsorción de Zn^{2+} a pH 4 utilizando la fracción total y menor de 2 μm de la muestra M4.

| Muestra | Masa de muestra (m) (g) | Concentración Inicial (C_i) (ppm) | Concentración AAS (C_{AAS}) (ppm) | Factor de Dilución (F_d) | Concentración en el equilibrio (C_e) (ppm) | Adsorción ($C_i - C_e$) (ppm) | Adsorción ($mg \cdot g^{-1}$) | Adsorción ($mmol \cdot g^{-1}$) |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1M4Zn4 | 0,2402 | 817,12 | 55,83 | 10 | 558,34 | 258,78 | 12,92 | 0,197 |
| 2M4Zn4 | 0,2403 | 544,75 | 32,32 | 10 | 323,24 | 221,51 | 11,06 | 0,169 |
| 3M4Zn4 | 0,2407 | 272,37 | 11,53 | 10 | 115,35 | 157,01 | 7,82 | 0,119 |
| 4M4Zn4 | 0,2402 | 217,90 | 8,55 | 10 | 85,51 | 132,38 | 6,61 | 0,101 |
| 5M4Zn4 | 0,2399 | 108,95 | 2,62 | 10 | 26,25 | 82,69 | 4,13 | 0,063 |
| 1M4fZn4 | 0,2410 | 817,12 | 49,83 | 10 | 498,30 | 318,81 | 15,87 | 0,242 |
| 2M4fZn4 | 0,2383 | 544,75 | 27,95 | 10 | 279,55 | 265,19 | 13,35 | 0,204 |
| 3M4fZn4 | 0,2390 | 272,37 | 9,60 | 10 | 96,01 | 176,35 | 8,85 | 0,135 |
| 4M4fZn4 | 0,2410 | 217,90 | 6,60 | 10 | 66,04 | 151,85 | 7,56 | 0,115 |
| 5M4fZn4 | 0,2410 | 108,95 | 2,38 | 10 | 23,88 | 85,06 | 4,23 | 0,064 |

Las isothermas de adsorción representadas en la Figura 6.11, trazadas al hacer uso de los datos contenidos en las Tablas 6.9 y 6.10, permiten observar el comportamiento de los adsorbentes cuando se amortigua a 4 el pH del sistema. Según la tipificación utilizada por Giles (Giles y col., 1960; Giles y col., 1974a; Giles y col., 1974b), las isothermas de la Figura 6.11 se clasifican como L, subgrupo 2. Gráficas semejantes a las logradas en los sistemas sin buffer, aunque la diferencia radica en la horizontalidad respecto al eje X de coordenadas. Esta característica que se manifiesta a mayores concentraciones en el equilibrio no es muy apreciable en las gráficas obtenidas con estas condiciones operativas es decir, regulando el pH del sistema, esto indicaría que aún existen sitios favorables para la adsorción.

El uso de solución reguladora disminuye la retención en todas las muestras en estudio, situación que probablemente ocurra por diferencias en los sitios de adsorción. Igualmente, se conserva la tendencia detallada en el ítem anterior, donde para igual sustrato la fracción con una superior proporción de minerales arcillosos muestra mejor capacidad de remoción que aquella sin purificar.

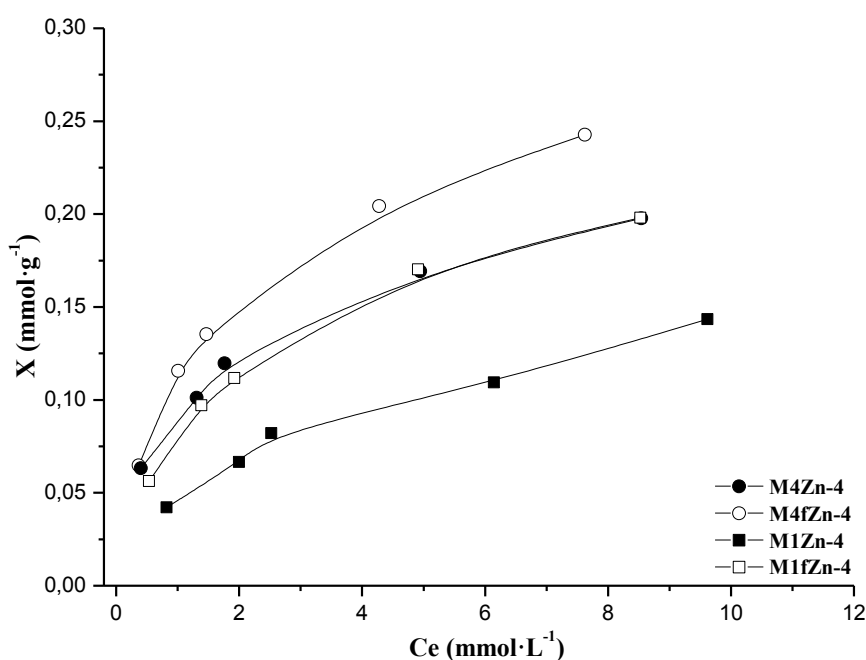


Figura 6.11. Isothermas de adsorción obtenidas con los adsorbentes M1/M1f – M4/M4f a pH 4.
X. Cantidad del ion metálico adsorbido, Ce. Concentración en el equilibrio.



En la Tabla 6.11 se muestra la máxima adsorción en la monocapa (X_m) y la energía de unión existente entre los iones zinc y la superficie del sólido adsorbente (b), valores calculados a través del modelo matemático de Langmuir aplicado a las isothermas de la Figura 6.11, donde se utilizó solución buffer para regular el pH a 4.

Tabla 6.11. Parámetros de Langmuir – Ensayos de retención de Zn^{2+} a pH 4

| Muestras | X_m (mmol·g ⁻¹) | b (L·mmol ⁻¹) | R^2 |
|----------|----------------------------------|--------------------------------|-------|
| M1Zn-4 | 0,184 | 0,3078 E+00 | 0,972 |
| M1fZn-4 | 0,244 | 0,4888 E+00 | 0,996 |
| M4Zn-4 | 0,227 | 0,6970 E+00 | 0,994 |
| M4fZn-4 | 0,285 | 0,6771 E+00 | 0,996 |

Según los valores de X_m puede comprobarse que bajo las condiciones experimentales descritas precedentemente el orden decreciente de retención es el siguiente $M4fZn-4 > M1fZn-4 \cong M4Zn-4 > M1Zn-4$. Confrontando esta secuencia con la resultante de los ensayos anteriores (sin buffer), se evidencia que la disposición de las fracciones evaluadas es semejante en orden sin embargo, la cantidad retenida disminuye al igual que la afinidad del ion por el sustrato.

La adsorción en la toba decrece 5,2 % en la fracción total y 19,5 % en la fracción inferior de 2 μm en tanto que la disminución en la bentonita es de 7,0 % y 16,4 % en la muestra sin clasificar y purificada, respecto a los ensayos donde no se reguló el pH. Claramente, la reducción del pH no favoreció la fijación del zinc sobre la superficie del sólido.

En las Tablas 6.12 y 6.13, se exhiben los valores de pH en las experiencias llevadas a cabo con el empleo de solución reguladora, mediciones realizadas luego de que el adsorbente y la solución donde se encuentra la especie adsortiva permanecieran en contacto 24 horas. Estos datos confirman que en las todas las experiencias esta variable se mantiene prácticamente constante, registrándose solo una variación de $\pm 0,2$ unidades de pH.



Tabla 6.12. Valores de pH en sistemas amortiguados con HCH_3COO^- - NaCH_3COO , donde se empleó como adsorbente material tobáceo. Se muestra el pH de la solución inicial y el obtenido al alcanzar el equilibrio.

| Concentración Inicial (C_i) (ppm) | pH Inicial | Muestra | pH Final |
|---------------------------------------|------------|---------|----------|
| 980,55 | 3,56 | 1M1Zn4 | 3,98 |
| | | 1M1fZn4 | 4,07 |
| 653,70 | 3,71 | 2M1Zn4 | 4,04 |
| | | 2M1fZn4 | 4,10 |
| 326,85 | 4,05 | 3M1Zn4 | 4,04 |
| | | 3M1fZn4 | 4,15 |
| 261,48 | 4,17 | 4M1Zn4 | 4,09 |
| | | 4M1fZn4 | 4,16 |
| 130,74 | 4,40 | 5M1Zn4 | 4,10 |
| | | 5M1fZn4 | 4,18 |

Tabla 6.13. Valores de pH en sistemas amortiguados con HCH_3COO^- - NaCH_3COO , donde se empleó como adsorbente material bentonítico. Se muestra el pH de la solución inicial y el obtenido al alcanzar el equilibrio.

| Concentración Inicial (C_i) (ppm) | pH Inicial | Muestra | pH Final |
|---------------------------------------|------------|---------|----------|
| 980,55 | 3,56 | 1M4Zn4 | 4,03 |
| | | 1M4fZn4 | 4,00 |
| 653,70 | 3,71 | 2M4Zn4 | 4,03 |
| | | 2M4fZn4 | 4,05 |
| 326,85 | 4,05 | 3M4Zn4 | 4,06 |
| | | 3M4fZn4 | 4,07 |
| 261,48 | 4,17 | 4M4Zn4 | 4,07 |
| | | 4M4fZn4 | 4,09 |
| 130,74 | 4,40 | 5M4Zn4 | 4,07 |
| | | 5M4fZn4 | 4,12 |

A fin de conocer el comportamiento de los sustratos a un pH superior al que naturalmente alcanzan los sistemas sin el empleo de solución reguladora, se llevaron a cabo nuevos ensayos ajustando el pH a 8 a través de TRIS-HCl es decir, solución buffer conformada por $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}_2\text{C}$ y HCl, manteniéndose los términos operativas establecidos para las experiencias realizadas a pH 4 en lo que a relación sólido/líquido y concentración de las soluciones iniciales se refiere.

El buffer habitual para regular el pH a 8 emplea sales de fósforo al estado de fosfato, reactivo que causa la precipitación del zinc mientras que, la solución amortiguadora preparada a partir de la mezcla de acetato de sodio y ácido acético alcanza como máximo un valor de pH de 5,89. Las razones expuestas explican la elección de Trihidroximetil amonio metano (TRIS) y ácido clorhídrico (HCl) para obtener la solución reguladora.

Se realizaron pruebas preliminares a fin de verificar que el zinc no precipite al estado de $Zn(OH)_2$ al rango de pH de trabajo. Estas consistieron en la adición de buffer a las soluciones de diferente concentración en ausencia de sustrato. En ningún caso se observó la presencia del precipitado, esto demuestra que la remoción de zinc se producirá por adsorción y no por precipitación. Además, lo comprobado empíricamente también se advierte en la Figura 6.10, la cual muestra la distribución de especies de zinc en función del pH.

En las Tablas 6.14 y 6.15 se presentan los datos relacionados a las condiciones operativas de las experiencias de adsorción a pH 8. Las discrepancias que se aprecian con respecto a los datos mostrados en las Tablas 6.4 y 6.5, en cuanto a la concentración inicial y a la masa del adsorbente, se deben a las razones explicadas con anterioridad. Igualmente se recuerda que la variación ocurre por el efecto de dilución producido con la adición de buffer y el mayor volumen de fase líquida en el sistema exige incrementar la masa del sólido para mantener constante la relación sólido líquido del 2 %.

Tabla 6.14. Adsorción de Zn^{2+} a pH 8 utilizando la fracción total y menor de 2 μm de la muestra M1

| Muestra | Masa de muestra (m) (g) | Concentración Inicial (C_i) (ppm) | Concentración AAS (C_{AAS}) (ppm) | Factor de Dilución (F_d) | Concentración en el equilibrio (C_e) (ppm) | Adsorción ($C_i - C_e$) (ppm) | Adsorción ($mg \cdot g^{-1}$) | Adsorción ($mmol \cdot g^{-1}$) |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1M1Zn8 | 0,2405 | 817,12 | 5,24 | 10 | 52,48 | 764,64 | 38,15 | 0,583 |
| 2M1Zn8 | 0,2403 | 544,75 | 1,69 | 10 | 16,94 | 527,80 | 26,35 | 0,403 |
| 3M1Zn8 | 0,2404 | 272,37 | 0,62 | 10 | 6,19 | 266,17 | 13,28 | 0,203 |
| 4M1Zn8 | 0,2402 | 217,90 | 0,40 | 10 | 4,01 | 213,88 | 10,68 | 0,163 |
| 5M1Zn8 | 0,2400 | 108,95 | 0,16 | 10 | 1,59 | 107,35 | 5,36 | 0,082 |
| 1M1fZn8 | 0,2403 | 817,12 | 2,37 | 10 | 23,70 | 793,42 | 39,62 | 0,606 |
| 2M1fZn8 | 0,2403 | 544,75 | 0,92 | 10 | 9,22 | 535,52 | 26,74 | 0,409 |
| 3M1fZn8 | 0,2404 | 272,37 | 0,27 | 10 | 2,78 | 269,59 | 13,45 | 0,205 |
| 4M1fZn8 | 0,2401 | 217,90 | 0,16 | 10 | 1,66 | 216,24 | 10,80 | 0,165 |
| 5M1fZn8 | 0,2405 | 108,95 | 0,06 | 10 | 0,60 | 108,34 | 5,40 | 0,082 |

Tabla 6.15. Adsorción de Zn^{2+} a pH 8 utilizando la fracción total y menor de $2 \mu m$ de la muestra M4

| Muestra | Masa de muestra (m) (g) | Concentración Inicial (C_i) (ppm) | Concentración AAS (C_{AAS}) (ppm) | Factor de Dilución (F_d) | Concentración en el equilibrio (C_e) (ppm) | Adsorción ($C_i - C_e$) (ppm) | Adsorción ($mg \cdot g^{-1}$) | Adsorción ($mmol \cdot g^{-1}$) |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1M4Zn8 | 0,2400 | 817,125 | 3,867 | 10 | 38,668 | 778,457 | 38,923 | 0,591 |
| 2M4Zn8 | 0,2404 | 544,750 | 1,320 | 10 | 13,197 | 531,553 | 26,533 | 0,405 |
| 3M4Zn8 | 0,2403 | 272,375 | 0,532 | 10 | 5,317 | 267,058 | 13,336 | 0,204 |
| 4M4Zn8 | 0,2402 | 217,900 | 0,338 | 10 | 3,383 | 214,517 | 10,717 | 0,163 |
| 5M4Zn8 | 0,2401 | 108,950 | 0,108 | 10 | 1,082 | 107,868 | 5,391 | 0,082 |
| 1M4fZn8 | 0,2402 | 817,125 | 2,098 | 10 | 20,983 | 796,142 | 39,774 | 0,603 |
| 2M4fZn8 | 0,2400 | 544,750 | 0,740 | 10 | 7,397 | 537,353 | 26,868 | 0,409 |
| 3M4fZn8 | 0,2401 | 272,375 | 0,226 | 10 | 2,259 | 270,116 | 13,500 | 0,206 |
| 4M4fZn8 | 0,2402 | 217,900 | 0,145 | 10 | 1,450 | 216,450 | 10,813 | 0,165 |
| 5M4fZn8 | 0,2401 | 108,950 | 0,061 | 10 | 0,609 | 108,341 | 5,415 | 0,082 |

Utilizando los valores obtenidos en forma experimental contenidos en las Tablas 6.14 y 6.15 se trazaron las isotermas mostradas en la Figura 6.12, los valores representados en las ordenadas y abscisas se lograron operativamente regulando a 8 el pH del sistema.

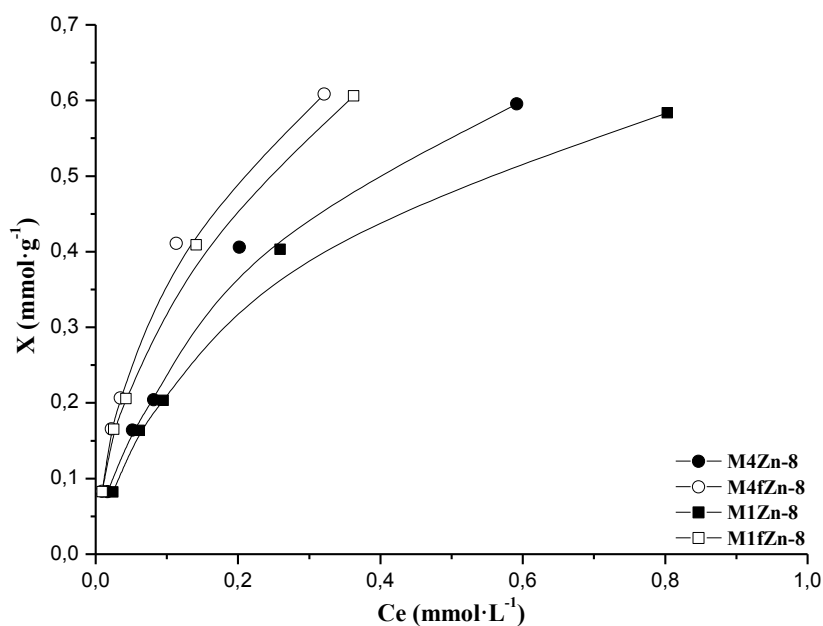


Figura 6.12. Isotermas de adsorción obtenidas con los adsorbentes M1/M1f – M4/M4f a pH 8.

X, Cantidad del ion metálico adsorbido, C_e , Concentración en el equilibrio.

Al igual que las gráficas exhibidas en las Figuras 6.9 y 6.11, estas también son del tipo L (Giles y col., 1960; Giles y col., 1974a; Giles y col., 1974b) cóncavas con respecto al eje de abscisas. No obstante, no presentan un punto de inflexión y por ello se consideran incompletas, la ausencia de un plateau indica que no han alcanzado la saturación de la superficie y por consiguiente al no formarse la monocapa aún existe disponibilidad de sitios de adsorción, razón que las incluye en el subgrupo 1 de la clasificación.

El modelo matemático de Langmuir aplicado a las isotermas de adsorción de la Figura 6.12 permitió calcular la máxima adsorción en la monocapa (**X_m**) como así también la energía de unión entre el ión en estudio y la superficie del sustrato (**b**). En la Tabla 6.16, se muestran los resultados obtenidos bajo condiciones operativas de pH controlado (levemente alcalino). La remoción en el material tobáceo se incrementa 73,4 % en la fracción total y 63,3 % en la fracción inferior de 2 μm mientras que, la bentonita también mejora la captación y para este material se comprueba un aumento de 68,7 % y 64,6. % en la muestra sin purificar y concentrada en fracción arcillosa, respecto a los ensayos donde no se reguló el pH.

Tabla 6.16. Parámetros de Langmuir – Ensayos de adsorción de Zn²⁺ a pH 8

| Muestras | X _m (mmol·g ⁻¹) | b (L·mmol ⁻¹) | R ² |
|----------|---|------------------------------|----------------|
| M1Zn-8 | 0,732 | 4,8134 E+00 | 0,998 |
| M1fZn-8 | 0,827 | 7,4172 E+00 | 0,990 |
| M4Zn-8 | 0,781 | 4,7761 E+00 | 0,980 |
| M4fZn-8 | 0,862 | 9,5868 E+00 | 0,998 |

Evidentemente, el uso de buffer resulta beneficioso y la retención de zinc mejora en forma significativa, lo cual puede explicarse por el predominio de Zn(OH)⁺ sobre Zn²⁺ en este rango de trabajo. La diferencia de cargas implica que un número mayor de la primera especie deba ser atraída por el sustrato para contrarrestar el desequilibrio generado por las sustituciones isomórficas en su estructura, estas serían igualmente compensadas con la especie Zn²⁺ pero en menor cuantía lo cual se refleja en los valores de remoción obtenidos a pHs inferiores.



Además, al modificar el pH las cargas del sólido también cambian y en un medio alcalino el adsorbente es más negativo que a pH 6 y 4, como se pudo determinar por el potencial zeta, lográndose incrementar la transferencia.

Bajo estas condiciones operativas es posible determinar el siguiente orden decreciente de adsorción $M4fZn-8 > M1fZn-8 > M4Zn-8 > M1Zn-8$. La secuencia obtenida en los ensayos sin el empleo de buffer y a pH 4 fue semejante ya que en todas las experiencias efectuadas los mejores valores de retención corresponden a las fracciones purificadas. Igualmente, a través de estas prácticas, se aprecia que los materiales concentrados en argilominerales son los de más alta afinidad por el ion en estudio, según los datos (b) exhibidos en la Tabla 6.16 y calculados aplicando el modelo matemático de Langmuir.

En las Tablas 6.17 y 6.18, se presentan los valores de pH en las experiencias realizadas con la adición de solución buffer (TRIS-HCl), lecturas tomadas al concluir el ensayo es decir luego del tiempo de contacto sólido-solución y una vez extraído el volumen de sobrenadante necesario para efectuar las mediciones del Zn remanente en solución. Los datos expuestos muestran una variación de $\pm 0,8$ unidades de pH, diferencia mayor que en los ensayos a pH 4. Además, se observa que a mayor concentración de zinc en solución se logra menor amortiguación.

Tabla 6.17. Valores de pH en sistemas amortiguados con TRIS-HCl, donde se empleó como adsorbente material tobáceo. Se muestra el pH de la solución inicial y el obtenido al alcanzar el equilibrio.

| Concentración Inicial (C_i) (ppm) | pH Inicial | Muestra | pH Final |
|---------------------------------------|------------|---------|----------|
| 980,55 | 3,56 | 1M1Zn8 | 7,24 |
| | | 1M1fZn8 | 7,25 |
| 653,70 | 3,71 | 2M1Zn8 | 7,66 |
| | | 2M1fZn8 | 7,42 |
| 326,85 | 4,05 | 3M1Zn8 | 7,99 |
| | | 3M1fZn8 | 7,88 |
| 261,48 | 4,17 | 4M1Zn8 | 8,04 |
| | | 4M1fZn8 | 8,02 |
| 130,74 | 4,40 | 5M1Zn8 | 8,04 |
| | | 5M1fZn8 | 8,08 |



Tabla 6.18. Valores de pH en sistemas amortiguados con TRIS-HCl, donde se empleó como adsorbente material bentonítico. Se muestra el pH de la solución inicial y el obtenido al alcanzar el equilibrio

| Concentración Inicial (C_i) (ppm) | pH Inicial | Muestra | pH Final |
|---------------------------------------|------------|---------|----------|
| 980,55 | 3,56 | 1M4Zn8 | 7,32 |
| | | 1M4fZn8 | 7,40 |
| 653,70 | 3,71 | 2M4Zn8 | 7,73 |
| | | 2M4fZn8 | 7,66 |
| 326,85 | 4,05 | 3M4Zn8 | 8,01 |
| | | 3M4fZn8 | 8,02 |
| 261,48 | 4,17 | 4M4Zn8 | 8,01 |
| | | 4M4fZn8 | 8,04 |
| 130,74 | 4,40 | 5M4Zn8 | 8,02 |
| | | 5M4fZn8 | 8,04 |

6.3. Sinopsis y discusiones del ítem 6.2.

La adsorción de iones metálicos por minerales arcillosos es un proceso complejo que implica distintos mecanismos. La variable principal es el pH ya que un estrecho intervalo de 1-2 unidades, origina un aumento o descenso en el grado de adsorción (Echevarría y col., 2005). Este factor afecta la forma del ion metálico, la cantidad de sitios en la superficie de un material y la interacción del sustrato y el metal en solución, lo cual explica el efecto favorable o adverso en la retención (Zhu y col., 2008). De acuerdo a los resultados expuestos en el ítem general 6.2 y sub ítems del mismo punto, se advierte que la capacidad de captación de la especie adsorptiva presenta una clara dependencia del pH. Este comportamiento concuerda con otros estudios efectuados donde se hace uso de sustratos arcillosos (Abu-Eishah, 2008; Álvarez-Ayuso y Garcia-Sanchez, 2003).

En la Figura 6.13 (a), se presentan las isotermas de remoción de zinc para la fracción total de la muestra M1 a valores diferentes de pH mientras que, en la Figura 6.13 (b) se encuentran representadas las isotermas correspondientes a la fracción inferior de 2 μm del mismo material. Estas gráficas comparativas permiten observar como el material modifica su capacidad de retención cuando cambia el pH del sistema.



Las isothermas de adsorción identificadas con los símbolos \blacktriangle y \triangle corresponden a las pruebas de remoción llevadas a cabo sin el ajuste de pH. El valor de pH registrado en los sistemas exentos de buffer y material tobáceo en su fracción total como adsorbente varió de 5.35 a 6.15, siendo inferior para la dilución más concentrada e incrementándose al disminuir el contenido del ion metálico en la solución adsortiva, tendencia que se conservó al emplear la fracción concentrada en minerales arcillosos, donde se registraron variaciones de pH de 5.61 a 6.35. Analizando estos resultados a través del procedimiento de regresión lineal, Tabla 6.6, se obtuvieron valores máximos de remoción (X_m) de 0,194 y 0,303 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. En ambos casos las isothermas trazadas son del tipo L y se incluyen en el subgrupo 2 (L2), considerando la clasificación propuesta por Giles (Giles y col., 1960; Giles y col., 1974a; Giles y col., 1974b), forma que denota el agotamiento de sitios disponibles de adsorción dada la presencia de una meseta. En la literatura científica consultada, también fueron encontradas isothermas de este tipo en estudios de retención de zinc sobre sólidos arcillosos (Al-Degs y col., 2006).

Los símbolos \blacksquare y \square se utilizaron en la Figura 6.13 para representar las curvas correspondientes a las pruebas de captación de zinc a pH 4 al utilizar el sólido natural (a) y tratado por sedimentación en medio líquido siguiendo la ley de Stokes (b). Confrontando estos resultados con los obtenidos en el resto de las experiencias, se encontró en estas condiciones la tasa más baja de adsorción ya que se lograron valores de 0,184 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para la fracción total del material tobáceo y 0,244 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ al utilizar la fracción purificada, ambos datos calculados a través de la aplicación del modelo de Langmuir, Tabla 6.11. Las isothermas, al igual que las anteriores, también se encuadran como L2 es decir en el grupo L, subgrupo 2 (Giles y col., 1974a; Giles y col., 1974b y col. 1960) sin embargo, la diferencia se establece por el plateau el cual no está representado en su totalidad y esto es indicativo de la presencia de sitios favorables para la retención. Respecto a las pruebas realizadas sin la utilización de solución amortiguadora, X_m disminuye 5,2 % y 19,5 % en la fracción sin depurar y purificada, respectivamente. Posiblemente, este decrecimiento ocurra porque los iones zinc y los componentes de la solución buffer compiten por los sitios de adsorción, comportamiento evidenciado en la literatura científica con sustratos esmectíticos y otros iones metálicos (Altin y col., 1999), donde se trabaja con sistemas a pH regulado y en rangos por debajo de los alcanzados al prescindir de una solución tampón.

Los símbolos \bullet y \circ representan gráficamente las isothermas logradas amortiguando a 8 el pH del sistema, Figura 6.13 (a) y (b). Un fuerte incremento en la captación de zinc fue observado en estas condiciones operativas para ambas fracciones granulométricas. Acrecentándose 73,1 % en la muestra con impurezas (M1) y 58,5 % en el sólido tratado para incrementar la proporción de minerales arcillosos (M1f), en relación a los ensayos donde no se reguló el pH. En estas experiencias las curvas son del tipo L, subgrupo 1 (L1) (Giles y col., 1960; Giles y col., 1974a; Giles y col., 1974b), donde se encuentra representada la parte inicial de la isoterma y es inexistente la meseta o plateau, característica indicativa de la presencia aun de sitios favorables sobre la superficie del material para la fijación de iones metálicos contenidos en la fase líquida. Diferentes investigadores señalan la posibilidad que en este rango de pH se produzca la precipitación de iones metálicos tales como Zn^{2+} , Pb^{2+} y Cd^{2+} (Abu-Eishah, 2008; Pasavento y col., 2003) y además, en otras publicaciones se atribuye los bajos tenores de metales detectados en la solución residual al concluir las experiencias a una probable combinación de procesos, adsorción y precipitación (Al-Degs y col., 2006). No obstante, las pruebas preliminares realizadas con la finalidad de determinar la formación de un precipitado al adicionar buffer a la solución adsortiva en ausencia de sustrato arcilloso permitieron comprobar que el ion en estudio no forma la especie $Zn(OH)_2$, esto también se muestra en la Figura 6.10 donde se exhibe el diagrama de distribución de especies del zinc en función del pH. Según lo expresado, puede inferirse que la remoción de zinc lograda en un medio con pH amortiguado en una unidad por encima de la neutralidad se produce principalmente por el fenómeno de adsorción.

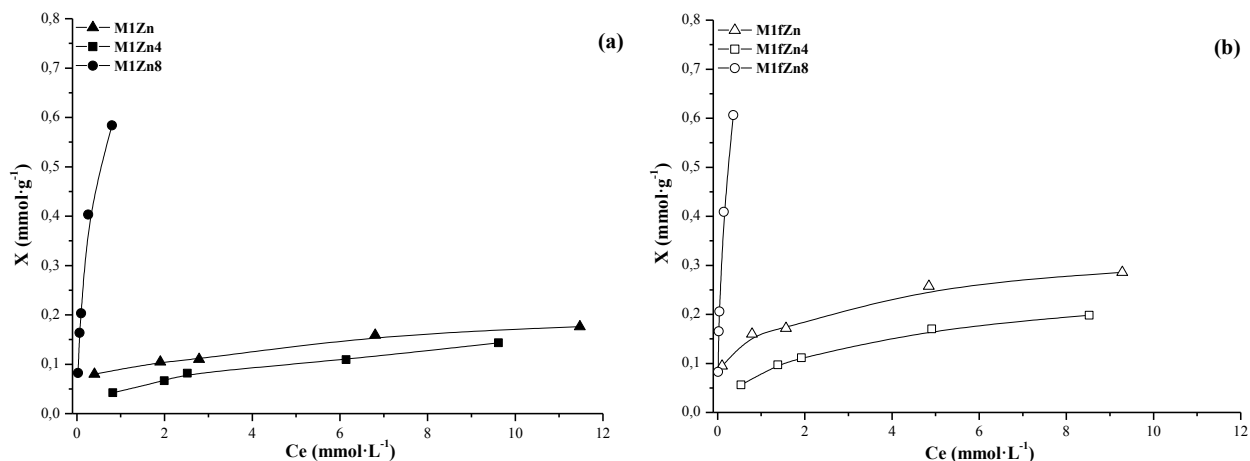


Figura 6.13. Variación de pH, parámetro que incide en términos cuantitativos sobre la capacidad de adsorción. Retención de zinc sobre las distintas fracciones de la toba al modificar el pH del sistema: (a) M1 – (b) M1f.



En la Figura 6.14 (a) y (b) se exponen, respectivamente, las isotermas de captación de zinc correspondientes a las distintas fracciones del sólido bentonítico (M4 y M4f) al variar el pH del sistema, usándose los mismos símbolos de la Figura 6.13 para distinguir el rango de pH establecido en los ensayos de remoción. Según se mencionó con anterioridad, el pH de la solución acuosa es un parámetro importante en la eficiencia de adsorción (Bhattacharyya y Gupta, 2007; Sarma y col., 2011) ya que como se describió en los párrafos precedentes, esta variable operativa afecta cuantitativamente la retención del ión metálico en estudio.

Las muestras de bentonita natural y purificada (M4 y M4f) presentan un comportamiento de remoción semejante al de las fracciones equivalentes del material tobáceo (M1 y M1f). A través de las experiencias llevadas a cabo en un medio no tamponado, donde el pH del sistema fluctuó de 6,26 a 6,91 y de 6,19 a 6,88 al usar respectivamente la fracción total e inferior a 2 μm (Tabla 6.8), se alcanzaron valores de remoción de 0,244 y 0,305 mmol.g^{-1} , cifras que señalan al material purificado como el más eficiente para proceso de adsorción. En un medio de acidez 4, se reduce la transferencia de iones zinc de la fase líquida a la superficie de la fase sólida. La tasa porcentual de disminución es de 9,8 % en la muestra M4 y 6,5 % en la M4f dado que la máxima adsorción en la monocapa (X_m) calculada por la aplicación del modelo matemático de Langmuir fue de 0,227 y 0,285 mmol.g^{-1} . Mientras que, en las experiencias realizadas en un medio levemente básico, la adsorción se incrementa considerablemente. En términos cuantitativos este aumento representa 68,7 % y 64,6 %, menor para la fracción purificada pero igualmente significativo, dado que se estimó por regresión lineal un valor de X_m igual a 0,781 mmol.g^{-1} para el sustrato M4 y 0,862 mmol.g^{-1} para el M4f.

También se encontraron similitudes entre la toba y la bentonita en cuanto a la forma de las isotermas a causa del comportamiento de retención análogo entre ambos sólidos en estudio para fracciones granulometrías semejantes. Por lo expuesto y utilizando asimismo la tipificación de Giles (Giles y col., 1960; Giles y col., 1974a; Giles y col., 1974b) es posible clasificar a las isotermas logradas a través de las experiencias efectuadas en un medio no amortiguado y a pH 4 como del tipo L, subgrupo 2 (L2), aunque difiere entre ellas la horizontalidad respecto al eje de abscisas, siendo menor al usar buffer en los sistemas, condición que indica aun la presencia de sitios favorables en el sustrato para la fijación de los

iones metálicos contenidos en la fase líquida. Las isothermas obtenidas en las prácticas llevadas a cabo a pH 8 tanto con el sólido M4 como M4f corresponden al tipo tipo L, subgrupo 1 (L1), curvas que señalan elevada afinidad del adsorbtivo por el sustrato. La evidencia gráfica que señala la merma de los sitios disponibles del adsorbente para la fijación del adsorbato es el aplanamiento de la isoterma es decir, la formación de un plateau o meseta. Este comportamiento que advierte sobre la saturación de la superficie no se manifiesta en estas condiciones experimentales.

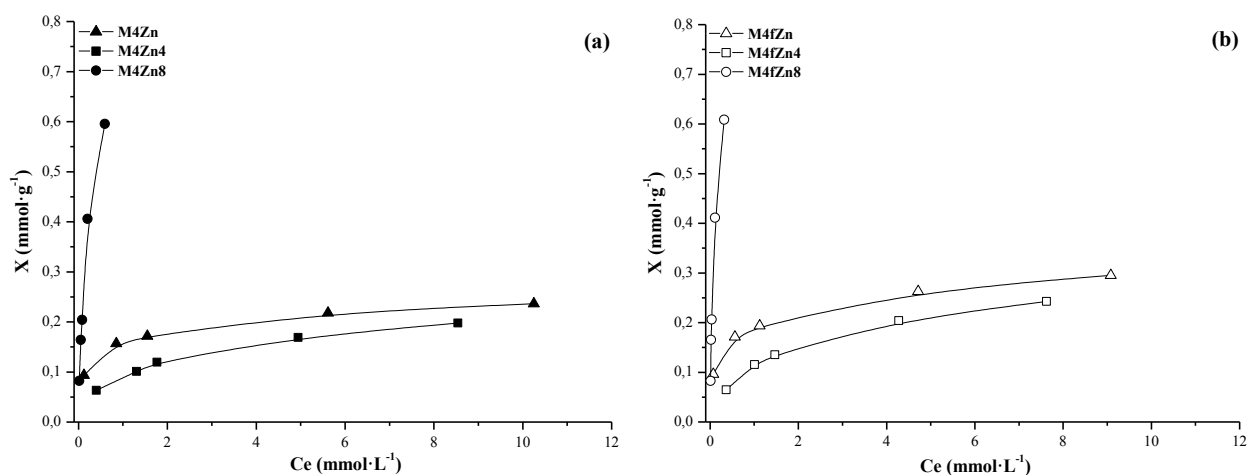


Figura 6.14. Variación de pH, parámetro que incide en términos cuantitativos sobre la capacidad de adsorción. Retención de zinc sobre las distintas fracciones bentoníticas al variar el pH del sistema: (a) M4 – (b) M4f

6.4. Criterios para la elección de uno de los adsorbentes.

En la literatura científica puede apreciarse la diversidad de adsorbentes, tanto naturales como sintéticos, estudiados con la finalidad de evaluar su potencial aplicación en el saneamiento de aguas que contengan tenores anómalos de metales tóxicos (Bailey y col., 1999), los cuales permitan con un bajo costo alcanzar los estándares recomendados por organismos internacionales. Los minerales arcillosos integran el registro de materiales investigados como adsorbente de iones metálicos ya que poseen propiedades naturales favorables para la adsorción y además resultan ser económicos, condiciones que los ubica entre los más propicios para la remediación de aguas contaminadas (Sanchez y col. 1999; Coles y Yong, 2002; Yavuz y col., 2003; Sheta y col., 2003).



La esmectita constituye uno de los argilominerales más utilizados en pruebas de inmovilización de iones metálicos presentes en medio líquido, este grupo de minerales conforma distintas rocas y puede ser el principal constituyente como en el caso de la bentonita o encontrarse en menor medida como en la toba, donde el nivel de alteración determina el contenido. Atendiendo a la conformación mineralógica y a lo expuesto previamente, ambas rocas se emplearon en este trabajo de tesis durante la primera etapa de su desarrollo. Los diagramas de difracción presentados en las Figuras 6.1 y 6.2 acreditaron la presencia de esmectita y a través de un procedimiento de clasificación por sedimentación en medio líquido (Darby, 1996) fue posible cuantificar su valor porcentual, determinándose así que la toba posee aproximadamente 43 % de partículas inferiores de 2 μm mientras que el contenido de esta fracción en la bentonita es de 72 %, método también empleado para obtener las fracciones purificadas (M1f y M4f) que fueron usadas como sustratos en las prácticas de adsorción.

No obstante, la constitución mineralógica no es el único factor que influye en la efectividad del proceso de captación de iones metálicos en solución y esto se encuentra muy bien documentado en distintos trabajos científicos cuya temática se basa en el estudio de este fenómeno usando minerales arcillosos del grupo de la esmectita como material adsorbente, distintos autores concluyen que el pH influye en los resultados alcanzados (Kaya y Ören, 2005; Mishra y Patel, 2009; Zhu y col., 2008).

Considerando lo expresado con anterioridad, los ensayos iniciales consistieron en evaluar la captación de zinc por sólidos naturales compuestos por minerales arcillosos. Las experiencias realizadas fueron útiles para analizar la influencia de tres variables experimentales sobre la efectividad del proceso, purificación, carga superficial del sólido y pH del sistema. Este estudio preliminar permitió identificar el sólido con mayor capacidad de remoción y seleccionarlo para proseguir con el trabajo a fin de examinar la retención de los restantes cationes metálicos (Cd y Pb) así como, otros aspectos del material adsorbente vinculados a su implementación a mayor escala.

En función de los datos derivados del estudio preliminar se encontró que los materiales son adecuados para la adsorción de zinc bajo las condiciones experimentales establecidas,



independientemente de la fracción granulométrica empleada. No obstante, se aprecia un incremento en la retención con el aumento de malla es decir, al disminuir el tamaño de grano del sustrato ya que en esta fracción los argilominerales están presentes en mayor proporción.

Lo expresado precedentemente se evidencia en los tenores de adsorción de las fracciones finas de la toba y bentonita, las cuales retienen 35 % y 20 % más que las respectivas fracciones con impurezas, datos estimados a partir del máximo valor en la monocapa (X_m) determinado por regresión lineal al aplicar la expresión matemática de Langmuir a las isotermas logradas con los sistemas donde el pH no fue amortiguado. En estas experiencias, se registraron valores de pH muy próximos a la neutralidad al utilizar el material bentonítico (6,19 – 6,88) y algo más ácidos cuando la toba conformó la fase sólida del sistema (5,35 – 6,35), rangos donde predomina la especie Zn^{2+} . Al contraponer los tenores de captación entre iguales fracciones granulométricas de los distintos materiales, se aprecia que la bentonita (M4) es 20,5 % más efectiva que la toba (M1). Lo mismo puede observarse entre las fracciones donde predominan las partículas inferiores de 2 μm aunque la superioridad de la muestra M4f sobre la M1f es menos significate y equivalente a 0,6 %.

Evaluando el efecto del pH sobre la adsorción se encontró que en los sistemas donde el pH fue regulado a 4 y 8 la captación del ion metálico se modifica respecto a los ensayos carentes de solución amortiguadora. Se observó que la retención decrece a valores de pH por debajo del alcanzado al prescindir de buffer mientras que, a un rango mayor el proceso resulta más efectivo y la remoción aumenta considerablemente. Efectuando un análisis semejante al del párrafo previo, es posible apreciar que a pH 4 también los valores de adsorción más elevados de zinc se producen al emplearse las fracciones libres de impurezas. El incremento en el sólido M1f respecto al M1 es de 24,6 % en tanto que, este aumento equivale a 20,3 % para la muestra M4f en relación a la M4. Si la confrontación se lleva a cabo entre las mismas fracciones de los diferentes sólidos implicados en este trabajo, se observa que en estas condiciones operativas los mejores resultados también corresponden a la bentonita dado que el aumento porcentual estimado en comparación con el material tobáceo es igual a 18,9 % y 14,3 % para las fracciones totales y purificadas, respectivamente.



La eliminación de zinc a pH 8 se intensifica en forma notable y al igual que las restantes experiencias, las fracciones de toba y bentonita libre de impurezas muestran mayor capacidad de retención que las fracciones totales donde no se practicó la clasificación por sedimentación. En estos ensayos el material M1f retiene 11,4 % más que el sólido M1 y en el caso del adsorbente M4f la remoción es mayor al de la fracción M4 en un porcentaje equivalente a 9,4 %. Los valores porcentuales de retención entre las diferentes fracciones granulométricas del mismo sólido ensayado son menos trascendentes que los observados en las restantes pruebas efectuadas. Al cotejar similares fracciones granulométricas de los distintos materiales adsorbentes, se evidencia que la bentonita sigue siendo el material más efectivo para el proceso debido a que la muestra M4 retiene 6,2 % más que el sustrato M1, la tendencia se conserva en los sustratos purificados donde el material M4f adsorbe 4,1 % más que la fracción M1f.

Además de la capacidad de adsorción, al proyectar la potencial implementación de estos materiales a una escala mayor deben contemplarse otros aspectos tales como, aprovechamiento del recurso y costo de extracción, entre otros.

Todos los ensayos realizados muestran la superior capacidad de captación de la fracción fina del sólido tobáceo (M1f) en relación a la fracción total de bentonita (M4), esto indica que para lograr los mejores resultados de adsorción usando toba como adsorbente será necesario purificarla. Si bien, conseguir una fracción rica en argilominerales es posible por sedimentación en medio líquido, este tratamiento significaría desaprovechar el 57 % del material arrancado, valor porcentual que representa la fracción gruesa (mayor de 2 μm). La concentración de minerales arcillosos en la bentonita, procedimiento tendiente a favorecer el proceso de remoción, generaría por su conformación mineralógica un porcentaje inferior de descarte ya que la fracción menor de 2 μm es mayoritaria y solo contiene 28 % de impurezas.

Para estos como así también para otros materiales, el método de explotación influye en el valor de mercado. Ambas rocas son explotadas en canteras a cielo abierto aunque, la bentonita solo en excepcionales casos se explota por medio de galerías. Sin embargo, la diferencia entre los depósitos de toba y bentonita se encuentra en el grado de consistencia, mayor en los primeros e inferior en los segundos, lo cual implica que para llevar a cabo el desagregado o fragmentado



de los bancos de toba se requiera del uso de explosivos (Caro y Medeot, 2006), agentes innecesarios en los yacimientos de material bentonítico por ser una roca blanda y fácil de arrancar por medio de unidades mecánicas (Medeot, 2008).

Los resultados derivados de las prácticas iniciales, detalladas al comienzo del presente apartado se utilizaron para realizar la elección de uno de los materiales adsorbentes. Además, otros preceptos recientemente expresados elucidan la preferencia de la bentonita sobre el material tobáceo como adsorbente. El trabajo de tesis proseguirá con este sólido arcilloso elegido, empleando ambas fracciones granulométricas para evaluar la captación de Cd y Pb.

6.5. Empleo de la bentonita natural y purificada, M4 y M4f, como adsorbente.

Los datos experimentales anteriores demostraron que el material bentonítico, tanto sin purificar como concentrado en minerales arcillosos (M4 – M4f), es eficiente para la remoción de zinc presente en soluciones monoiónicas de diferente concentración. En los siguientes ítems se presentarán los valores de remoción de plomo y cadmio, iones también contenidos en soluciones monosoluto, a fin de determinar si ambos sustratos son igualmente apropiados para su retención. Cabe mencionar que en las prácticas de adsorción de estos iones se conservaron las condiciones operativas establecidas para los ensayos de remoción de Zn.

6.5.1. Isotermas de adsorción de Cd.

En la Tabla 6.19 puede observarse la identificación de los sustratos, donde el número que antecede al nombre de la muestra advierte un cambio en la concentración del ión metálico en solución. Además, se incluye en la tabla la masa del sólido (**m**) usado en cada experiencia. También se indica el tenor inicial de cadmio (**C_i**) en las soluciones empleadas, concentración que oscila entre 1000 y 100 ppm. Asimismo, se aprecian los valores del ión en la solución al finalizar las prácticas (**C_{AAS}**), lecturas efectuadas por Espectrometría de Absorción Atómica (**AAS**) tras realizar necesarias diluciones para mantenerse dentro del rango de lectura del equipo razón por la cual se logran diferentes factores de dilución (**F_d**),



ambos datos (C_{AAS} y F_d) son utilizados posteriormente para determinar la concentración en el equilibrio (C_e), la cual es calculada a través del producto entre la concentración medida por C_{AAS} y el factor de dilución (F_d). Los valores de adsorción de Cd por el sustrato bentonítico, expresados en ppm, $mg \cdot g^{-1}$ y $mmol \cdot g^{-1}$, se determinaron por diferencia entre la concentración inicial y la concentración en el equilibrio ($C_i - C_e$).

Tabla 6.19. Retención de Cd empleando como adsorbente las fracciones M4 y M4f sin el uso de buffer

| Muestra | Masa de muestra (m) (g) | Concentración Inicial (C_i) (ppm) | Concentración AAS (C_{AAS}) (ppm) | Factor de Dilución (F_d) | Concentración en el equilibrio (C_e) (ppm) | Adsorción ($C_i - C_e$) (ppm) | Adsorción ($mg \cdot g^{-1}$) | Adsorción ($mmol \cdot g^{-1}$) |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1M4Cd | 0,1901 | 1000 | 39,36 | 20 | 787,34 | 212,65 | 13,42 | 0,119 |
| 2M4Cd | 0,1995 | 750 | 27,11 | 20 | 542,25 | 207,74 | 12,49 | 0,111 |
| 3M4Cd | 0,1962 | 500 | 16,59 | 20 | 331,87 | 168,12 | 10,28 | 0,091 |
| 4M4Cd | 0,2012 | 250 | 14,90 | 10 | 148,99 | 101,00 | 6,02 | 0,053 |
| 5M4Cd | 0,2014 | 100 | 6,44 | 10 | 64,40 | 35,59 | 2,12 | 0,018 |
| 1M4fCd | 0,2017 | 1000 | 34,244 | 20 | 684,87 | 315,12 | 18,74 | 0,166 |
| 2M4fCd | 0,2001 | 750 | 22,993 | 20 | 459,85 | 290,14 | 17,40 | 0,154 |
| 3M4fCd | 0,2001 | 500 | 13,457 | 20 | 269,13 | 230,86 | 13,84 | 0,123 |
| 4M4fCd | 0,2015 | 250 | 13,771 | 10 | 137,70 | 112,29 | 6,68 | 0,059 |
| 5M4fCd | 0,1956 | 100 | 6,200 | 10 | 62,00 | 37,99 | 2,33 | 0,020 |

El comportamiento de adsorción de Cd sobre ambas fracciones granulométricas del material bentonítico (M4 y M4f) fue evaluado por medio isothermas, Figura 6.15, empleando los datos experimentales contenidos en la tabla precedente. Estas gráficas permiten relacionar la concentración del ión metálico en el equilibrio (C_e) y la cantidad de metal adsorbido por la muestra (X), valores expresados respectivamente en $mmol \cdot L^{-1}$ y $mmol \cdot g^{-1}$.

Al igual que en el estudio de captación de Zn, realizado preliminarmente, se tomó como base de análisis la clasificación propuesta por Giles (Giles y col., 1960; Giles y col., 1974a; Giles y col., 1974b). Considerando la misma y según la parte inicial de la curva puede percibirse que ambas isothermas son del tipo L, cóncavas respecto al eje de ordenadas, forma que marca un incremento de la remoción al aumentar la concentración. Asimismo, las partes de las curvas más alejadas del origen permiten incluir a las isothermas en los

correspondientes subgrupos, examinándolas se establece que para los ensayos de Cd las curvas pertenecen al subgrupo 2, donde se advierte la formación de un plateau el cual es originado por el agotamiento de los sitios activos adecuados para la inmovilización del cadmio en solución.

A través de la representación gráfica también puede comprobarse que la capacidad de captación de la fracción total del sólido bentonítico (M4), quien conserva las fases mineralógicas no arcillosas, es menor respecto a aquella tratada por sedimentación con el propósito de eliminar y/o reducir estos componentes (M4f), la superioridad de remoción exhibida por este último material se debe a un mayor número de sitios disponibles sobre el sólido adsorbente para la transferencia de iones contenidos en la fase líquida.

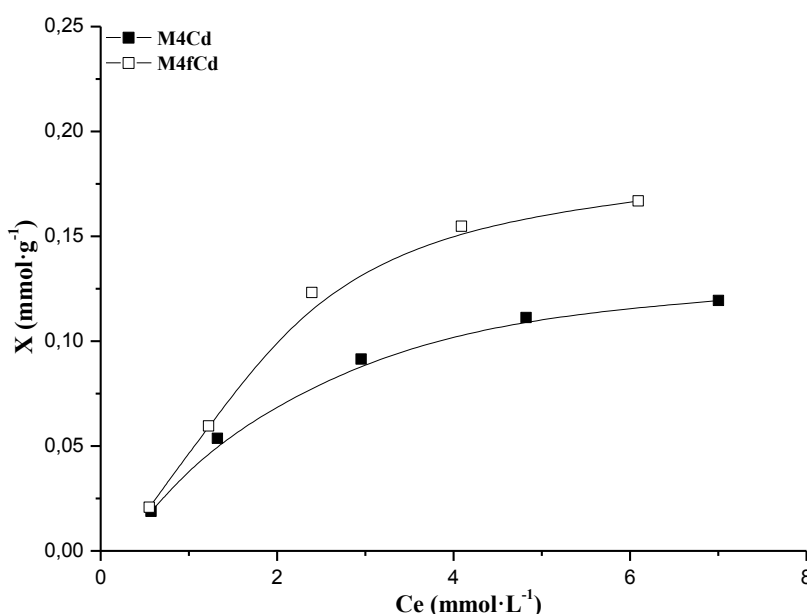


Figura 6.15. Isotermas de adsorción de Cd obtenidas al emplear como sustrato las muestras M4 y M4f, prescindiendo del uso de solución buffer

El fenómeno de adsorción y el máximo valor de adsorción de Cd²⁺ en la monocapa fue evaluado a través de la ecuación de Langmuir, valores calculados a partir de representar gráficamente C_e/X en función de la concentración en el equilibrio (C_e). Estos parámetros, mostrados en la Tabla 6.20, permiten conocer el máximo valor de adsorción en la monocapa (X_m) y la energía de unión adsorbato-adsorbente (b).

Tabla 6.20. Parámetros de Langmuir. Ensayos de adsorción de Cd prescindiendo del empleo de buffer

| Muestras | Xm (mmol·g ⁻¹) | b (L·mmol ⁻¹) | R ² |
|----------|-------------------------------|------------------------------|----------------|
| M4Cd | 0,153 | 0,5162 E+00 | 0,980 |
| M4fCd | 0,216 | 0,5760 E+00 | 0,986 |

La adsorción en ambas fracciones granulométricas del material bentonítico responde satisfactoriamente al modelo matemático empleado, basándose en los coeficientes (R^2) alcanzados. En estas experiencias y bajo las condiciones de ensayo descritas inicialmente se sostiene la tendencia observada al evaluar la retención de zinc con estos sólidos esmectíticos, donde la mayor remoción corresponde al material con menor proporción de impurezas, fracción que retiene 29,1 % más en relación a la fracción sin purificar.

Tomando como base el máximo valor de adsorción en la monocapa (X_m) es posible efectuar una comparación entre los resultados de adsorción de cadmio y los alcanzados en las experiencias de captación de zinc, en iguales términos operativos, lo cual evidencia que ambos sustratos (M4 y M4f) retienen mayor cantidad de zinc. Esta superioridad expresada en forma porcentual equivale a 37,3 % y 29,2 % para la fracción total y concentrada en minerales arcillosos, respectivamente. Igualmente, contraponiendo los valores de (b), término que muestra la energía de unión adsorbato-sustrato, se advierte que los sólidos evaluados tienen más afinidad por el ion zinc y además, en estas experiencias se conserva la tendencia obtenida con el catión inicialmente ensayado es decir, el sustrato purificado es más afín con el cadmio que la fracción con impurezas.

Aunque los resultados incorporados en la Tabla 6.19 se alcanzaron sin adicionar buffer a los sistemas de adsorción, igualmente el pH fue medido haciendo uso de un pHmetro digital, operación realizada al concluir las experiencias es decir, alcanzado el equilibrio y luego de ser extraído el volumen de solución necesario para cuantificar el ión remanente en solución, estos valores al igual que el pH de cada solución con diferente concentración y libre de adsorbente se exponen en la Tabla 6.21.



El cadmio en solución tiene un pH ligeramente ácido y varía de 6,12 a 6,53, acrecentándose a medida que desciende la concentración del ion en solución. Claramente este catión en solución acuosa presenta un comportamiento diferente al zinc, dado que los pHs de las diluciones de cadmio son similares al del agua desionizada utilizada en su preparación. Ambas fracciones bentoníticas en suspensión acuosa presentan reacción alcalina por lo cual el pH aumenta, comportamiento observado con anterioridad y detallado en el ítem 6.2.1 del presente apartado, aunque en este caso la diferencia es menos notoria.

Considerando los datos resultantes de las mediciones y contraponiendo los valores de pH de los sistemas con los de solución de cadmio exenta de adsorbente, se comprueba que en relación a la solución con mayor tenor de cadmio este parámetro se eleva en 0,42 y 0,43 unidades de pH en la fracción total e inferior de 2 μm , respectivamente. Mientras que, respecto a la solución más diluida este aumento es de 0,25 y 0,53 unidades de pH. En todos los casos el mayor incremento ocurre cuando la fracción concentrada en minerales arcillosos constituye la fase sólida del sistema.

Tabla 6.21. Valor de pH inicial de cada solución de Cd y alcanzado por el sistema tras el equilibrio al usar el material bentonítico como adsorbente, en sus distintas fracciones granulométricas

| Concentración Inicial (C_i) (ppm) | pH Inicial | Muestra | pH Final |
|---------------------------------------|------------|---------|----------|
| 1000 | 6,12 | 1M4Cd | 6,54 |
| | | 1M4fCd | 6,55 |
| 750 | 6,23 | 2M4Cd | 6,56 |
| | | 2M4fCd | 6,61 |
| 500 | 6,36 | 3M4Cd | 6,61 |
| | | 3M4fCd | 6,69 |
| 250 | 6,48 | 4M4Cd | 6,67 |
| | | 4M4fCd | 6,84 |
| 100 | 6,53 | 5M4Cd | 6,78 |
| | | 5M4fCd | 7,06 |

6.5.1.1. Efectos del pH en la adsorción de Cd.

Mediante estudios de especiación química en soluciones acuosas (Navarro y col., 2006), Figura 6.16, ha sido demostrado que el ion cadmio se mantiene en su forma Cd^{2+} como especie predominante hasta pH 8, a valores más altos aparece como especie emergente $\text{Cd}(\text{OH})^+$ y cuando el rango es superior a 9 se produce la precipitación como $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (Baes y Mesmer, 1976).

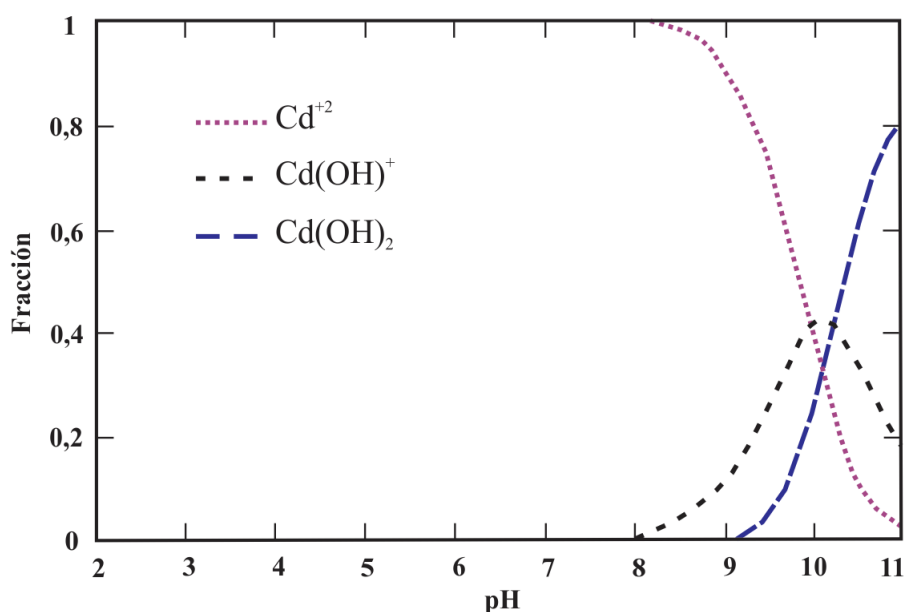


Figura 6.16. Diagrama de distribución de especies del cadmio en función del pH.

El pH natural de los sistemas, Tabla 6.21, alterna entre 6,54 y 7,06 y en este rango la especie imperante es Cd^{2+} , lo cual se percibe claramente en el diagrama de distribución de la Figura 6.16. No obstante, se realizaron prácticas de retención a un pH inferior a fin de evaluar si un descenso en esta variable experimental incrementa la capacidad de adsorción, ensayos también realizados con el propósito de comparar la captación de Cd con los valores de remoción de Zn inicialmente descriptos y conseguidos a través del ajuste a 4 del pH del sistema usando la misma solución amortiguadora, $\text{HCH}_3\text{COO} - \text{NaCH}_3\text{COO}$.

En la Tabla 6.22, se exhiben los valores de adsorción de Cd alcanzados bajo las condiciones experimentales mencionadas en el párrafo previo y empleando como sustrato la bentonita



natural y purificada, diferenciadas por el enriquecimiento en esmectita en la última. Los datos de concentración inicial (C_i) contenidos en la Tabla 6.19 discrepan respecto a los mostrados en la Tabla 6.22, se recuerda que esta diferencia se debe a la dilución producto del agregado de 2 mL de solución buffer al sistema y también el mayor volumen de solución implica modificar la masa del sustrato (m) de 0,2000 a 0,2400 a fin de conservar la relación sólido/líquido de 2 %.

Tabla 6.22. Adsorción de Cd a pH 4 utilizando la fracción total y menor de 2 μm de la muestra M4

| Muestra | Masa de muestra (m) (g) | Concentración Inicial (C_i) (ppm) | Concentración AAS (C_{AAS}) (ppm) | Factor de Dilución (F_d) | Concentración en el equilibrio (C_e) (ppm) | Adsorción ($C_i - C_e$) (ppm) | Adsorción (mg g^{-1}) | Adsorción (mmol g^{-1}) |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| 1M4Cd4 | 0,2399 | 833,33 | 28,36 | 20 | 567,20 | 266,13 | 13,31 | 0,118 |
| 2M4Cd4 | 0,2343 | 625,00 | 17,75 | 20 | 355,00 | 270,00 | 13,82 | 0,123 |
| 3M4Cd4 | 0,2412 | 416,67 | 8,56 | 20 | 171,34 | 245,33 | 12,20 | 0,108 |
| 4M4Cd4 | 0,2355 | 208,33 | 6,22 | 10 | 62,22 | 146,11 | 7,44 | 0,066 |
| 5M4Cd4 | 0,2422 | 83,33 | 1,51 | 10 | 15,13 | 68,20 | 3,37 | 0,030 |
| 1M4fCd4 | 0,2400 | 833,33 | 23,97 | 20 | 479,40 | 353,93 | 17,69 | 0,157 |
| 2M4fCd4 | 0,2419 | 625,00 | 12,92 | 20 | 258,40 | 366,60 | 18,18 | 0,161 |
| 3M4fCd4 | 0,2400 | 416,67 | 7,78 | 20 | 155,78 | 260,89 | 13,04 | 0,116 |
| 4M4fCd4 | 0,2400 | 208,33 | 5,95 | 10 | 59,55 | 148,78 | 7,43 | 0,066 |
| 5M4fCd4 | 0,2411 | 83,33 | 1,72 | 10 | 17,20 | 66,13 | 3,29 | 0,029 |

Utilizando los datos exhibidos en la tabla anterior fue posible trazar las isotermas que se muestran en la Figura 6.17, estas gráficas permiten visualizar el comportamiento de las fracciones bentoníticas ensayadas. Siguiendo la tipificación propuesta por Giles (Giles y col., 1960; Giles y col., 1974a; Giles y col., 1974b), las curvas se clasifican como L, subgrupo 2. La forma indica una elevada afinidad del ión en estudio por el sólido a bajas concentraciones en el equilibrio como así también un decrecimiento de los sitios vacantes sobre la superficie del sustrato a medida que los cationes se depositan sobre la misma. En ambas gráficas se presenta un punto de inflexión a 2,6 mmol L^{-1} aproximadamente, formándose una planicie.

Los resultados de captación de cadmio en las experiencias llevadas a cabo a pH controlado concuerdan con los alcanzados tanto en las prácticas de remoción de zinc a diferentes valores de pH como en las de cadmio sin ajustar esta variable, donde la fracción con más elevada proporción de minerales arcillosos muestra mayor capacidad de retención que el sólido sin tratar es decir, en su estado natural el cual conserva también las fases mineralógicas no arcillosas.

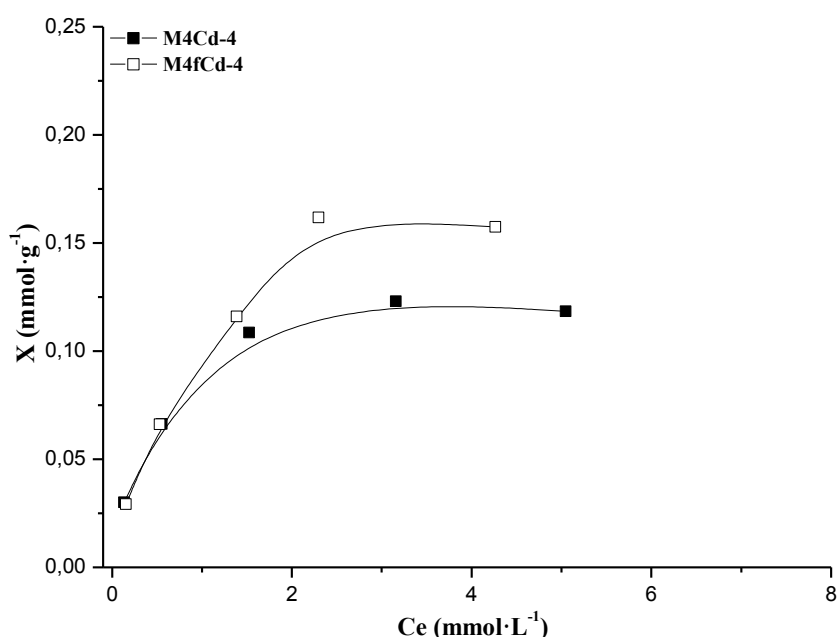


Figura 6.17. Isotermas de adsorción de Cd conseguidas al adicionar solución amortiguadora para regular a 4 el pH del sistema y utilizado como sustrato ambas fracciones granulométricas del material bentonítico.

El modelo matemático de Langmuir fue aplicado para conocer la máxima adsorción en la monocapa (X_m), valor expresado en $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, así como la afinidad adsorbato-adsorbente (b), dato precisado en $\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$, Tabla 6.23. Los coeficientes de correlación lineal (R^2) fueron satisfactorios y las isotermas de adsorción responden al modelo aplicado.

Tabla 6.23. Parámetros de Langmuir – Ensayos de adsorción de Cd a pH 4

| Muestras | X_m ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) | b ($\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$) | R^2 |
|----------|--|--|-------|
| M4Cd-4 | 0,132 | 2,372 E+00 | 0,994 |
| M4fCd-4 | 0,196 | 1,134 E+00 | 0,980 |



Acorde a los resultados expuestos en la tabla anterior, la muestra M4f retiene mayor cantidad de iones cadmio que la fracción total (M4), en términos porcentuales la superioridad equivale a 32,6 %. No obstante, la adición de solución amortiguadora para reducir el pH disminuye los valores de retención en ambas fracciones. El descenso en el sólido M4Cd-4 respecto al M4Cd es decir, en el material empleado en los sistemas sin buffer y con la adición de solución reguladora corresponde a 13,7 % y este decrecimiento es de 9,2 % para la muestra M4fCd-4 en relación a la M4fCd.

Los porcentajes señalados en el párrafo previo demuestran claramente que las condiciones de trabajo planteadas resultan desfavorables para el proceso, probablemente por los sitios del adsorbente que se hacen menos negativos a bajos pH como lo indica el potencial zeta.

La Tabla 6.24, contiene los datos de pH de las practicas realizadas adicionando solución amortiguadora para lograr pH 4, mediciones efectuadas una vez alcanzado el equilibrio, es decir tras 24 horas de contacto entre el sustrato y la solución adsortiva. Valores que homologan que en todos los sistemas esta variable de ensayo permanece constante, percibiéndose una desviación de 0,52 unidades de pH por encima del valor establecido.

Tabla 6.24. Valores de pH en sistemas de adsorción de Cd amortiguados con HCH_3COO^- - NaCH_3COO .
Se muestra el pH de la solución inicial y el obtenido al alcanzar el equilibrio

| Concentración Inicial (C_i) (ppm) | pH Inicial | Muestra | pH Final |
|---------------------------------------|------------|---------|----------|
| 1000 | 6,12 | 1M4Cd4 | 4,52 |
| | | 1M4fCd4 | 4,51 |
| 750 | 6,23 | 2M4Cd4 | 4,46 |
| | | 2M4fCd4 | 4,50 |
| 500 | 6,36 | 3M4Cd4 | 4,41 |
| | | 3M4fCd4 | 4,44 |
| 250 | 6,48 | 4M4Cd4 | 4,34 |
| | | 4M4fCd4 | 4,38 |
| 100 | 6,53 | 5M4Cd4 | 4,26 |
| | | 5M4fCd4 | 4,34 |



La captación de Cd también fue evaluada a un pH superior a 7,06, rango máximo alcanzado por los sistemas exentos de solución amortiguadora. Mediante el uso del buffer preparado con TRIS-HCL fue posible el ajuste a 8, conservando en los ensayos el tenor del ion en solución, la relación sólido/líquido y tiempo de contacto. Estas análogas condiciones de trabajo permitieron comparar el efecto del pH sobre la capacidad de remoción del metal en estudio por el material esmectítico, sólido extractante investigado en esta fase de la tesis. Asimismo, será posible confrontar los valores de adsorción de este catión con los alcanzados para el zinc.

En la Figura 6.16, se muestra la distribución de especies de cadmio en función del pH y puede apreciarse que no se produce la precipitación de cadmio como $\text{Cd}(\text{OH})_2$ a pH 8. Igualmente se llevó a cabo la comprobación empírica al adicionar solución reguladora a la solución de cadmio sin sustrato, ensayo útil para revalidar lo expresado al inicio del párrafo es decir, la ausencia de precipitado bajo estas condiciones.

Los datos concernientes a estos ensayos se encuentran incorporados en la Tabla 6.25, donde se aprecia la masa del material esmectítico (**m**), concentración inicial del metal en solución (**C_i**), tenores del metal en la solución adsorptiva al finalizar el tiempo de contacto determinados por Absorción Atómica (**C_{AAS}**), también la concentración en el equilibrio (**C_e**) y los valores de adsorción (**C_e-C_i**) expresado en ppm, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.

Tabla 6.25. Adsorción de Cd a pH 8 utilizando la fracción total y menor de 2 μm de la muestra M4

| Muestra | Masa de muestra (m) (g) | Concentración Inicial (C _i) (ppm) | Concentración AAS (C _{AAS}) (ppm) | Factor de Dilución (F _d) | Concentración en el equilibrio (C _e) (ppm) | Adsorción (C _i -C _e) (ppm) | Adsorción (mg·g ⁻¹) | Adsorción (mmol·g ⁻¹) |
|---------|-------------------------|---|---|--------------------------------------|--|---|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1M4Cd8 | 0,2398 | 833,33 | 19,36 | 20 | 387,20 | 446,13 | 22,32 | 0,198 |
| 2M4Cd8 | 0,2397 | 625,00 | 11,11 | 20 | 222,20 | 402,80 | 20,16 | 0,179 |
| 3M4Cd8 | 0,2411 | 416,67 | 3,61 | 20 | 72,32 | 344,35 | 17,13 | 0,152 |
| 4M4Cd8 | 0,2399 | 208,33 | 1,17 | 10 | 11,76 | 196,57 | 9,83 | 0,087 |
| 5M4Cd8 | 0,2403 | 83,33 | 0,31 | 10 | 3,13 | 80,20 | 4,00 | 0,035 |
| 1M4fCd8 | 0,2409 | 833,33 | 16,52 | 20 | 330,40 | 502,93 | 25,05 | 0,222 |
| 2M4fCd8 | 0,2355 | 625,00 | 7,95 | 20 | 159,08 | 465,92 | 23,74 | 0,211 |
| 3M4fCd8 | 0,2416 | 416,67 | 2,91 | 20 | 58,26 | 358,41 | 17,80 | 0,158 |
| 4M4fCd8 | 0,2412 | 208,33 | 1,01 | 10 | 10,13 | 198,20 | 9,86 | 0,087 |
| 5M4fCd8 | 0,2398 | 83,33 | 0,20 | 10 | 2,08 | 81,25 | 4,06 | 0,036 |

La captación de cadmio en solución a pH 8 y la capacidad del material bentonítico para retenerlo fue analizada gráficamente por medio de la relación entre el metal adsorbido y el metal en solución, datos exhibidos en la Tabla 6.25, las isothermas resultantes para cada fracción granulométrica del sólido en estudio se muestran en la Figura 6.18.

Estas curvas se clasifican como L, subgrupo 2, según la categorización instituida por Giles (Giles y col., 1960; Giles y col., 1974a; Giles y col., 1974b). Las isothermas muestran una pendiente máxima inicial a bajas concentraciones en el equilibrio disminuyendo luego ligeramente a aproximadamente $0,55 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ y posteriormente en forma considerable a partir de $1,35 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Lo mencionado previamente se explica por los lugares de adsorción existentes en la superficie del extractante, donde a bajas concentraciones de cadmio el material adsorbente dispone de suficientes sitios de adsorción para retener la especie adsorptiva y a niveles superiores el sustrato muestra cierta saturación de las posiciones de adsorción, situación que gráficamente se manifiesta por la presencia del plateau.

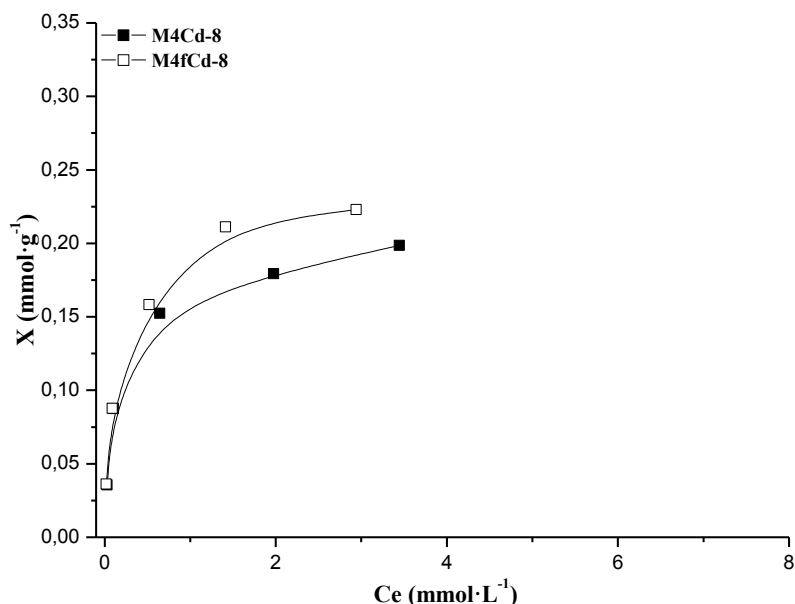


Figura 6.18. Isothermas de adsorción de Cd logradas con los adsorbentes M4 y M4f regulando a 8 el pH del sistema.

Al igual que lo ocurrido en las experiencias precedentes, al utilizarse la fracción concentrada en minerales arcillosos se logra una mayor extracción del catión contenido en fase líquida, esto se evidencia en la figura anterior por la ubicación de la curva.



La ecuación de Langmuir fue utilizada para modelar los datos experimentales obteniéndose así el máximo valor de adsorción (**X**) y la energía de unión sustrato-adsorbato (**b**), datos exhibidos en la Tabla 6.26. Esta ecuación es adecuada para la descripción del proceso si se consideran los coeficientes R^2 resultantes.

Se sostiene la tendencia observada en las prácticas anteriores, donde el sólido bentonítico conformado mayoritariamente por minerales arcillosos esmectita, retiene más cadmio que la fracción sin purificar, la superioridad equivale a 12,3 %. Este valor de pH, levemente alcalino, favorece el proceso de captación del ión metálico en estudio ya que a rangos entre 6,54 y 7,06 (sistemas sin buffer) la retención es menor 12,7 % y 3,8 % en las fracciones M4 y M4f, respectivamente. La disminución en la remoción es aún más notable cuando el medio presenta mayor acidez (pH 4), la capacidad de los sólidos se reduce 35,6 % en la fracción total y 16,2 % en el material donde las impurezas mineralógicas fueron en gran parte separadas a través de un tratamiento de sedimentación en medio líquido, siguiendo la ley de Stokes.

Considerando los resultados empíricamente logrados y descriptos en el ítem 6.5.1 y 6.5.1.1, puede establecerse la siguiente secuencia decreciente de adsorción para el cadmio en función del pH: M4fCd-8 > M4Cd-8 > M4fCd > M4Cd > M4fCd-4 > M4Cd-4, es decir la bentonita purificada y pH altos mejoran la retención del Cd. Cabe aclarar que en la nomenclatura utilizada, el número que prosigue al catión indica el pH de trabajo, omitiéndose valores numéricos en las experiencias libres de solución amortiguadora.

Examinando los valores de (**b**) resultantes en estas experiencias es posible apreciar que la energía de unión adsorbato-adsorbente es mayor en la fracción con un contenido más elevado de partículas inferiores de 2 μm , invirtiéndose el orden exhibido en los ensayos detallados precedentemente para el catión cadmio. Equiparando estos datos empíricos con los obtenidos en las prácticas de adsorción de zinc, para las distintas fracciones granulométricas evaluadas y con igual pH del medio, puede comprobarse que la mayor energía de unión también se logra con el sólido M4f. Sin embargo, el valor de (**b**) es significativamente mayor cuando el zinc es el catión presente en la solución adsorptiva, evidenciando la mayor afinidad del zinc por los sustratos en estudio.

Tabla 6.26. Parámetros de Langmuir – Ensayos de adsorción de Cd a pH 8

| Muestras | Xm (mmol·g ⁻¹) | b (L·mmol ⁻¹) | R ² |
|----------|-------------------------------|------------------------------|----------------|
| M4Cd-8 | 0,205 | 5,633 E+00 | 0,998 |
| M4fCd-8 | 0,234 | 6,224 E+00 | 0,998 |

Conforme a lo detallado previamente en los sistemas de adsorción de zinc a pH 8, ítem 6.2.1.1, la adsorción de cadmio también mejora acentuadamente en un medio con una ligera alcalinidad. No obstante, para iguales fracciones adsorbentes y condiciones de trabajo, el proceso resulta ser más propicio para la retención de zinc.

El disímil comportamiento entre Zn y el Cd radica en las especies de zinc coexistentes en un medio con pH 8, visibles en el diagrama de especiación de la Figura 6.8, donde por encima de 7 la primacía de Zn(OH)⁺ sobre Zn²⁺ favorece la remoción, principio puntualizado al concluir el ítem 6.2.1.1. A lo expuesto además, se suma el hecho de que las superficies de los minerales arcillosos presentan mayor densidad de cargas negativas al aumentar el pH (como se determinó también por potencial zeta), situación beneficiosa para la interacción entre el componente en disolución y el sólido adsorbente. En el caso particular del zinc, los factores citados en conjunto actúan positivamente mejorando la captación del ion metálico.

Contrariamente, el Cd(OH)⁺ aparece como especie emergente a un pH superior a 8, Figura 6.16. Según la Tabla 6.27, solo en la solución adsortiva de más baja concentración (100 ppm) se logra superar en 0,5 y 0,6 unidades de pH el valor establecido para las experiencias, razón que impide atribuir el incremento en la adsorción de cadmio a pH 8 a la modificación de las cargas del catión. Sin embargo, según lo mencionado en el párrafo previo la basicidad de la fase líquida del sistema altera las cargas del sustrato tornándolo más negativo, por consiguiente esta es la razón que explica el aumento en la remoción de cadmio al añadir TRIS-HCl como solución amortiguadora. Asimismo, elucida porque los valores de retención de cadmio en relación a los de zinc disminuyen 35,6 % en el material bentonítico tratado para concentrar la fase esmectítica y 16,2 % en la sustrato que conserva la totalidad de impurezas mineralógicas, discrepancia atribuida solo a la acción de un factor superficial en lugar de dos acciones conjuntas como en el caso del zinc.



En la Tabla 6.27, se aprecian los valores de pH obtenidos a través de las mediciones efectuadas al término del tiempo de contacto entre el sólido y las respectivas diluciones de cadmio, el cual es requerido para alcanzar el equilibrio. Igualmente, en la misma se incorporan los valores iniciales registrados para cada solución sin fase adsorbente. A través de estos datos se verifica que con la adición de buffer (para analizar a pH 8) se consigue un mejor ajuste al utilizar la fracción total de material bentonítico en todos los sistemas y además se observa que tan solo en la dilución menos concentrada es posible exceder en 0,5 y 0,6 unidades de pH al rango determinado para las experiencias. Posiblemente una mejor regulación de esta variable modificaría en forma positiva los valores de retención, dado que la especie $\text{Cd}(\text{OH})^+$ prevalece entre pH 8 y pH 9, una vez superando ese último nivel la remoción no podría atribuirse solo a adsorción debido a la precipitación del ión como $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Tabla 6.27. Valores de pH en sistemas de adsorción de Cd amortiguados con TRIS-HCl.

Se muestra el pH de la solución inicial y el obtenido al alcanzar el equilibrio

| Concentración Inicial (C_i) (ppm) | pH Inicial | Muestra | pH Final |
|---------------------------------------|------------|---------|----------|
| 1000 | 6,12 | 1M4Cd8 | 7,54 |
| | | 1M4fCd8 | 7,46 |
| 750 | 6,23 | 2M4Cd8 | 7,58 |
| | | 2M4fCd8 | 7,55 |
| 500 | 6,36 | 3M4Cd8 | 7,65 |
| | | 3M4fCd8 | 7,63 |
| 250 | 6,48 | 4M4Cd8 | 7,89 |
| | | 4M4fCd8 | 7,61 |
| 100 | 6,53 | 5M4Cd8 | 8,06 |
| | | 5M4fCd8 | 8,05 |

6.5.2. Isotermas de adsorción de Pb.

La Tabla 6.28 muestra los datos referidos a los ensayos de captación de plomo en solución sin el empleo de buffer, integran la misma el sólido empleado en el procedimiento y la cantidad adicionada al sistema (m). Además, se observa la concentración inicial del metal (C_i) que fluctúa entre 1000 y 100 ppm, esto se indica a través del número que precede a la

identificación del adsorbente. También, forman parte de la tabla el ion contenido en el sobrenadante una vez alcanzado el equilibrio (C_{AAS}), este fue medido por Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) con curvas de calibración, procedimiento que requiere realizar diluciones y según las mismas los factores (Fd) obtenidos varían. El producto de ambos valores (C_{AAS} y Fd) hace posible establecer el tenor del ion metálico en el equilibrio (C_e). La diferencia entre la concentración inicial y la concentración en el equilibrio ($C_i - C_e$) permitió cuantificar el Pb retenido por el material esmectítico, cantidad informada en ppm, $mg.g^{-1}$ y $mmol.g^{-1}$.

Tabla 6.28. Retención de Pb utilizando como adsorbente las fracciones M4 y M4f sin el uso de buffer

| Muestra | Masa de muestra (m) (g) | Concentración Inicial (C_i) (ppm) | Concentración AAS (C_{AAS}) (ppm) | Factor de Dilución (Fd) | Concentración en el equilibrio (C_e) (ppm) | Adsorción ($C_i - C_e$) (ppm) | Adsorción ($mg.g^{-1}$) | Adsorción ($mmol.g^{-1}$) |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|--|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 1M4Pb | 0,2014 | 1000 | 9,30 | 20 | 186,07 | 813,92 | 48,49 | 0,234 |
| 2M4Pb | 0,2022 | 750 | 5,11 | 20 | 102,36 | 647,63 | 38,43 | 0,185 |
| 3M4Pb | 0,2010 | 500 | 2,29 | 20 | 45,96 | 454,03 | 27,10 | 0,130 |
| 4M4Pb | 0,2009 | 250 | 2,06 | 10 | 20,68 | 229,31 | 13,69 | 0,066 |
| 5M4Pb | 0,2004 | 100 | 1,13 | 10 | 11,36 | 88,63 | 5,30 | 0,025 |
| 1M4fPb | 0,2005 | 1000 | 6,22 | 20 | 124,55 | 875,44 | 52,39 | 0,252 |
| 2M4fPb | 0,2014 | 750 | 3,38 | 20 | 67,75 | 682,24 | 40,65 | 0,196 |
| 3M4fPb | 0,2009 | 500 | 1,58 | 20 | 31,74 | 468,25 | 27,96 | 0,134 |
| 4M4fPb | 0,2005 | 250 | 1,39 | 10 | 13,91 | 236,08 | 14,13 | 0,068 |
| 5M4fPb | 0,2018 | 100 | 1,05 | 10 | 10,57 | 89,42 | 5,31 | 0,025 |

La Figura 6.19 ilustra el efecto del contenido esmectítico en el material arcilloso sobre la adsorción de Pb, adsorbente contactado con soluciones del metal de concentración variable. Las curvas comparativas muestran el tenor de plomo adsorbido (X) en función de la concentración en el equilibrio (C_e), valores expresados en $mmol.g^{-1}$ y $mmol.L^{-1}$ respectivamente, los cuales forman parte de la tabla previa.

Resulta posible describir el proceso de adsorción a través de las formas de las isothermas, dado que representan la relación entre la especie adsortiva y el sustrato bajo condiciones determinadas, utilizándose para tal descripción la categorización diseñada por Giles (Giles y col., 1960; Giles y col., 1974a; Giles y col., 1974b). Su aplicación ratifica la pertenencia de las isothermas al grupo L, subgrupo 2, forma característica cuando la

afinidad del soluto por el adsorbente es elevada a bajos tenores del metal en el equilibrio y donde la pendiente inicial decrece a medida que aumenta la concentración del metal en solución, dado por la merma de sitios sobre la superficie del sólido adecuados para propiciar la transferencia de los iones desde la fase líquida. La situación anteriormente descrita promueve el aplanamiento de las curvas respecto al eje de abscisas, señalando que el adsorbente ha sido cubierto completamente por el soluto.

Mediante la observación de la figura también es posible advertir que la bentonita es apropiada para la remoción de plomo, independientemente de la fracción granulométrica utilizada en las experiencias evaluativas. No obstante, la mayor proporción de esmectita en el sustrato favorece su adsorción, condición también comprobada con los restantes cationes metálicos estudiados.

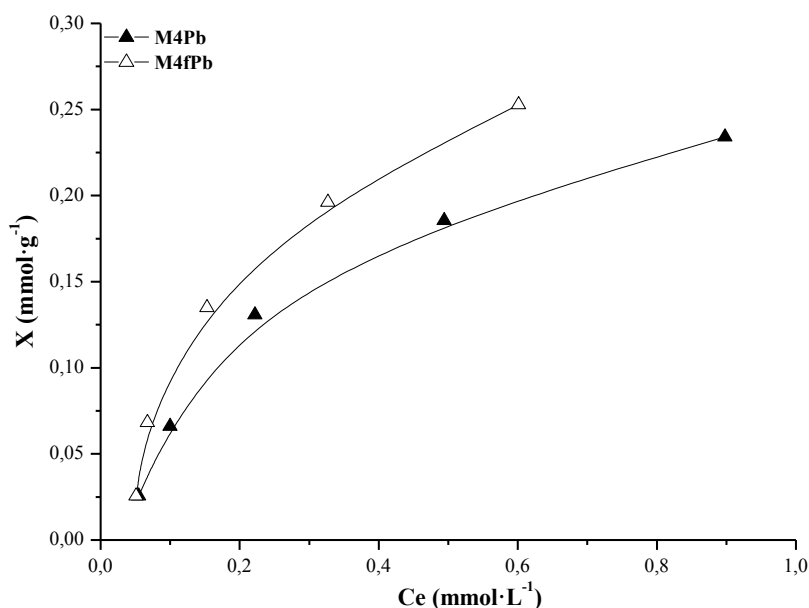


Figura 6.19. Isotermas de adsorción de Pb obtenidas al usar en los ensayos los adsorbentes M4 y M4f.

A fin de describir las isotermas de la Figura 6.19 se aplicó el modelo de Langmuir, expresión válida para obtener parámetros característicos relacionados con la máxima adsorción en la monocapa (X) y la intensidad de la misma (b). Esta ecuación permitió representar satisfactoriamente las isotermas de adsorción de Pb, lo cual se confirma a través de los altos coeficientes de correlación (R^2). En la Tabla 6.29, se detallan los parámetros característicos del modelo estimados en cada caso.



Tabla 6.29. Parámetros de Langmuir. Ensayos de adsorción de Pb prescindiendo del empleo de buffer

| Muestras | Xm (mmol·g ⁻¹) | b (L·mmol ⁻¹) | R ² |
|----------|-------------------------------|------------------------------|----------------|
| M4Pb | 0,318 | 3,028 E+00 | 0,986 |
| M4fPb | 0,363 | 3,765 E+00 | 0,990 |

Los valores de Xm indican diferencias en la máxima capacidad de adsorción de plomo entre las distintas fracciones de bentonita. El sustrato con mayor contenido de esmectita (M4f) retiene 12,4 % más que el material sin purificar (M4), circunstancia asociada a la disponibilidad de sitios de adsorción. El tratamiento por sedimentación en medio líquido es apropiado para eliminar impurezas mineralógicas y este procedimiento no fue practicado en la fracción M4, por lo cual contiene 28 % de minerales no-arcillosos es decir, sin capacidad de captar el metal en solución. En las experiencias de adsorción se utilizaron en los sistemas similares cantidades de adsorbente (**m**), 0,2000 g ± 0,0018 g, sin embargo esta masa en la muestra M4f corresponde mayoritariamente a esmectita mientras que en el material M4 el porcentaje de partículas inferiores de 2 µm equivale a 72 %, esto explica la supremacía de sitios de adsorción que favorecen la captura del ion metálico en la fracción purificada.

La retención de plomo se incrementa al reducir en el sustrato el contenido de minerales no-arcillosos y que forman parte de las impurezas mineralógicas propias de estos materiales de origen volcánico. Este comportamiento también fue observado en anteriores experiencias de remoción donde se emplearon soluciones de zinc y cadmio, prácticas detalladas en ítems previos. Los valores de captación muestran la superioridad del sólido M4f respecto al M4 y aunque los porcentajes varíen dependiendo las condiciones operativas y del metal estudiado la tendencia se conserva. Igualmente, la intensidad de la adsorción (**b**) no se modifica en relación a los ensayos precedentes, debido a que al compararse este parámetro entre la fracción fina y la fracción total del adsorbente bentonítico, resulta ser la primera quien exhibe mayor afinidad por el adsorbente.

Las isotermas de adsorción representadas en la Figura 6.19 se trazaron utilizando los datos experimentales alcanzados sin emplear en los sistemas con solución reguladora. En la Tabla 6.30 se exhibe el pH de la solución madre de plomo y de las respectivas diluciones,



apreciándose valores inferiores en relación al agua desionizada usada como solvente además, se advierte que al incrementarse la concentración de plomo la solución se torna más ácida.

Las fracciones bentoníticas en suspensión acuosa presenta reacción alcalina considerando el aumento del pH respecto a la solución inicial, incluso cuando el sistema está conformado por la solución más diluida el rango supera la neutralidad en 0,69 unidades de pH. El acrecentamiento máximo registrado en relación a la solución exenta de sustrato fue de 2,56 unidades de pH. En todas las experiencias se registraron niveles superiores cuando la fracción concentrada en minerales arcillosos integra la fase sólida del sistema. El plomo y el zinc en solución muestran un análogo comportamiento, diferenciándose del cadmio el cual presenta una acidez marcadamente menor.

Tabla 6.30. Valor de pH inicial de cada solución de Pb y alcanzado por el sistema tras el equilibrio al usar el material bentonítico como adsorbente, en sus distintas fracciones granulométricas

| Concentración Inicial (C_i) (ppm) | pH Inicial | Muestra | pH Final |
|---------------------------------------|------------|---------|----------|
| 1000 | 4,56 | 1M4Pb | 5,47 |
| | | 1M4fPb | 5,64 |
| 750 | 4,67 | 2M4Pb | 5,64 |
| | | 2M4fPb | 5,89 |
| 500 | 4,91 | 3M4Pb | 6,15 |
| | | 3M4fPb | 6,30 |
| 250 | 4,89 | 4M4Pb | 6,82 |
| | | 4M4fPb | 6,89 |
| 100 | 5,13 | 5M4Pb | 7,65 |
| | | 5M4fPb | 7,69 |

6.5.2.1. Efectos del pH en la adsorción de Pb.

El pH controla la química acuosa del plomo (Navarro y col., 2006) y a través de estudios de especiación, Figura 6.20, se comprueba que la forma Pb^{2+} permanece como especie mayoritaria hasta pH 6, superado este valor surge como especie emergente $Pb(OH)^+$ y ascendiendo el nivel a 8 el metal precipita como $Pb(OH)_2$ (Baes y Mesmer, 1976).

La Tabla 6.30 denota que el pH natural alcanzado por la suspensión alterna entre 5,47 y 7,89, rangos donde coexisten las formas $Pb^{2+}/Pb(OH)^+$ y que se encuentran por debajo del necesario para que se produzca la precipitación. Por lo expuesto y a fin de determinar si una disminución en el pH favorece la interacción entre este componente en disolución y la superficie sólida, se llevaron a cabo prácticas de retención a un nivel inferior usando una solución buffer conformada por $HCH_3COO - NaCH_3COO$ para regularlo a 4, dado que según se observa en la figura en este rango se asegura la supremacía de Pb^{2+} . Además, las experiencias de adsorción de Zn y Cd, detalladas en ítems previos, se realizaron bajo las mismas condiciones operativas por esta razón podrán contrastarse también con estos resultados empíricos es decir, cuando el Pb es el metal que conforma la solución adsortiva.

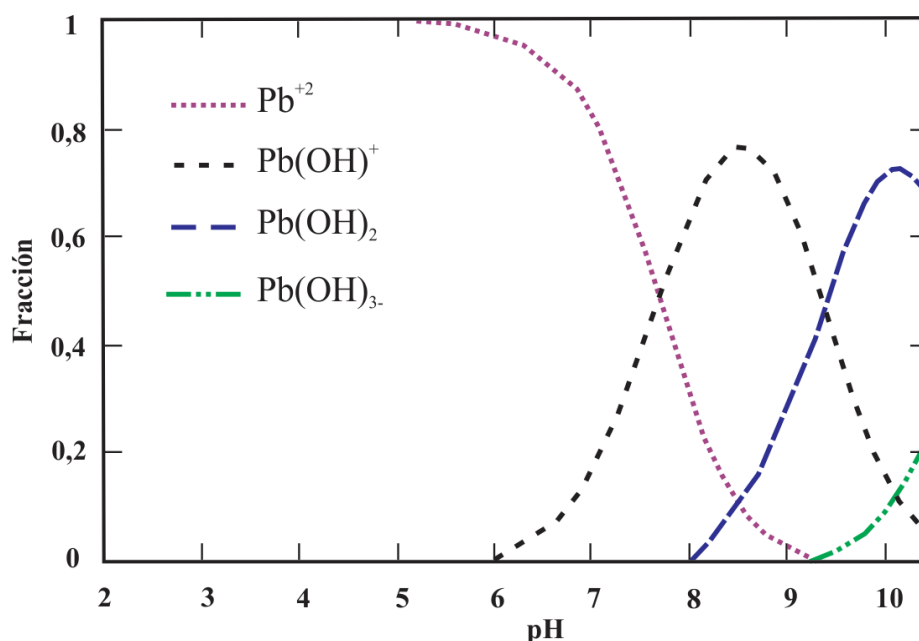


Figura 6.20. Diagrama de distribución de especies del plomo en función del pH.

Los resultados derivados de las experiencias efectuadas bajo las condiciones especificadas previamente, proyectadas con la finalidad de conocer el comportamiento de ambas fracciones del sólido bentonítico respecto a la adsorción de Pb a pH controlado, se muestran en la Tabla 6.31.



Tabla 6.31. Adsorción de Pb a pH 4 utilizando la fracción total y menor de 2 μm de la muestra M4

| Muestra | Masa de muestra (m) (g) | Concentración Inicial (C_i) (ppm) | Concentración AAS (C_{AAS}) (ppm) | Factor de Dilución (F_d) | Concentración en el equilibrio (C_e) (ppm) | Adsorción ($C_i - C_e$) (ppm) | Adsorción ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | Adsorción ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--|---------------------------------|---|---|
| 1M4Pb4 | 0,2402 | 833,33 | 18,11 | 20 | 362,27 | 471,05 | 23,53 | 0,113 |
| 2M4Pb4 | 0,2400 | 625,00 | 11,63 | 20 | 232,78 | 392,21 | 19,61 | 0,094 |
| 3M4Pb4 | 0,2002 | 416,67 | 7,29 | 20 | 145,94 | 270,72 | 16,22 | 0,078 |
| 4M4Pb4 | 0,2406 | 208,33 | 5,10 | 10 | 51,00 | 157,32 | 7,84 | 0,037 |
| 5M4Pb4 | 0,2411 | 83,33 | 2,20 | 10 | 22,06 | 61,26 | 3,04 | 0,014 |
| 1M4fPb4 | 0,2406 | 833,33 | 14,06 | 20 | 281,37 | 551,96 | 27,52 | 0,132 |
| 2M4fPb4 | 0,2404 | 625,00 | 7,56 | 20 | 151,22 | 473,77 | 23,64 | 0,114 |
| 3M4fPb4 | 0,2403 | 416,67 | 3,80 | 20 | 75,99 | 340,68 | 17,01 | 0,082 |
| 4M4fPb4 | 0,2407 | 208,33 | 3,59 | 10 | 35,98 | 172,34 | 8,59 | 0,041 |
| 5M4fPb4 | 0,2405 | 83,33 | 1,61 | 10 | 16,18 | 67,14 | 3,35 | 0,016 |

Los valores empíricos contenidos en la tabla previa fueron empleados para graficar las isothermas de la Figura 6.21, las mismas muestran el comportamiento de los sustratos esmectíticos estudiados. Utilizando la sistematización de isothermas de adsorción (Giles y col., 1960; Giles y col., 1974a; Giles y col., 1974b), se advierte que las curvas de Pb a pH regulado para ambas fracciones se tipifican como L, subgrupo 2, lo cual denota una afinidad alta entre el plomo y la superficie del material esmectítico cuando las concentraciones en el equilibrio son bajas y también señala la disminución de zonas superficiales disponibles por la ocupación gradual del adsorbato.

Para ambas muestras, bentonita natural y purificada, el cambio de pendiente y el aplanamiento de la curvas se produce aproximadamente a $0,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, la presencia de esta planicie en el tramo final es una característica atribuible al recubrimiento de la superficie adsorbente y la consecuente reducción de los sitios favorables para la retención del ion metálico.

Los datos experimentales logrados al evaluar la adsorción de Zn y Cd a pH regulado e inferior al alcanzado prescindiendo de solución amortiguadora permitieron verificar que la captación del metal decrece lo cual se debe a una modificación de las cargas superficiales del sustrato, al evaluar el comportamiento del Pb se observa el mismo efecto negativo a bajos niveles de pH constándose así la tendencia y además se verifica que la mayor retención corresponde a la fracción fina del material esmectítico.

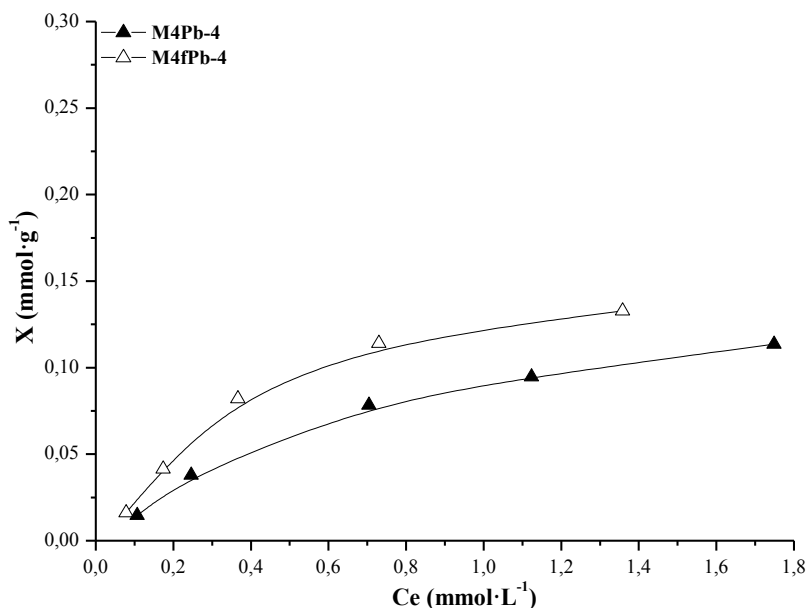


Figura 6.21. Isotermas de adsorción de Pb logradas ajustando a 4 el pH del sistema y empleando como sólido adsorbente ambas fracciones granulométricas del material bentonítico.

El modelo de Langmuir fue apropiado para obtener parámetros vinculados al fenómeno de adsorción de Pb sobre esmectita a pH normalizado y para los tenores del metal en solución establecidos, aseveración homologada por los coeficientes R^2 obtenidos. Los valores vinculados a la retención en la monocapa (X) como la intensidad de la adsorción (b), se muestran en la Tabla 6.32.

Tabla 6.32. Parámetros de Langmuir – Ensayos de adsorción de Pb a pH 4

| Muestras | X_m (mmol·g ⁻¹) | b (L·mmol ⁻¹) | R^2 |
|----------|----------------------------------|--------------------------------|-------|
| M4Pb-4 | 0,164 | 1,263 E+00 | 0,986 |
| M4fPb-4 | 0,172 | 2,590 E+00 | 0,994 |

Los datos de X_m difieren entre las fracciones granulométricas, apreciándose que la mayor retención corresponde al material concentrado en minerales arcillosos (M4f), la cual supera en 4,6 % a la remoción del material con impurezas (M4), esta diferencia es comprensible si se considera la superficie favorable para ser ocupada por el adsorbato, incrementada en la fracción fina al modificar la fase sólida a través del tratamiento de sedimentación en medio líquido, método propicio para reducir los componentes mineralógicos inertes.



El comportamiento diferencial entre ambas muestras (bentonita y la misma purificada), apreciada en todas las experiencias anteriormente descriptas, igualmente se manifiesta en estas prácticas revalidando la tendencia. Asimismo, el uso de solución reguladora actúa perniciosamente en el proceso de transferencia reduciendo la interacción entre los componentes del sistema. Considerando los valores de X_m registrados y estableciendo una comparación entre los resultados logrados con los sólidos M4Pb-4 y M4Pb, se denota una disminución equivalente a 48,4 %. Si un análisis semejante se efectúa con los sustratos M4fPb-4 y M4fPb puede advertirse que el decrecimiento es de 52,6 %.

En estas condiciones de trabajo se ve afectada tanto la retención como la energía de unión adsorbato-adsorbente, la cual también disminuye en relación a las experiencias donde se omitió el uso de buffer. Verificando los datos relacionados al parámetro b , determinado por medio de la expresión matemática de Langmuir, puede ratificarse que lo mencionado al inicio del párrafo. Cabe señalar que en los ensayos llevados a cabo a pH regulado la mayor afinidad corresponde a la fracción fina, se revalida así la tendencia comprobada en las prácticas de adsorción de Pb donde la solución amortiguadora no fue incluida.

En la Tabla 6.33, se exhiben los valores de pH medidos luego de que los sistemas de adsorción de Pb a los cuales se le adicionó solución buffer alcanzaran el equilibrio. Los datos demuestran que la solución reguladora resulta eficaz, excediendo solo 0,31 unidades de pH al valor programado para las prácticas.

Tabla 6.33. Valores de pH en sistemas de adsorción de Pb amortiguados con $\text{HCH}_3\text{COO}-\text{NaCH}_3\text{COO}$. Se muestra el pH de la solución inicial y el obtenido al alcanzar el equilibrio

| Concentración Inicial (C_i) (ppm) | pH Inicial | Muestra | pH Final |
|---------------------------------------|------------|---------|----------|
| 1000 | 4,56 | 1M4Pb4 | 4,17 |
| | | 1M4fPb4 | 4,25 |
| 750 | 4,67 | 2M4Pb4 | 4,21 |
| | | 2M4fPb4 | 4,23 |
| 500 | 4,91 | 3M4Pb4 | 4,28 |
| | | 3M4fPb4 | 4,27 |
| 250 | 4,89 | 4M4Pb4 | 4,27 |
| | | 4M4fPb4 | 4,29 |
| 100 | 5,13 | 5M4Pb4 | 4,30 |
| | | 5M4fPb4 | 4,31 |

La información concerniente a las prácticas de remoción de Pb a pH 8 puede observarse en la Tabla 6.34, datos útiles para apreciar el comportamiento de los sustratos arcillosos en relación a la adsorción de este ion metálico en niveles de pH superiores a los registrados en los sistemas exentos de solución reguladora.

Tabla 6.34. Adsorción de Pb a pH 8 utilizando la fracción total y menor de 2 μm de la muestra M4

| Muestra | Masa de muestra (m) (g) | Concentración Inicial (C_i) (ppm) | Concentración AAS (C_{AAS}) (ppm) | Factor de Dilución (F_d) | Concentración en el equilibrio (C_e) (ppm) | Adsorción ($C_i - C_e$) (ppm) | Adsorción ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | Adsorción ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--|---------------------------------|---|---|
| 1M4Pb8 | 0.2403 | 833,33 | 0,96 | 20 | 19,28 | 814,04 | 40,65 | 0,196 |
| 2M4Pb8 | 0.2402 | 625,00 | 0,52 | 20 | 10,56 | 614,43 | 30,69 | 0,148 |
| 3M4Pb8 | 0.2406 | 416,67 | 0,29 | 20 | 5,79 | 410,87 | 20,49 | 0,098 |
| 4M4Pb8 | 0.2404 | 208,33 | 0,37 | 10 | 3,72 | 204,60 | 10,21 | 0,049 |
| 5M4Pb8 | 0.2406 | 83,33 | 0,35 | 10 | 3,51 | 79,81 | 3,98 | 0,019 |
| 1M4fPb8 | 0.2402 | 833,33 | 0,64 | 20 | 12,84 | 820,49 | 40,99 | 0,197 |
| 2M4fPb8 | 0.2400 | 625,00 | 0,39 | 20 | 7,86 | 617,13 | 30,85 | 0,148 |
| 3M4fPb8 | 0.2408 | 416,67 | 0,21 | 20 | 4,28 | 412,38 | 20,55 | 0,099 |
| 4M4fPb8 | 0.2401 | 208,33 | 0,35 | 10 | 3,51 | 204,81 | 10,23 | 0,049 |
| 5M4fPb8 | 0.2400 | 83,33 | 0,33 | 10 | 3,31 | 80,01 | 4,00 | 0,019 |

En la Figura 6.22 se muestran las isotermas de adsorción logradas al emplear los valores empíricos que conforman la Tabla 6.34. Estas gráficas resultan de relacionar la cantidad de iones adsorbidos (X) y la que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio (C_e), datos presentados en $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ y $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente

Se utilizó el sistema de clasificación basado en el estilo de isoterma (Giles y col., 1960; Giles y col., 1974a; Giles y col., 1974b) para describir la transferencia del metal en disolución acuosa sobre la superficie de los sustratos ensayados. Según tal tipificación, puede verificarse que la forma de las isotermas las circunscribe en el grupo L, subgrupo 1, representación distintiva de los sistemas de adsorción donde el sólido adsorbente tiene una marcada afinidad con el componente metálico en solución. Esta característica aminora con el aumento de la concentración de la especie adsorptiva en fase líquida, gráficamente es apreciable por el cambio en la pendiente de las curvas hasta definir una meseta cuando el sustrato carece de sitios favorables para el proceso. Sin embargo, el aplanamiento de la

isoterma respecto al eje de abscisa no se manifiesta totalmente en las isotermas ilustradas en la Figura 6.22, lo cual indica que a pH controlado y ligeramente alcalino ambas muestras, bentonita natural y purificada poseen sitios de adsorción disponibles, condición propiciada por el cambio en las cargas superficiales del material adsorbente, el cual se torna más negativo al aumentar el pH del medio y que permite que un número mayor de iones de carga opuesta puedan depositarse sobre el sólido.

Si se comparan las isotermas representadas, también es posible advertir que al usar en los sistemas el material purificado (M4f) la adsorción aumenta es decir, el tratamiento de sedimentación destinado a concentrar minerales arcillosos resulta beneficioso y durante el contacto la migración de la especie iónica en estudio a la interfase sólido/líquido es mayor que en el sustrato con un contenido más importante de minerales inertes (M4), lo cual asimismo se explica por lo detallado en el párrafo previo. Este comportamiento fue igualmente observado con los restantes iones metálicos evaluados bajo idénticas condiciones operativas como así también, en las experiencias realizadas sin emplear solución amortiguadora y donde su uso permitió ajustar esta variable de trabajo a niveles inferiores a los naturalmente alcanzados por los sistemas.

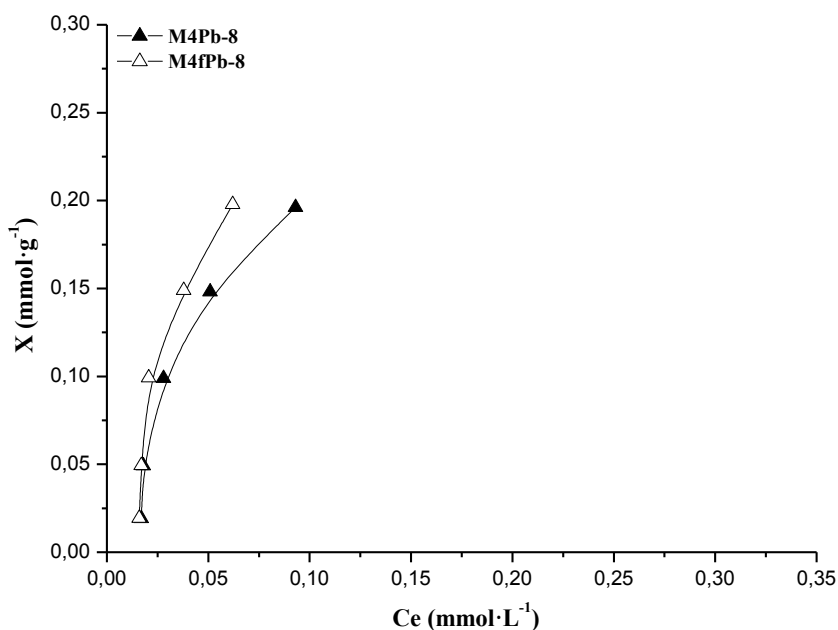


Figura 6.22. Isotermas de adsorción de Pb logradas con los adsorbentes M4 y M4f regulando a 8 el pH del sistema.



Las isothermas de la figura anterior fueron linealizadas a través de la expresión matemática formulada por Langmuir. En la Tabla 6.35, se exhiben los parámetros del modelo los cuales hacen posible conocer la máxima adsorción en la monocapa (X_m) y la intensidad de la adsorción (b), datos expresados respectivamente en mmol.g^{-1} y L.mmol^{-1} . Los coeficientes de correlación obtenidos (R^2) son elevados, razón por la cual se concluye que el modelo aplicado resulta satisfactorio para conocer los términos cuantitativos concernientes al proceso.

Mediante el valor de X_m , se percibe un comportamiento diferente en la adsorción de Pb entre las distintas fracciones granulométricas de los materiales examinados. Los datos permiten comprobar que la fracción menor de 2 μm presenta mayor capacidad de captación en comparación con la fracción sin purificar, asociándose la mejor interacción a la conformación mineralógica. Lo mencionado, fue corroborado en las prácticas ya detalladas aunque los valores porcentuales de incremento discrepan dependiendo del catión metálico en disolución como así también del pH del sistema. En estas condiciones de trabajo donde el pH fue ajustado a 8, se verifica que el aumento en la retención de material M4f respecto al M4 equivale a 14,6 %. Además, este rango de pH mejora el proceso en relación a niveles inferiores ya que a valores entre 5,47 y 7,69 (sistemas exentos de buffer) la retención disminuye 5,9 % y 8,3 % en los sólidos M4 y M4f, respectivamente. Cuando el sistema tiene una acidez mayor (pH 4) la adsorción decrece aún más, 51,4 % en la fracción total y 56,5 % en el sustrato purificado.

La adsorción elevada de Pb al usar TRIS-HCl en el sistema puede explicarse por la combinación de dos factores, la mayor densidad de cargas negativas en la superficie del material al aumentar el pH y a la química acuosa de la especie adsorptiva, contralada asimismo por esta variable operativa. En la Figura 6.20, se observa que a pH 8 el plomo se encuentra en las formas Pb^{2+} y $\text{Pb}(\text{OH})^+$, ambas solubles y con distinta carga neta. Los cationes Pb^{2+} migran con mayor facilidad del seno del líquido hacia la superficie del adsorbente no obstante, si esta especie resulta insuficiente para contrarrestar las cargas opuestas del sólido también el $\text{Pb}(\text{OH})^+$ cumplirá esta función, siendo necesario un mayor



número para lograr neutralizar el sustrato, lo que implica el aumento de plomo transferido. Se desestima que la eliminación del plomo acontezca por precipitación debido a que en los ensayos preliminares realizados, donde se adicionó buffer a las soluciones de diferente concentración sin adsorbente, no se observó la formación de $Pb(OH)_2$.

Basándose en los datos experimentales alcanzados y detallados en los ítems 6.5.2 y 6.5.2.1, es posible determinar la siguiente secuencia decreciente de captación de plomo al variar tanto el pH como el tamaño de partícula de la fase sólida del sistema, $M4fPb-8 > M4Pb-8 > M4fPb > M4Pb > M4fPb-4 > M4Pb-4$, es decir una mayor retención de plomo se observa cuando la bentonita es purificada y cuando el pH es mayor.

El parámetro (**b**), indicativo de la energía de unión sustrato-adsorbato, obtenido en estos ensayos muestra que la mayor intensidad corresponde a la fracción inferior de 2 μm , igual tendencia se aprecia a pHs inferiores cuando el plomo conforma la solución adsorbtiva. No obstante, confrontando este valor entre iguales fracciones adsorbentes pero a distintos pHs se observa que los valores más elevados se logran con la fracción concentrada en minerales arcillosos y cuando esta variable no es regulada ($M4fPb$).

El parámetro (**b**), indicativo de la energía de unión sustrato-adsorbato, obtenido en estos ensayos muestra que la mayor intensidad corresponde a la fracción inferior de 2 μm , igual tendencia se aprecia a pHs inferiores cuando el plomo conforma la solución adsorbtiva. No obstante, confrontando este valor entre iguales fracciones adsorbentes pero a distintos pHs se observa que los valores más elevados se logran con la fracción concentrada en minerales arcillosos y cuando esta variable no es regulada ($M4fPb$).

Tabla 6.35. Parámetros de Langmuir – Ensayos de adsorción de Pb a pH 8.

| Muestras | X_m (mmol·g ⁻¹) | b (L·mmol ⁻¹) | R^2 |
|----------|----------------------------------|-------------------------------------|-------|
| M4Pb-8 | 0,338 | 15,030 E+00 | 0,994 |
| M4fPb-8 | 0,396 | 16,100 E+00 | 0,996 |



La Tabla 6.36 contiene los valores de pH medidos al finalizar el tiempo de contacto entre el material esmectítico y las soluciones adsorptivas de plomo es decir, luego de alcanzado el equilibrio y también los niveles de cada dilución de plomo antes de emplearse en los ensayos de remoción. Los datos muestran el ajuste logrado a través de la adición de solución amortiguadora, acreditando que la mejor regulación se consigue en todos los sistemas al utilizar el sólido con impurezas mineralógicas (M4). También es posible verificar que solo en la solución con menor tenor de plomo se excede el rango establecido en 0,10 unidades de pH mientras que, las restantes diluciones se encuentran por debajo del nivel programado para las experiencias pero son más elevados que en las prácticas sin buffer.

Tabla 6.36. Valores de pH en sistemas de adsorción de Pb amortiguados con TRIS-HCl.
Se muestra el pH de la solución inicial y el obtenido al alcanzar el equilibrio

| Concentración Inicial (C _i) (ppm) | pH Inicial | Muestra | pH Final |
|---|------------|---------|----------|
| 1000 | 4,56 | 1M4Pb8 | 7,78 |
| | | 1M4fPb8 | 7,82 |
| 750 | 4,67 | 2M4Pb8 | 7,83 |
| | | 2M4fPb8 | 7,88 |
| 500 | 4,91 | 3M4Pb8 | 7,92 |
| | | 3M4fPb8 | 7,95 |
| 250 | 4,89 | 4M4Pb8 | 7,96 |
| | | 4M4fPb8 | 8,00 |
| 100 | 5,13 | 5M4Pb8 | 7,98 |
| | | 5M4fPb8 | 8,10 |

6.6. Sinopsis y discusiones del ítem 6.5.

En los ítems 6.2.1, 6.5.1, 6.5.2 y los correspondientes subítems, se mostraron y describieron los resultados experimentales relacionados al proceso a través del cual iones metálicos (Zn, Cd y Pb) disueltos en un medio líquido se adhieren a una fase sólida (minerales arcillosos). La adsorción se llevó a cabo modificando las proporciones de los componentes mineralógicos del material bentonítico seleccionado como adsorbente y también el pH del sistema, dos de los factores que fueron evaluados para determinar las condiciones óptimas del proceso en



particular, estas variables operativas afectan la interacción sólido-soluto y por ende aumentan o inhiben la transferencia de la especie adsorptiva (Zhu y col., 2008; Echevarría y col., 2005).

El modelo teórico de Langmuir fue utilizado para describir los datos experimentales en el equilibrio. En la Tabla 6.37 se exponen los parámetros X_m y b de cada una de las experiencias como así también los coeficientes de correlación lineal R^2 , reparando en este último valor es posible afirmar que la expresión matemática fue satisfactoria para evaluar el proceso. Asimismo, el modelo permite ratificar que los metales retenidos forman una monocapa sobre la superficie del material esmectítico con intensidades de adherencia (b) diferentes.

Tabla 6.37. Parámetros de Langmuir, datos procedentes del análisis de adsorción de los distintos iones en disolución sin la adición de solución reguladora y usando buffer para regular a 4 y 8 el pH del sistema

| pH | Parámetros | Muestras | | | | | |
|---------|-------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | | M4 | | | M4f | | |
| | | Zn | Cd | Pb | Zn | Cd | Pb |
| Natural | X_m (mmol·g ⁻¹) | 0,244 | 0,179 | 0,318 | 0,305 | 0,225 | 0,363 |
| | b (L·mmol ⁻¹) | 2,166 E+00 | 0,319 E+00 | 3,028 E+00 | 2,202 E+00 | 0,256 E+00 | 3,765 E+00 |
| | R^2 | 0,998 | 0,978 | 0,986 | 0,996 | 0,974 | 0,990 |
| 4 | X_m (mmol·g ⁻¹) | 0,227 | 0,132 | 0,164 | 0,285 | 0,196 | 0,172 |
| | b (L·mmol ⁻¹) | 0,697 E+00 | 2,372 E+00 | 1,263 E+00 | 0,677 E+00 | 1,134 E+00 | 2,590 E+00 |
| | R^2 | 0,994 | 0,994 | 0,986 | 0,996 | 0,980 | 0,994 |
| 8 | X_m (mmol·g ⁻¹) | 0,781 | 0,205 | 0,338 | 0,862 | 0,234 | 0,396 |
| | b (L·mmol ⁻¹) | 4,776 E+00 | 5,633 E+00 | 15,03 E+00 | 9,586 E+00 | 6,224 E+00 | 16,10 E+00 |
| | R^2 | 0,980 | 0,998 | 0,994 | 0,998 | 0,998 | 0,996 |

Efectuando un análisis longitudinal de la tabla anterior, lo que implica comparar los datos de retención para los distintos iones metálicos bajo las mismas condiciones de ensayo es decir, igual concentración del metal en solución, relación sólido/líquido y pH de la suspensión, es posible observar que el recubrimiento máximo (X_m), en el caso de las pruebas sin solución amortiguadora (pero con pH en el rango de 5,5–6,5) sigue la secuencia decreciente $M4fPb > M4Pb > M4fZn > M4Zn > M4fCd > M4Cd$. Esto indica que el plomo es retenido más fácilmente que el zinc y cadmio por la bentonita natural y purificada, con mayor valor cuando se utiliza este último sólido.



Cuando el pH es regulado a 4 (mediante la adición del buffer), la secuencia anterior se modifica y resulta $M4fZn-4 > M4Zn-4 > M4fCd-4 > M4fPb-4 \sim M4Pb-4 > M4Cd-4$. En líneas generales puede mencionarse que el Zn se retiene más que el Pb y Cd aunque, las diferencias cuantitativas de remoción son muy próximas. Esta tendencia se sostiene a pH 8 no obstante, la cantidad de Zn retenida por el extractante es significativamente mayor respecto al Pb y Cd.

También, es posible observar una tendencia en cuanto a la energía de unión adsorbato-adsorbente, donde el incremento de pH favorece la adherencia del Pb a la superficie del extractante, en relación a los restantes iones evaluados (Zn y Cd). Además, puede advertirse que lo descrito se acentúa cuando el adsorbente examinado es la bentonita purificada.

Si se analizan los valores relacionados a la máxima adsorción en la monocapa (X_m) en forma vertical es decir, observando los datos para un mismo catión en solución pero a distintos valores de pH y logrados con las diferentes fracciones granulométricas del material esmectítico, puede advertirse que para el Zn, Cd y Pb el recubrimiento máximo sigue la secuencia decreciente $M4Zn-8 > M4Zn > M4Zn-4$; $M4fZn-8 > M4fZn > M4fZn-4$; $M4Cd-8 > M4Cd > M4Cd-4$; $M4fCd-8 > M4fCd > M4fCd-4$; $M4Pb-8 > M4Pb > M4Pb-4$ y $M4fPb-8 > M4fPb > M4fPb-4$ es decir, la capacidad de retención aumenta con el pH y purificación de la bentonita.

Al contrastar las tendencias descritas se aprecia que en todos los casos estas permanecen inalterable en cuanto al pH de trabajo, tanto en las fracciones conformadas principalmente por minerales arcillosos (M4f) como en la fracción que aún conserva los minerales inertes (M4), donde los mayores niveles de remoción se consiguen a pH 8, decreciendo en rangos que oscilan entre 5,35 y 6,35 (menor y mayor nivel de pH registrado respectivamente en los ensayos sin buffer al usar las fracciones M4 y M4f) y el descenso es más notable cuando las prácticas se llevan a cabo a pH 4. Hallándose comportamientos semejantes en distintos informes científicos respecto a la adsorción de plomo (Inglezakis y col., 2007), zinc (Kaya y Ören, 2005) y cadmio (Barbier y col., 2000) en solución acuosa.



El recubrimiento superficial de Zn se incrementa 68,7 % al regularse a 8 el pH del sistema y decrece 6,9 % en un medio de mayor acidez, respecto a los valores obtenidos prescindiendo del uso de solución amortiguadora y cuando la fracción total forma parte del sistema ya que al utilizar la sustrato inferior de 2 μm el aumento equivale a 64,6 % y el decrecimiento a 6,5 %. Si una estimación semejante se efectúa con el Cd, puede verificarse que el crecimiento en el sólido M4 representa 12,6 % y el descenso 26,2 % mientras que, en el material M4f estos valores porcentuales constituyen 3,8 % y 12,8 %, respectivamente. Respecto al Pb, se comprueba que el recubrimiento superficial asciende 5,9 % a pH 8 y disminuye 48,4 % a pH 4 en el sólido con impurezas en tanto que, en la fracción concentrada en minerales arcillosos se aprecia un incremento en el valor de X_m equivalente a 8,3 % y una reducción de 52,61 %.

El valor de pH es un factor de suma importancia en la adsorción de cationes (Sari y Tuzen 2014; Sarma y col., 2011) y esto se revalida a través de las cifras porcentuales exhibidas en el párrafo previo, donde la capacidad de los iones para unirse a los centros activos del sustrato mejora a mayores niveles de pH y se ve desfavorecida en suspensiones de mayor acidez. En este estudio resulta ser la retención de Pb la más afectada a bajos rangos de pH, tendencia concordante con lo reportado en otros trabajos donde se usó esmectita y otros minerales arcillosos como adsorbente (Farrah y Pickering, 1977; Inglezakis y col. 2003; Zhu y col., 2008; Potgieter y col., 2006). Según se mencionó anteriormente, un valor más elevado de pH repercute favorablemente y los porcentajes muestran que la remoción de Zn presenta un notable incremento con variaciones ínfimas en este factor, debido a que en los sistemas no tamponados los rangos registrados fueron de 6,26 a 6,91 y de 6,19 a 6,88 (Tabla 6.8) al usar respectivamente la fracción total e inferior de 2 μm , fluctuando de 7,32 a 8,02 y de 7,40 a 8,04 (Tabla 6.18) para iguales sustratos en suspensión acuosa en un medio con pH regulado usando TRIS-HCl. Los cambios en el valor máximo de adsorción en la monocapa (X_m) en relación a las alternancias en el nivel de pH son menos significativos cuando el Cd es el catión contenido en la solución adsortiva sin embargo, la tendencia es análoga a la descrita para los restantes cationes evaluados y además, semejante al comportamiento informado por distintos autores que han estudiado la captación de Cd a partir de soluciones acuosas con distintos sólidos adsorbentes (Pretorius y Linder, 2001; Sari y Tuzen 2014).



El mecanismo de interacción de los minerales arcillosos con los metales en solución puede comprenderse por las propiedades fisicoquímicas de los primeros, las cuales derivan de su morfología laminar, tamaño de partícula y sustituciones isomórficas que dan lugar a la aparición de cargas en las mismas (Newman, 1987; Brindley y Brown, 1980), según se explicó en el Capítulo I “Minerales Arcillosos – Clasificación y Propiedades”. Las cargas negativas en la esmectita pueden producirse por los reemplazos isomórficos a nivel estructural y por reacciones superficiales en los bordes y zonas de rotura de los cristales, dependiendo de su origen las mismas se catalogan como permanentes o variables y definen la densidad de carga superficial (Sposito, 1994). El estado eléctrico de la interfase sólido/líquido presenta una fuerte dependencia del pH cuando las cargas implicadas no son de naturaleza permanente (Harland, 1994). Asimismo, este factor modifica la química del metal en solución, razones que explican los cambios en las secuencias al variarse el pH de la suspensión. En condiciones ácidas los sitios de carga variable en sólidos esmectíticos se protonan y por ello disminuye la capacidad adsorbente de cationes metálicos. El aumento progresivo del rango desprotona la superficie y desde niveles próximos a la neutralidad hasta tenuemente básicos el proceso de remoción mejora considerablemente, según lo demostrado empíricamente en este trabajo de tesis como en los distintos reportes consultados respecto al efecto del pH sobre el fenómeno de adsorción en términos cuantitativos (Lackovic y col., 2003; Farrah y Pickering, 1979; Coppin y col., 2002).

En la literatura especializada, se hace mención a la posible precipitación de los iones evaluados a partir de suspensiones con niveles de pH superiores a la neutralidad (Pasavento y col., 2003; Abu-Eishah, 2008) y también distintos trabajos científicos indican que la disminución de la concentración de metales en solución al finalizar los ensayos es causada por procesos de adsorción y precipitación (Farrah y Pickering, 1977; Kaya y Ören, 2005; Al-Degs y col., 2006). Sin embargo, antes de realizar los ensayos de remoción en sistemas estáticos a pH 8 se efectuaron pruebas de control sin adsorbente a fin de observar la formación de las especies $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ y $Pb(OH)_2$ al adicionar el buffer correspondiente (TRIS-HCl), verificándose en todos los casos la ausencia de este precipitado, independientemente de la concentración de



cada metal en solución. Lo expuesto también se observa en los respectivos diagramas de distribución de especies, mostrados en las Figuras 6.10 6.16 y 6.20, desestimándose así la contribución por precipitación.

Considerando lo anteriormente expuesto, puede decirse que la retención de zinc, cadmio y plomo presentes en soluciones monosoluto por minerales arcillosos es función del pH, superficie del sólido arcilloso y especies presentes de cada metal en solución (las cuales dependen del pH).

6.7. Uso de bentonita natural y térmicamente modificada tanto en forma de polvo como extrudada para la adsorción de Zn, Cd y Pb, iones contenidos en soluciones mono y multisoluto.

Si bien empíricamente se comprobó que la bentonita purificada por sedimentación (M4f) mejora la capacidad de adsorción respecto a la fracción total (M4), la cual conserva los materiales inertes, para desarrollar la segunda etapa del presente estudio se seleccionó el material bentonítico con un tamaño de partícula de 74 μm es decir, sin tratar en medio líquido. Es posible la obtención de bentonita mineralógicamente mejorada para su aplicación en procesos de adsorción a mayor escala, sin embargo, este tratamiento incrementaría el costo del producto y más aún si correspondiera practicarse al sólido una posterior modificación tal como su conformación, variante que facilita el manejo del adsorbente. Independientemente del sistema donde se aplique este sustrato, la forma extrudada favorecerá su extracción del medio una vez tratado no obstante, resulta particularmente más apropiada en los sistemas dinámicos.

Dado que para la segunda etapa del trabajo se proyectaron experiencias de remoción con bentonita en polvo y extrudada tratada térmicamente a diferentes temperaturas, lo expuesto precedentemente explica la decisión de trabajar con el sustrato M4. Tanto la conformación como el rango térmico usado en la fase de preparación, procedimiento tendiente a evitar la disgregación de los sólidos durante el proceso, pueden afectar la capacidad de adsorción y para verificar en que medida se modifica esta propiedad se diagramaron ensayos de retención



comparativos, evaluando también la retención con la bentonita en polvo tanto en estado natural como sometida a igual temperatura que los extrudados. Además, haciendo uso de estos sólidos arcillosos se examinó inicialmente la adsorción de zinc, cadmio y plomo contenidos en soluciones monosoluto y posteriormente se estudió el proceso de transferencia de iones desde la fase líquida a la superficie del adsorbente utilizando soluciones bisoluto y trisoluto de estos cationes en igual concentración en la solución adsortiva.

6.7.1. Retención de Zn–Cd y Pb, iones contenidos en soluciones monoiónicas, por la bentonita natural y tratada térmicamente.

Con el objeto de evaluar la influencia del tratamiento térmico aplicado al material esmectítico respecto a la retención de los iones metálicos, diferentes porciones de la bentonita M4 fueron tratadas en un rango de temperatura comprendido entre 150 °C y 750 °C. A fin de observar posibles diferencias estructurales por efecto térmico, los sólidos adsorbentes se analizaron por Difracción de Rayos X.

En las Figuras 6.23 (a-b) se exhibe una porción del difractograma correspondiente a la reflexión $d(001)$ de la esmectita la cual indica la separación entre las láminas, esta reflexión se ubica aproximadamente entre 5° y 10° 2θ dependiendo del catión interlamilar y su grado de hidratación (Brindley y Brown, 1980; Brigatti y col., 2006; Bergaya y col., 2011).

En la Figura 6.23 (a), puede observarse como en la muestra M4 el pico ubicado en 5,7° 2θ , correspondiente a un espaciado de 15,49 Å, se desplaza a mayores ángulos (9,3° 2θ) luego del tratamiento térmico (150–750 °C) lo que indica espaciados menores (9,5 Å) según la ley de Bragg y revela un acercamiento de las láminas por deshidratación. El incremento de la temperatura acentúa este proceso que puede ser reversible a temperaturas inferiores a 400 °C y se torna irreversible a mayores rangos debido al comienzo de la deshidroxilación de la estructura (Brindley y Brown, 1980; Mackenzie, 1970; He y col., 1996). Según se advierte en la Figura, el tratamiento térmico a 150 °C origina un acercamiento de las láminas de la esmectita.

Cada uno de los sólidos tratados térmicamente (150–750 °C) fue utilizado como adsorbente de Zn en solución. Una vez finalizados los ensayos de adsorción de zinc en solución acuosa, los sólidos previamente tratados a diferentes temperaturas, fueron recuperados y secados a temperatura ambiente para ser nuevamente analizados por Difracción, Figura 6.23 (b). Al contrastar las Figuras 6.23 (a) y 6.23 (b) se evidencia como los sólidos tratados a 150 °C, 300 °C, 450 °C y 550 °C (M415-Zn, M430-Zn, M445-Zn y M455-Zn) recobraron el espaciado luego de ser contactados con la solución que contiene al Zn. Contrariamente, a partir de 650 °C (M465-Zn) la hidratación es parcial mientras que, el proceso se torna irreversible a 750 °C (M475-Zn), donde la estructura esmectítica se alteró siendo inviable la recuperación del espaciado interlamilar por rehidratación.

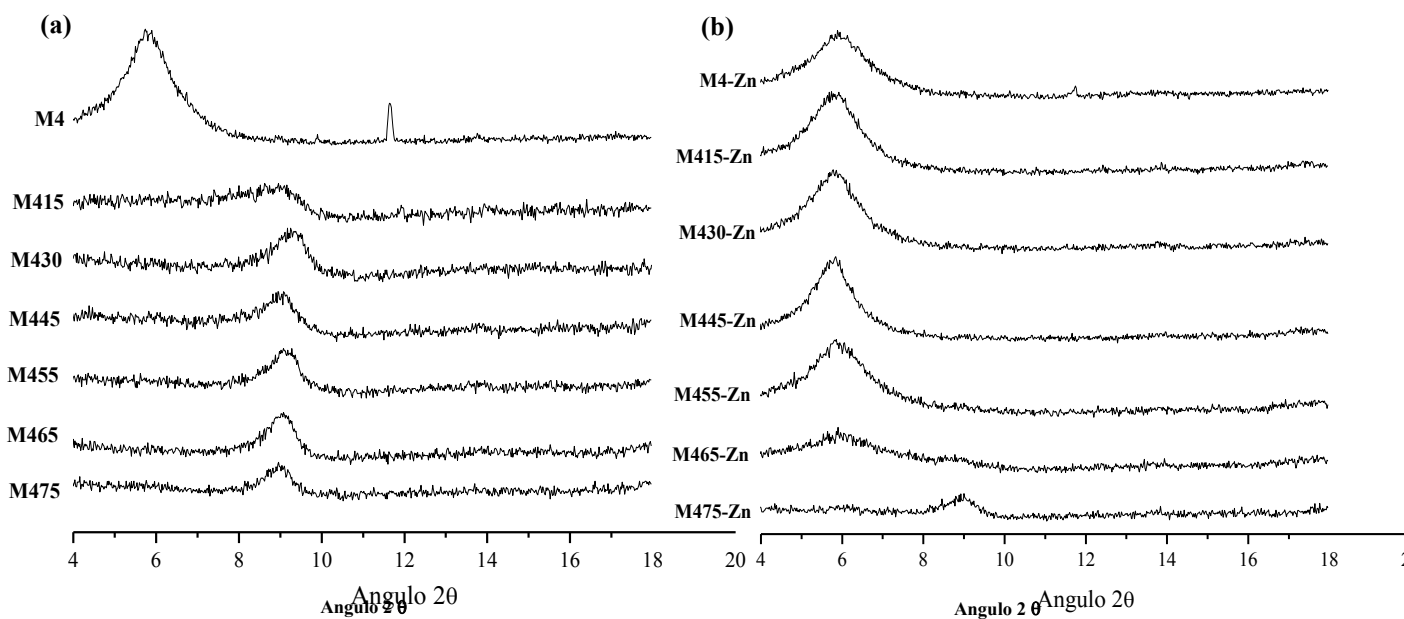


Figura 6.23. (a) Difractograma de las muestra M4 natural y sometida a diferentes temperaturas, (b) difractograma de iguales sólidos luego de ser contactados con la solución de zinc.

En las Tablas 6.38, 6.39 y 6.40 se encuentran los datos concernientes a los ensayos de adsorción de los distintos iones contenidos en soluciones monoiónicas al utilizar en las prácticas de retención el sólido M4 natural y tratado térmicamente tanto en forma de polvo (molido M:200) como en extrudado (preparados según lo especificado en el Capítulo V “Experimental – Procedimientos de Ensayo”). En las mismas puede visualizarse la

identificación de los materiales, donde el número que antecede al catión evaluado hace referencia al rango térmico de tratamiento además, para diferenciar a los sólidos extrudados fue incluida la letra **E** en la identidad del sustrato. Estas experiencias también se realizaron con una relación sólido/líquido del 2 % y en la tabla se exhibe la masa del material (**m**) adicionado al sistema. Asimismo, se muestra el tenor inicial de Zn, Cd y Pb (**C_i**) el cual equivale a 508,23; 492,73 y 514,30 ppm respectivamente, ya que en esta fase experimental los ensayos se llevaron a cabo con una solución monosoluto de concentración media (en el orden de los 500 ppm) respecto a las restantes pruebas detalladas al inicio del presente apartado. Además, se aprecia el tenor del ion en el sobrenadante una vez alcanzado el equilibrio (**C_e**), medición efectuada por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) con curvas de calibración como también, los valores de adsorción de los metales por el sustrato bentonítico, determinado por diferencia entre la concentración inicial y la concentración en el equilibrio (**C_i-C_e**).

Tabla 6.38. Adsorción de Zn usando la fracción total de la bentonita (M4) en estado natural y tratada a diferentes temperaturas en forma de polvo y extrudado.

| Muestra | Masa de muestra (m) (g) | Concentración Inicial (C _i) (ppm) | Concentración AAS (C _{AAS}) (ppm) | Factor de Dilución (F _d) | Concentración en el equilibrio (C _e) (ppm) | Adsorción (C _i -C _e) (ppm) | Adsorción (mg.g ⁻¹) | Adsorción (mmol.g ⁻¹) |
|----------|-------------------------|---|---|--------------------------------------|--|---|---------------------------------|-----------------------------------|
| M4-Zn | 0,2000 | 508,23 | 13,05 | 20 | 261,18 | 247,05 | 12,35 | 0,189 |
| M4-15Zn | 0,2002 | | 14,40 | 20 | 288,14 | 220,09 | 10,99 | 0,168 |
| M4-30Zn | 0,2003 | | 14,91 | 20 | 298,37 | 209,86 | 10,47 | 0,160 |
| M4-45Zn | 0,2003 | | 16,09 | 20 | 321,86 | 186,37 | 9,30 | 0,142 |
| M4-55Zn | 0,2005 | | 37,10 | 10 | 371,05 | 137,18 | 6,84 | 0,105 |
| M4-65Zn | 0,2000 | | 46,05 | 10 | 460,58 | 47,65 | 2,38 | 0,036 |
| M4-75Zn | 0,2002 | | 47,61 | 10 | 476,19 | 32,04 | 1,60 | 0,024 |
| M4E-Zn | 0,2013 | | 508,23 | 14,49 | 20 | 289,92 | 218,31 | 10,84 |
| M4E-15Zn | 0,2087 | 14,53 | | 20 | 290,69 | 217,54 | 10,42 | 0,159 |
| M4E-30Zn | 0,2013 | 15,97 | | 20 | 319,48 | 188,75 | 9,37 | 0,143 |
| M4E-45Zn | 0,2085 | 16,79 | | 20 | 335,96 | 172,27 | 8,26 | 0,126 |
| M4E-55Zn | 0,2045 | 40,95 | | 10 | 409,58 | 98,65 | 4,82 | 0,074 |
| M4E-65Zn | 0,2070 | 46,92 | | 10 | 469,24 | 38,99 | 1,88 | 0,029 |
| M4E-75Zn | 0,2080 | 48,01 | | 10 | 480,15 | 28,08 | 1,35 | 0,021 |



Tabla 6.39. Adsorción de Cd usando la fracción total de la bentonita (M4) en estado natural y tratada a diferentes temperaturas en forma de polvo y extrudado.

| Muestra | Masa de muestra (m) (g) | Concentración Inicial (C _i) (ppm) | Concentración AAS (C _{AAS}) (ppm) | Factor de Dilución (F _d) | Concentración en el equilibrio (C _e) (ppm) | Adsorción (C _i -C _e) (ppm) | Adsorción (mg.g ⁻¹) | Adsorción (mmol.g ⁻¹) |
|----------|-------------------------|---|---|--------------------------------------|--|---|---------------------------------|-----------------------------------|
| M4-Cd | 0,2003 | 492,72 | 14,45 | 20 | 289,14 | 203,58 | 10,16 | 0,090 |
| M4-15Cd | 0,2009 | | 15,19 | 20 | 303,90 | 188,82 | 9,39 | 0,084 |
| M4-30Cd | 0,2008 | | 15,69 | 20 | 313,85 | 178,87 | 8,90 | 0,079 |
| M4-45Cd | 0,2006 | | 16,44 | 20 | 328,84 | 163,88 | 8,17 | 0,073 |
| M4-55Cd | 0,2005 | | 34,44 | 10 | 344,39 | 148,32 | 7,39 | 0,066 |
| M4-65Cd | 0,2011 | | 44,53 | 10 | 445,39 | 47,33 | 2,35 | 0,021 |
| M4-75Cd | 0,2006 | | 46,52 | 10 | 465,28 | 27,44 | 1,36 | 0,012 |
| M4E-Cd | 0,2007 | 492,72 | 15,51 | 20 | 310,28 | 182,44 | 9,09 | 0,081 |
| M4E-15Cd | 0,2013 | | 15,92 | 20 | 318,43 | 174,29 | 8,65 | 0,077 |
| M4E-30Cd | 0,2091 | | 16,23 | 20 | 324,74 | 167,98 | 8,03 | 0,071 |
| M4E-45Cd | 0,2028 | | 17,38 | 20 | 347,66 | 145,06 | 7,15 | 0,064 |
| M4E-55Cd | 0,2075 | | 40,75 | 10 | 407,50 | 85,22 | 4,10 | 0,037 |
| M4E-65Cd | 0,2003 | | 45,16 | 10 | 451,65 | 41,07 | 2,05 | 0,018 |
| M4E-75Cd | 0,2028 | | 46,85 | 10 | 468,56 | 24,16 | 1,19 | 0,011 |

Tabla 6.40. Adsorción de Pb usando la fracción total de la bentonita (M4) en estado natural y tratada a diferentes temperaturas en forma de polvo y extrudado.

| Muestra | Masa de muestra (m) (g) | Concentración Inicial (C _i) (ppm) | Concentración AAS (C _{AAS}) (ppm) | Factor de Dilución (F _d) | Concentración en el equilibrio (C _e) (ppm) | Adsorción (C _i -C _e) (ppm) | Adsorción (mg.g ⁻¹) | Adsorción (mmol.g ⁻¹) |
|----------|-------------------------|---|---|--------------------------------------|--|---|---------------------------------|-----------------------------------|
| M4-Pb | 0,1998 | 514,27 | 0,13 | 20 | 2,65 | 511,62 | 25,60 | 0,124 |
| M4-15Pb | 0,2003 | | 2,36 | 20 | 47,36 | 466,90 | 23,31 | 0,113 |
| M4-30Pb | 0,2007 | | 5,17 | 20 | 103,54 | 410,73 | 20,46 | 0,099 |
| M4-45Pb | 0,2006 | | 9,06 | 20 | 181,30 | 332,96 | 16,59 | 0,080 |
| M4-55Pb | 0,2006 | | 22,87 | 10 | 228,79 | 285,48 | 14,23 | 0,069 |
| M4-65Pb | 0,2003 | | 41,64 | 10 | 416,48 | 97,79 | 4,88 | 0,024 |
| M4-75Pb | 0,2000 | | 44,92 | 10 | 449,19 | 65,07 | 3,25 | 0,016 |
| M4E-Pb | 0,2021 | 514,27 | 1,59 | 20 | 31,90 | 482,36 | 23,86 | 0,115 |
| M4E-15Pb | 0,2045 | | 2,27 | 20 | 45,54 | 468,73 | 22,92 | 0,111 |
| M4E-30Pb | 0,2078 | | 4,96 | 20 | 99,35 | 414,91 | 19,96 | 0,096 |
| M4E-45Pb | 0,2023 | | 7,60 | 20 | 152,01 | 362,26 | 17,90 | 0,086 |
| M4E-55Pb | 0,2057 | | 21,43 | 10 | 214,32 | 299,95 | 14,58 | 0,070 |
| M4E-65Pb | 0,2027 | | 43,26 | 10 | 432,62 | 81,65 | 4,02 | 0,019 |
| M4E-75Pb | 0,2004 | | 45,67 | 10 | 456,77 | 57,50 | 2,86 | 0,014 |



El valor de pH de las soluciones monosoluto de los distintos iones ensayados, Zn; Cd y Pb, como así también los niveles medidos luego de alcanzado el equilibrio al utilizar los sólidos adsorbentes en forma de polvo y extrudado tratados térmicamente y en estado natural, se muestran respectivamente en las Tablas 6.41, 6.42 y 6.43.

Comparando el valor de pH al iniciar las experiencias con el obtenido a través de las lecturas efectuadas al finalizarlas, se aprecia la elevación de este factor en todas las experiencias dada la reacción alcalina de los mismos con independencia de la forma del material adsorbente como de la temperatura de tratamiento aunque, es mayor cuando es el Zn quien conforma la solución adsortiva, ensayos en los cuales el máximo aumento registrado fue de 3,36 unidades de pH, siendo este acrecentamiento equivalente a 2,36 unidades de pH cuando el Cd es el soluto de las soluciones evaluadas y con un incremento menos marcado en el Pb, donde la máxima diferencia entre el pH de la solución inicial y luego del equilibrio fue de 1,35 unidades. Asimismo, es posible conocer las discrepancias al variar la conformación del material y rango térmico al cual fueron sometidas las distintas porciones en polvo y extrudadas en contacto con la solución de los distintos iones en estudio. En las prácticas de captación puede observarse el decrecimiento del nivel de pH a media que los rangos térmicos de tratamiento de los sólidos son más elevados y también como los mayores valores corresponden a la forma extrudada sin embargo, la diferencia con el material en polvo no es significativa.

Estas mediciones se realizaron para conocer la especie predominante de cada metal en solución con estas condiciones experimentales donde el pH no fue amortiguado. Considerando los rangos y haciendo uso de los diagramas de distribución de especies de Zn, Cd y Pb en función del pH, mostrados en ese orden en las Figuras 6.10 6.16 y 6.20, se advierte que el Zn^{2+} es la forma predominante en la solución adsortiva ya que la especie $Zn(OH)^+$ se presenta a valores de pH mayores a 7. En el caso del cadmio también la especie mayoritaria es Cd^{2+} ya que la formación de $Cd(OH)^+$ se produce a un pH superior a 8. Al observar los valores registrados en las experiencias realizadas con las soluciones de plomo se advierte que al emplear en los sistemas los sólidos M4-Pb; M4E-Pb; M4-15Pb y M4-30Pb coexisten las formas $Pb^{2+}/Pb(OH)^+$ y con los restantes sólidos adsorbentes prevalece la especie Pb^{2+} , dado que los niveles de pH son inferiores a 6 y solo superado este valor se forma la especie $Pb(OH)^+$.



Tabla 6.41. Valores de pH en sistemas de adsorción de Zn con sustratos en polvo y en forma de extrudado, naturales y modificados térmicamente. Se observa el pH de la solución al iniciar las experiencias y en el equilibrio.

| Concentración Inicial de Zn (C_i) (ppm) | pH Inicial | Muestra | pH Final |
|---|------------|----------|----------|
| 508,23 | 3,18 | M4-Zn | 6,50 |
| | | M4E-Zn | 6,54 |
| | | M4-15Zn | 6,33 |
| | | M4E-15Zn | 6,38 |
| | | M4-30Zn | 6,32 |
| | | M4E-30Zn | 6,34 |
| | | M4-45Zn | 6,31 |
| | | M4E-45Zn | 6,31 |
| | | M4-55Zn | 6,23 |
| | | M4E-55Zn | 6,31 |
| | | M4-65Zn | 6,13 |
| | | M4E-65Zn | 6,19 |
| | | M4-75Zn | 6,11 |
| | | M4E-75Zn | 6,14 |

Tabla 6.42. Valores de pH en sistemas de adsorción de Cd con sustratos en polvo y en forma de extrudado, naturales y modificados térmicamente. Se observa el pH de la solución al iniciar las experiencias y en el equilibrio.

| Concentración Inicial de Cd (C_i) (ppm) | pH Inicial | Muestra | pH Final |
|---|------------|----------|----------|
| 492,72 | 4,36 | M4-Cd | 6,72 |
| | | M4E-Cd | 6,74 |
| | | M4-15Cd | 6,61 |
| | | M4E-15Cd | 6,63 |
| | | M4-30Cd | 6,50 |
| | | M4E-30Cd | 6,51 |
| | | M4-45Cd | 6,41 |
| | | M4E-45Cd | 6,44 |
| | | M4-55Cd | 6,38 |
| | | M4E-55Cd | 6,40 |
| | | M4-65Cd | 6,26 |
| | | M4E-65Cd | 6,32 |
| | | M4-75Cd | 6,24 |
| | | M4E-75Cd | 6,25 |



Tabla 6.43. Valores de pH en sistemas de adsorción de Pb con sustratos en polvo y en forma de extrudado, naturales y modificados térmicamente. Se observa el pH de la solución al iniciar las experiencias y en el equilibrio.

| Concentración Inicial de Pb (C _i) (ppm) | pH Inicial | Muestra | pH Final |
|---|------------|----------|----------|
| 514,27 | 5,22 | M4-Pb | 6,36 |
| | | M4E-Pb | 6,57 |
| | | M4-15Pb | 6,28 |
| | | M4E-15Pb | 5,29 |
| | | M4-30Pb | 6,29 |
| | | M4E-30Pb | 5,66 |
| | | M4-45Pb | 5,89 |
| | | M4E-45Pb | 5,65 |
| | | M4-55Pb | 5,61 |
| | | M4E-55Pb | 5,40 |
| | | M4-65Pb | 5,09 |
| | | M4E-65Pb | 5,19 |
| | | M4-75Pb | 5,31 |
| | | M4E-75Pb | 5,37 |

Utilizando los datos experimentales de las Tablas 6.38, 6.39 y 6.40 se confeccionaron los diagramas de retención comparativos exhibidos en las Figuras 6.24, 6.25 y 6.26 en las cuales es posible visualizar la adsorción de zinc, cadmio y plomo por los sustratos en forma de polvo y conformados respectivamente, ya sea en estado natural como así también preparados a través de la aplicación de calor, procedimiento realizado en horno mufla y el cual es capaz de producir cambios a nivel estructural en el material esmectítico, según se describió al inicio del presente ítem.

En la Figura 6.24, se perciben con claridad los cambios en la captación del metal en solución en función de la temperatura de tratamiento del sólido que forma parte del sistema de adsorción examinado. La secuencia decreciente de retención del adsorbente sin tratar térmicamente y en forma de polvo (M4) sigue el orden $M4-Zn > M4-Pb > M4-Cd$, tendencia que se conserva en todos los rangos, aunque con desiguales valores de remoción (X) para un mismo ion entre los distintos sustratos evaluados. En la Figura 6.24, se aprecia que la secuencia anteriormente descrita para los sustratos en polvo no se modifica con el uso de los materiales extrudados.

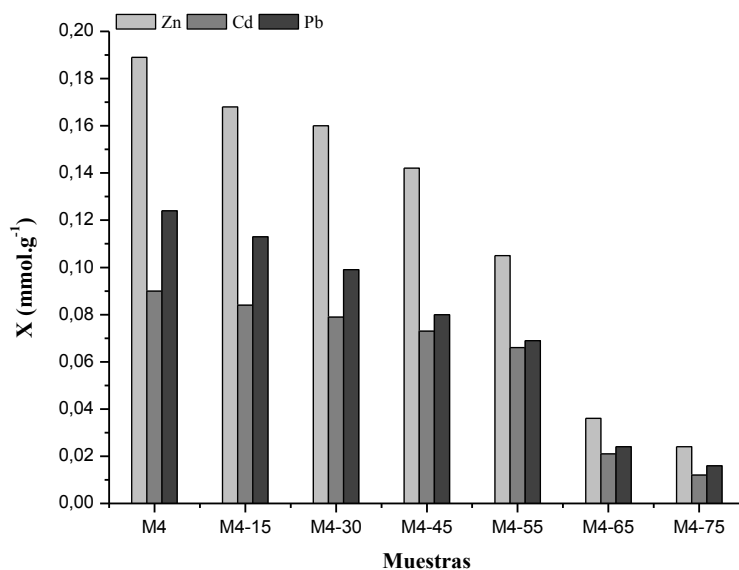


Figura 6.24. Retención de Zn, Cd y Pb, iones contenidos en soluciones monosoluto, empleando como adsorbente la muestra M4 en forma de polvo en estado natural y térmicamente tratada.

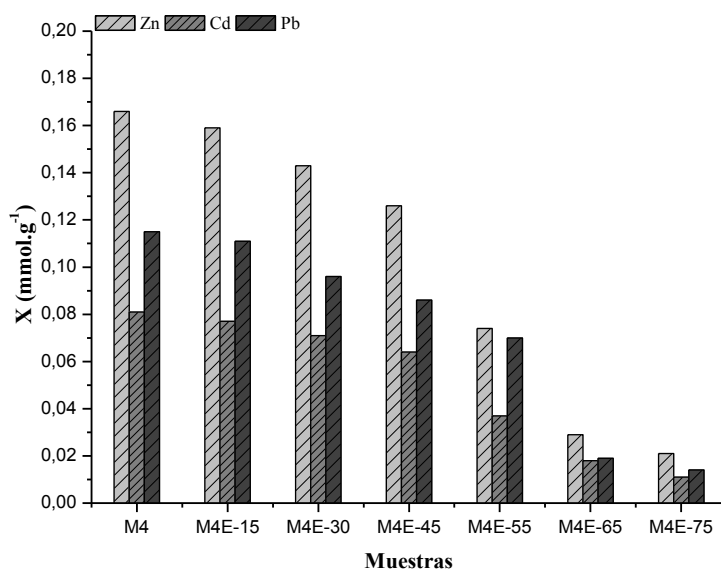


Figura 6.25. Retención de Zn, Cd y Pb, iones presentes en soluciones monoiónicas, empleando como adsorbente la muestra M4 en forma de extrudado en estado natural y térmicamente tratada.

Analizando la retención de cada catión al contactarse con los distintos sustratos térmicamente modificados usados en forma de polvo, Figura 6.24, puede observarse que los valores decrecen gradualmente con el incremento de la temperatura. La adsorción de Zn, respecto al sustrato natural, disminuye 17 % aproximadamente al emplearse el sólido



M4-45 y superado este rango térmico (M4-55) el tenor de retención se reduce 39 % con porcentajes aún mayores en las muestras M4-65 (79 %) y M4-75 (86 %). La Figura 6.25 como así también los datos experimentales incluidos en las Tablas 6.39 y 6.40, permiten advertir un similar comportamiento de los adsorbentes al ser contactados con las soluciones monosoluto de los restantes iones metálicos en estudio, donde la capacidad de captación de Cd decae 27 % y la de Pb 41 % al emplearse como sustrato la porción del material esmectítico tratada a 550 °C (M4-55). El porcentaje de disminución en la remoción de los sólidos M4-65Cd y M4-75Cd equivale a 77 % y 87 % mientras que, en las muestras M4-65Pb y M4-75Pb alcanzan un valor aproximado de 78 % y 86 %, respectivamente. Los datos porcentuales detallados permiten apreciar que el proceso de transferencia resulta seriamente afectado como consecuencia de la modificación estructural sufrida por el adsorbente a causa de la temperatura, dado que a partir de 550 °C se inicia la deshidroxilación no obstante, el material en suspensión puede recuperar parcialmente el espaciado interlaminar, sitio favorable para la fijación de la especie adsorptiva, lo cual explica que la esmectita adsorba aunque en muy baja proporción en comparación con el muestra en estado natural. La estructura del mineral arcilloso se altera en forma irreversible a nivel espaciado interlaminar cuando es tratado a 750 °C, no permitiendo un lugar adecuado para la retención eficiente de los cationes Zn, Cd y Pb.

El empleo de la bentonita extrudada natural y tratada a diferentes rangos térmicos conserva la tendencia detallada en los sólidos en forma de polvo, donde la capacidad de adsorción del material extractante disminuye progresivamente hasta una temperatura de 450 °C y excedido este nivel la remoción se reduce de manera significativa, comportamiento común a los tres cationes evaluados, Figura 6.25. Los datos de retención obtenidos para los sustratos extrudados, exhibidos en las Tablas 6.38, 6.39 y 6.40, permiten conocer que la máxima remoción para los diferentes cationes se obtiene con los conformados sin calcinar. Además, resulta posible determinar que en el material bentonítico extrudado modificado a 450 °C la adsorción disminuye 24 %, 21 % y 25 % en las experiencias llevadas a cabo con las soluciones adsorptivas de Zn, Cd y Pb respectivamente, en relación al valor de retención de la porción extrudada natural. Siguiendo el orden citado, se estimó que la captación de los



extrudados calcinados a 550 °C decrece 55 %, 54 % y 39 % en tanto que, estos porcentajes en los materiales tratados a 650 °C equivalen a 82 %, 78 %, 83 % y los valores porcentuales de disminución son mayores a 86 % cuando el material bentonítico se trata a 750 °C para todos los cationes en estudio.

Comparando los datos de captación obtenidos al usar como fase sólida en los distintos sistemas batch los adsorbentes en polvo con los valores logrados al emplearse el sustrato bentonítico extrudado se denota que los conformados, los cuales poseen un tamaño comprendido entre 1,18 mm y 3 mm, muestran menor capacidad de adsorción para iguales temperaturas de modificación. Los mayores tenores de remoción de Zn, Cd y Pb contenidos en solución acuosa monosoluto se consiguen cuando las experiencias se llevan a cabo con la muestra sin tratar térmicamente y con el material en polvo, 0,171; 0,090 y 0,117 mmol.g⁻¹, datos correspondientes a cada catión según el orden mencionado con anterioridad mientras que, en forma de extrudado la adsorción es 0,166; 0,081 y 0,115, respectivamente. La diferencia puede atribuirse al área disponible para la fijación de los iones presentes en medio líquido, siendo mayor para una misma masa en el material fino. Esta tendencia se mantiene en todos sustratos calcinados e inclusive en el extractante tratado a 750 °C además, se acrecienta con el tratamiento térmico ya que a lo expresado se suma el cambio en la estructura del adsorbente, donde para los materiales extrudados estos efectos simultáneos afectan aún más la capacidad de retención. No obstante, no existe una marcada diferencia entre los valores de adsorción obtenidos con los materiales en polvo y extrudado en estado natural y tratados a igual temperatura.

La capacidad de adsorción de los minerales arcillosos disminuye cuando son extrudados y esto se acentúa por efecto térmico, según lo mencionado previamente. No obstante, para una potencial utilización de estos sustratos en prácticas de remediación a través de sistemas tanto estáticos como dinámicos se considera que los conformados, no disgregables por contacto o circulación del fluido a tratar, constituyen la forma más adecuada de empleo dado que se simplificarían cuestiones operativas, explicadas con anterioridad. En las Figuras 6.26 y 6.27 se muestran respectivamente las experiencias de retención batch

realizadas con el material bentonítico en polvo y extrudado modificados por temperatura (150 °C a 750 °C), en las mismas puede advertirse el cambio de coloración del sólido a medida que aumenta la temperatura (atribuido a la presencia de hierro en la estructura) y además, por observación directa fue posible apreciar la conservación de la forma luego de 24 horas de contacto entre las fases, Figura 6.27, en la cual se puede advertir la desintegración de los extrudados a temperaturas inferiores a 550 °C y su conservación en igual y superior rango térmico. Lo expuesto previamente indicaría que sería posible utilizar esta bentonita en forma de extrudado tratada al menos a 550 °C para que mantenga su forma (sin que se desintegre), teniendo en cuenta que la capacidad de retención de los metales estudiados se reduce en aproximadamente un 40-50 % (Figura 6.25).



Figura 6.26. Uso como adsorbente de la muestra M4 en polvo en estado natural y térmicamente modificada a distintos rangos: 150 – 300 – 450 – 550 – 650 y 750 °C



Figura 6.27. Uso como adsorbente de la muestra M4 extrudada en estado natural y térmicamente modificada a distintos rangos: 150 – 300 – 450 – 550 – 650 y 750 °C



6.7.2. Retención de Zn–Cd y Pb, iones contenidos en soluciones bisoluto.

Según lo detallado en el Capítulo II “Metales Tóxicos – Fuentes de Emisión y Efectos Nocivos”, las escombreras resultantes de explotaciones de minerales metálicos constituyen uno de los sitios favorables para la generación de drenaje ácido (DAM), las mismas están conformadas por materiales sin mineralización o con leyes muy bajas del metal de interés y además, suelen contener asociadas otras fracciones sulfuradas que en determinadas condiciones liberan las especies metálicas de alta toxicidad (Ver inciso 2.3). Por lo expuesto, resulta poco probable que solo exista un ion en los drenajes producidos por procesos de oxidación de sulfuros. Los informes derivados de estudios realizados en zonas afectadas por DAM indican la coexistencia de varios iones en concentraciones variables (Monterroso y Macías, 1998; Morin y Hutt, 2001; Nordstrom y Alpers, 1999), siendo necesario por consiguiente conocer el comportamiento de adsorción de la bentonita al ser contactada con soluciones que contengan más de un ion a remover, proyectándose por ello prácticas de captación con soluciones bisoluto y trisoluto.

En el presente ítem se reportan los resultados alcanzados a través de las experiencias de adsorción efectuadas en sistema batch con soluciones binarias de Zn/Cd; Zn/Pb y Pb/Cd y empleando como adsorbente la fracción total de la muestra de bentonita (M4) en forma de polvo y extrudado, en estado natural y también modificada por temperatura. Las soluciones bisoluto fueron preparadas usando tenores semejantes de cada ion a fin de obtener una concentración final de 500 ppm aproximadamente.

En las Tablas 6.44, 6.45 y 6.46, se muestran en forma respectiva los datos logrados usando soluciones adsortivas binarias conformadas por Zn/Cd; Zn/Pb y Pb/Cd. Entre los valores exhibidos se encuentran la masa del sustrato adicionada al sistema, la concentración de cada ión metálico contenido en la solución inicial como así también el tenor de cada catión medido en el volumen extraído una vez alcanzado el equilibrio, lecturas realizadas por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA). Esta valoración fue útil para determinar la retención de cada ión metálico en estudio, valores expresados en ppm, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Es importante mencionar que en estas prácticas se conservaron las condiciones experimentales establecidas en los restantes ensayos, descriptos en los distintos ítems del presente apartado, en lo que respecta a relación sólido/líquido y tiempo de contacto.

Tabla 6.44. Valores de adsorción de Zn y Cd usando la fracción total de la bentonita (M4) en estado natural y tratada a diferentes temperaturas, tanto en forma de polvo como en extrudado, iones contenido en soluciones bisoluto

| Muestra | Masa de muestra (g) | (C _i) Zn (ppm) | (C _i) Cd (ppm) | Lectura Zn AAS (ppm) | Lectura Cd AAS (ppm) | Factor (F _a) | Ce Zn (ppm) | Ce Cd (ppm) | Adsorción (C _i -C _e) Zn ppm | Adsorción (C _i -C _e) Cd ppm | Adsorción Zn (mg.g ⁻¹) | Adsorción Cd (mg.g ⁻¹) | Adsorción Zn (mmol.g ⁻¹) | Adsorción Cd (mmol.g ⁻¹) |
|------------|---------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|-------------|-------------|--|--|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| M4-ZnCd | 0,2006 | 263,49 | 257,92 | 4,84 | 4,08 | 20 | 96,94 | 81,61 | 166,55 | 176,30 | 8,30 | 8,78 | 0,127 | 0,078 |
| M4-15ZnCd | 0,2000 | | | 4,99 | 4,36 | 20 | 99,90 | 87,34 | 163,59 | 170,57 | 8,18 | 8,52 | 0,125 | 0,076 |
| M4-30ZnCd | 0,2005 | | | 5,16 | 4,91 | 20 | 103,28 | 98,30 | 160,21 | 159,61 | 7,99 | 7,96 | 0,122 | 0,071 |
| M4-45ZnCd | 0,2002 | | | 6,06 | 6,18 | 20 | 121,30 | 123,63 | 142,19 | 134,29 | 7,10 | 6,70 | 0,109 | 0,060 |
| M4-55ZnCd | 0,2006 | | | 19,18 | 15,81 | 10 | 191,88 | 158,18 | 71,60 | 99,74 | 3,57 | 4,97 | 0,055 | 0,044 |
| M4-65ZnCd | 0,2005 | | | 22,86 | 21,93 | 10 | 228,61 | 219,36 | 34,88 | 38,55 | 1,74 | 1,92 | 0,027 | 0,017 |
| M4-75ZnCd | 0,2002 | | | 24,03 | 23,45 | 10 | 240,30 | 234,52 | 23,19 | 23,39 | 1,15 | 1,16 | 0,018 | 0,010 |
| M4E-ZnCd | 0,2013 | 263,49 | 257,92 | 5,39 | 4,60 | 20 | 107,87 | 92,18 | 155,62 | 165,74 | 7,73 | 8,23 | 0,118 | 0,073 |
| M4E-15ZnCd | 0,2006 | | | 5,80 | 6,39 | 20 | 116,16 | 127,95 | 147,32 | 129,97 | 7,34 | 6,47 | 0,112 | 0,058 |
| M4E-30ZnCd | 0,2026 | | | 5,99 | 6,63 | 20 | 119,94 | 132,62 | 143,55 | 125,30 | 7,08 | 6,18 | 0,108 | 0,055 |
| M4E-45ZnCd | 0,2015 | | | 7,70 | 7,60 | 20 | 154,11 | 152,09 | 109,38 | 105,82 | 5,42 | 5,25 | 0,083 | 0,047 |
| M4E-55ZnCd | 0,2034 | | | 21,78 | 20,45 | 10 | 217,88 | 204,54 | 45,60 | 53,37 | 2,24 | 2,62 | 0,034 | 0,023 |
| M4E-65ZnCd | 0,2007 | | | 23,91 | 23,87 | 10 | 239,17 | 238,71 | 24,32 | 19,20 | 1,21 | 0,95 | 0,019 | 0,009 |
| M4E-75ZnCd | 0,2016 | | | 24,34 | 24,12 | 10 | 243,44 | 241,26 | 20,05 | 16,65 | 0,99 | 0,82 | 0,015 | 0,007 |



Tabla 6.45. Valores de adsorción de Zn y Pb usando la fracción total de la bentonita (M4) en estado natural y tratada a diferentes temperaturas, tanto en forma de polvo como en extrudado, iones contenido en soluciones bisoluto

| Muestra | Masa de muestra (g) | (C _i) Zn (ppm) | (C _i) Pb (ppm) | Lectura Zn AAS (ppm) | Lectura Pb AAS (ppm) | Factor (F _a) | Ce Zn (ppm) | Ce Pb (ppm) | Adsorción (C _i -C _e) Zn ppm | Adsorción (C _i -C _e) Pb ppm | Adsorción Zn (mg.g ⁻¹) | Adsorción Pb (mg.g ⁻¹) | Adsorción Zn (mmol.g ⁻¹) | Adsorción Pb (mmol.g ⁻¹) |
|------------|---------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|-------------|-------------|--|--|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| M4-ZnPb | 0,2002 | 256,25 | 257,10 | 5,10 | 0,42 | 20 | 102,09 | 8,43 | 154,16 | 248,67 | 7,70 | 12,43 | 0,118 | 0,060 |
| M4-15ZnPb | 0,2003 | | | 5,31 | 1,22 | 20 | 106,30 | 24,53 | 149,95 | 232,57 | 7,48 | 11,61 | 0,115 | 0,056 |
| M4-30ZnPb | 0,2014 | | | 6,05 | 2,03 | 20 | 121,06 | 40,59 | 135,19 | 216,50 | 6,71 | 10,75 | 0,103 | 0,052 |
| M4-45ZnPb | 0,2007 | | | 6,61 | 4,44 | 20 | 132,38 | 88,85 | 123,87 | 168,25 | 6,17 | 8,38 | 0,094 | 0,040 |
| M4-55ZnPb | 0,2007 | | | 16,81 | 10,52 | 10 | 168,19 | 105,19 | 88,06 | 151,91 | 4,38 | 7,56 | 0,067 | 0,037 |
| M4-65ZnPb | 0,2003 | | | 21,85 | 18,51 | 10 | 218,54 | 185,11 | 37,71 | 71,99 | 1,88 | 3,59 | 0,029 | 0,017 |
| M4-75ZnPb | 0,2002 | | | 23,38 | 23,38 | 10 | 233,84 | 233,84 | 22,41 | 23,26 | 1,12 | 1,16 | 0,017 | 0,006 |
| M4E-ZnPb | 0,2017 | 256,25 | 257,10 | 5,91 | 1,88 | 20 | 118,24 | 37,65 | 138,01 | 219,45 | 6,84 | 10,88 | 0,105 | 0,053 |
| M4E-15ZnPb | 0,2095 | | | 6,62 | 2,12 | 20 | 132,46 | 42,49 | 123,79 | 214,60 | 5,90 | 10,24 | 0,090 | 0,049 |
| M4E-30ZnPb | 0,2003 | | | 7,67 | 4,64 | 20 | 153,47 | 92,96 | 102,78 | 164,14 | 5,13 | 8,19 | 0,079 | 0,040 |
| M4E-45ZnPb | 0,2038 | | | 8,26 | 5,95 | 20 | 165,37 | 119,12 | 90,88 | 137,98 | 4,46 | 6,77 | 0,068 | 0,033 |
| M4E-55ZnPb | 0,2042 | | | 18,96 | 13,76 | 10 | 189,62 | 137,67 | 66,63 | 119,43 | 3,26 | 5,84 | 0,050 | 0,028 |
| M4E-65ZnPb | 0,2029 | | | 22,99 | 19,80 | 10 | 229,92 | 198,00 | 26,33 | 59,10 | 1,29 | 2,91 | 0,020 | 0,014 |
| M4E-75ZnPb | 0,2078 | | | 24,11 | 23,47 | 10 | 241,14 | 234,79 | 15,11 | 22,31 | 0,72 | 1,07 | 0,011 | 0,005 |

Tabla 6.46. Valores de adsorción de Pb y Cd usando la fracción total de la bentonita (M4) en estado natural y tratada a diferentes temperaturas, tanto en forma de polvo como en extrudado, iones contenido en soluciones bisoluto.

| Muestra | Masa de muestra (g) | (C _i) Pb (ppm) | (C _i) Cd (ppm) | Lectura Pb AAS (ppm) | Lectura Cd AAS (ppm) | Factor (F _a) | Ce Pb (ppm) | Ce Cd (ppm) | Adsorción (C _i -C _e) Pb ppm | Adsorción (C _i -C _e) Cd ppm | Adsorción Pb (mg.g ⁻¹) | Adsorción Cd (mg.g ⁻¹) | Adsorción Pb (mmol.g ⁻¹) | Adsorción Cd (mmol.g ⁻¹) |
|------------|---------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|---------------|---------------|--|--|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| M4-PbCd | 0,2004 | 254,38 | 252,10 | 0,46 | 7,98 | 20 | 9,19 | 159,72 | 245,19 | 92,38 | 12,23 | 4,61 | 0,059 | 0,041 |
| M4-15PbCd | 0,2005 | | | 1,43 | 8,26 | 20 | 28,71 | 165,28 | 225,67 | 86,82 | 11,25 | 4,33 | 0,054 | 0,039 |
| M4-30PbCd | 0,2010 | | | 2,01 | 8,71 | 20 | 40,38 | 174,25 | 214,00 | 77,85 | 10,64 | 3,87 | 0,051 | 0,034 |
| M4-45PbCd | 0,2005 | | | 2,23 | 9,85 | 20 | 44,68 | 197,13 | 209,70 | 54,97 | 10,45 | 2,74 | 0,050 | 0,024 |
| M4-55PbCd | 0,2000 | | | 7,27 | 21,08 | 10 | 72,72 | 210,87 | 181,66 | 41,22 | 9,08 | 2,06 | 0,044 | 0,018 |
| M4-65PbCd | 0,2005 | | | 18,87 | 22,59 | 10 | 188,78 | 225,99 | 65,60 | 26,11 | 3,27 | 1,30 | 0,016 | 0,012 |
| M4-75PbCd | 0,2006 | | | 19,66 | 24,23 | 10 | 196,60 | 242,35 | 57,78 | 9,74 | 2,88 | 0,48 | 0,014 | 0,004 |
| M4E-PbCd | 0,2002 | 254,38 | 252,10 | 1,31 | 8,51 | 20 | 26,34 | 170,23 | 228,04 | 81,87 | 11,39 | 4,08 | 0,055 | 0,036 |
| M4E-15PbCd | 0,2012 | | | 2,59 | 9,13 | 20 | 51,94 | 182,61 | 202,44 | 69,49 | 10,06 | 3,45 | 0,049 | 0,031 |
| M4E-30PbCd | 0,2098 | | | 3,25 | 9,59 | 20 | 65,16 | 191,83 | 189,22 | 60,26 | 9,01 | 2,87 | 0,044 | 0,026 |
| M4E-45PbCd | 0,2040 | | | 3,82 | 10,21 | 20 | 76,53 | 204,36 | 177,85 | 47,74 | 8,71 | 2,34 | 0,042 | 0,021 |
| M4E-55PbCd | 0,2077 | | | 12,38 | 21,83 | 10 | 123,88 | 218,34 | 130,50 | 33,75 | 6,28 | 1,62 | 0,030 | 0,014 |
| M4E-65PbCd | 0,2047 | | | 19,99 | 22,99 | 10 | 199,95 | 229,96 | 54,43 | 22,13 | 2,65 | 1,08 | 0,013 | 0,010 |
| M4E-75PbCd | 0,2028 | | | 21,41 | 23,28 | 10 | 214,15 | 232,87 | 40,23 | 19,22 | 1,98 | 0,94 | 0,010 | 0,008 |



El pH de las soluciones binarias fue medido antes de iniciar los ensayos de captación, lectura también efectuada tras el equilibrio es decir, luego de 24 horas de contacto con las distintas porciones de bentonita en polvo y extrudado sin calcinar y sometida a diferentes rangos térmicos. De acuerdo a lo descripto en el ítem previo, el control de esta variable de trabajo, fue útil para distinguir las especies preponderantes de los metales componentes de la solución bisoluto empleada en el sistema, supeditadas al pH según los diagramas exhibidos en las Figuras 6.10, 6.16 y 6.20 (Baes y Mesmer, 1976).

En la Tabla 6.47, se muestran los valores de pH de la solución binaria conformada por Zn/Cd, donde el rango inicial es de 4,58 unidades de pH incrementándose en el equilibrio debido a la reacción alcalina de los materiales en suspensión. Los valores oscilan entre 6,38 y 5,46 para los materiales en polvo y 6,12 a 5,04 al usar los sustratos extrudados, con un descenso en ambos casos al aumentar progresivamente la temperatura de tratamiento. En función de los niveles de pH se determinó que en la solución adsortiva los metales se encuentran como Zn^{2+} y Cd^{2+} , especies que se conservan en el equilibrio considerando que el $Zn(OH)^+$ y $Cd(OH)^+$ se forman cuando el rango es superior a 7 y 8, respectivamente.

El valor de pH de la solución binaria preparada usando iguales concentraciones de Zn/Pb se muestra en la Tabla 6.48 y en la misma también se exponen los datos de pH una vez alcanzado el equilibrio del sistema. El rango de partida equivale a 5,04 unidades y es mayor al finalizar el tiempo de contacto sólido/líquido, variando de 6,94 a 5,46 para los materiales en polvo y de 6,12 a 4,84 en los sólidos conformados, registrándose asimismo un decrecimiento a mayores niveles de ignición del adsorbente. En la solución bisoluto inicial predominan las especies Zn^{2+} y Pb^{2+} . Los datos obtenidos en el equilibrio confirman que el Zn^{2+} prevalece en todas las experiencias no obstante, el plomo también se encuentra como $Pb(OH)^+$ en los sistemas donde el material adsorbente no fue modificado por temperatura (M4-Zn/Pb; M4E-Zn/Pb) y al emplearse la porción en polvo tratada a 150 °C (M4-15Zn/Pb), dado que esta especie se forma a pHs superiores a 6.



La Tabla 6.49, contiene los valores de pH de la solución binaria donde los componentes metálicos son Pb/Cd, el nivel inicial es de 5,39 unidades de pH y como en las restantes experiencias se acrecienta en el equilibrio. Los valores fluctúan entre 6,34 y 5,48 con los adsorbentes en polvo y de 6,29 a 4,83 para los sólidos extrudados, la disminución es más significativa cuando el tratamiento térmico del material bentonítico se lleva a cabo a temperaturas mayores. Las mediciones realizadas permitieron establecer que en la solución inicial los metales se encuentran en la forma Cd^{2+} y Pb^{2+} , la primera especie predomina en todas las prácticas mientras que, las formas $Pb^{2+}/Pb(OH)^+$ coexisten en los ensayos efectuados con el material bentonítico en polvo tratado hasta 450 °C y también al emplear en los sistemas los sólidos en conformados sin tratamiento térmico y modificado a 150 °C.

Tabla 6.47. Valores de pH en sistemas de adsorción de Zn/Cd con sustratos en polvo y en extrudado, naturales y modificados térmicamente. Se aprecia el pH de la solución bisoluto al iniciar los ensayos y en el equilibrio

| Concentración Inicial de Zn (C_i) (ppm) | Concentración Inicial de Cd (C_i) (ppm) | pH Inicial solución bisoluto Zn-Cd | Muestra | pH Final |
|---|---|------------------------------------|------------|----------|
| 263,49 | 257,92 | 4,58 | M4-ZnCd | 6,38 |
| | | | M4E-ZnCd | 6,12 |
| | | | M4-15ZnCd | 6,32 |
| | | | M4E-15ZnCd | 6,19 |
| | | | M4-30ZnCd | 6,28 |
| | | | M4E-30ZnCd | 6,24 |
| | | | M4-45ZnCd | 6,24 |
| | | | M4E-45ZnCd | 6,21 |
| | | | M4-55ZnCd | 6,29 |
| | | | M4E-55ZnCd | 5,91 |
| | | | M4-65ZnCd | 5,45 |
| | | | M4E-65ZnCd | 5,64 |
| | | | M4-75ZnCd | 5,46 |
| | | | M4E-75ZnCd | 5,04 |



Tabla 6.48. Valores de pH en sistemas de adsorción de Zn/Pb con sustratos en polvo y en extrudado, naturales y modificados térmicamente. Se observa el pH de la solución bisoluto al iniciar las experiencias y en el equilibrio

| Concentración Inicial de Zn (C_i) (ppm) | Concentración Inicial de Pb (C_i) (ppm) | pH Inicial solución bisoluto Zn-Pb | Muestra | pH Final |
|---|---|------------------------------------|------------|----------|
| 256,25 | 257,108 | 5,04 | M4-ZnPb | 6,94 |
| | | | M4E-ZnPb | 6,29 |
| | | | M4-15ZnPb | 6,39 |
| | | | M4E-15ZnPb | 5,86 |
| | | | M4-30ZnPb | 5,94 |
| | | | M4E-30ZnPb | 5,54 |
| | | | M4-45ZnPb | 5,93 |
| | | | M4E-45ZnPb | 5,79 |
| | | | M4-55ZnPb | 5,75 |
| | | | M4E-55ZnPb | 5,57 |
| | | | M4-65ZnPb | 5,47 |
| | | | M4E-65ZnPb | 5,33 |
| | | | M4-75ZnPb | 5,46 |
| | | | M4E-75ZnPb | 4,84 |

Tabla 6.49. Valores de pH en sistemas de adsorción de Pb/Cd con sustratos en polvo y en extrudado, naturales y modificados térmicamente. Se observa el pH de la solución bisoluto al iniciar las experiencias y en el equilibrio

| Concentración Inicial de Pb (C_i) (ppm) | Concentración Inicial de Cd (C_i) (ppm) | pH Inicial solución bisoluto Pb-Cd | Muestra | pH Final |
|---|---|------------------------------------|------------|----------|
| 254,38 | 252,10 | 5,39 | M4-PbCd | 6,34 |
| | | | M4E-PbCd | 6,29 |
| | | | M4-15PbCd | 6,39 |
| | | | M4E-15PbCd | 5,84 |
| | | | M4-30PbCd | 6,28 |
| | | | M4E-30PbCd | 5,59 |
| | | | M4-45PbCd | 6,20 |
| | | | M4E-45PbCd | 5,82 |
| | | | M4-55PbCd | 5,78 |
| | | | M4E-55PbCd | 5,62 |
| | | | M4-65PbCd | 5,45 |
| | | | M4E-65PbCd | 5,53 |
| | | | M4-75PbCd | 5,48 |
| | | | M4E-75PbCd | 4,83 |

Los datos de retención expresados en mmol.g^{-1} , expuestos en la Tabla 6.44, fueron utilizados para obtener los diagramas de adsorción mostrados en la Figura 6.28 (a-b), donde puede observarse la captación de iones a partir de una solución adsortiva binaria, usándose para la retención el material bentonítico en polvo sin tratar térmicamente y tratado a diferentes rangos de temperatura (a) como así también en estado natural y modificado por temperatura en extrudado (b). En la Figura citada, puede advertirse mayor afinidad de las distintas porciones del sólido bentonítico por el Zn respecto al Cd cuando las mismas son contactados con una solución bisoluto conformada por Zn/Cd, más allá de la forma en la que se emplea el material en las experiencias (polvo o extrudado) y también del tratamiento de modificación practicado.

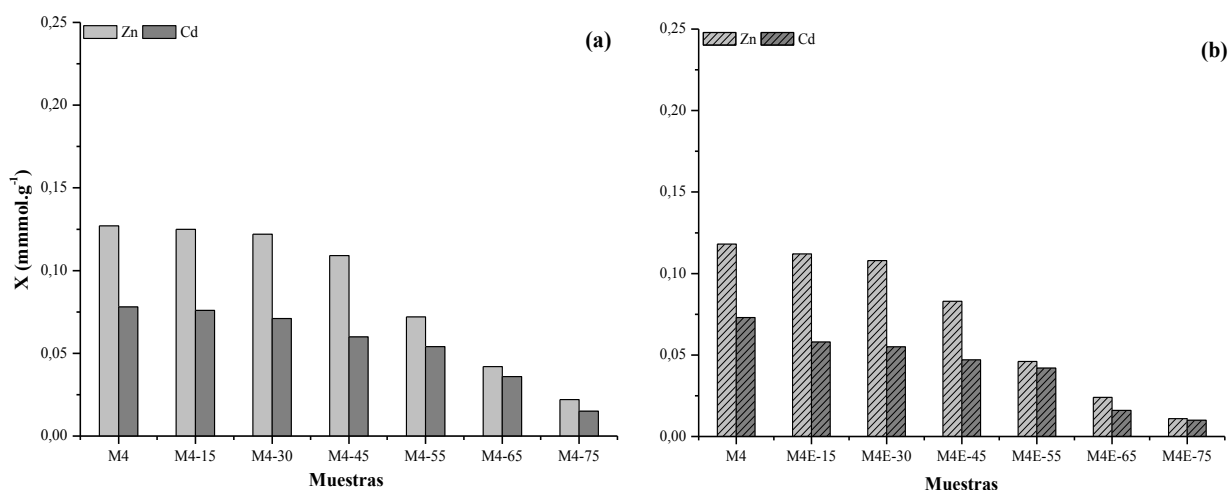


Figura 6.28. Retención de Zn y Cd, iones presentes en soluciones bisoluto, empleando como adsorbente la muestra M4 en forma de polvo y extrudado en estado natural y térmicamente tratada.

(a) M4 polvo – (b) M4 extrudado

La disminución en la cantidad de Zn adsorbido en pruebas de remoción con soluciones binarias respecto a los practicas efectuadas con soluciones monosoluto de igual concentración puede atribuirse a la competencia de cada ion por la superficie del sólido adsorbente (Kadirvelu y col., 2008; Etcí y col., 2010).

Diferentes investigadores examinaron el comportamiento de captación de distintos adsorbentes con respecto a un metal particular en presencia de otros iones metálicos y en



variadas condiciones de ensayo (Srivastava y col., 2008; Etcí y col., 2010; Flogeac y col., 2007), adjudicando la diferente afinidad de ciertos iones metálicos por los sitios de adsorción a las propiedades iónicas como radio iónico, carga y potencial iónico.

En la Tabla 6.50, se exponen las propiedades citadas previamente, correspondientes a cada uno de los iones que forman parte del presente trabajo de tesis. La electronegatividad del ion Cd^{2+} resulta ser levemente superior a la del Zn^{2+} , lo cual implicaría similar interacción electrostática con las cargas superficiales opuestas presentes en el adsorbente, propiedad que no esclarecería los disímiles niveles de remoción alcanzados al contraponer datos empíricos logrados con soluciones bisolutas donde intervienen estos cationes como especie adsorptiva. El potencial iónico, dado como la relación de la carga eléctrica y radio del ión, parece ser la propiedad que dilucida el mayor nivel de remoción de Zn en prácticas con soluciones de Zn/Cd, ya que el mayor potencial iónico que define también la atracción electrostática corresponde al Zn.

Tabla 6.50. Propiedades iónicas de los metales en estudio

| Propiedades del metal | Zn^{2+} | Cd^{2+} | Pb^{2+} |
|-------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Peso atómico | 65.39 | 112.41 | 207.20 |
| Radio iónico (Å) | 0.74 | 0.97 | 1.20 |
| Radio hidratado (Å) | 4.33 | 4.26 | 4.00 |
| Electronegatividad (escala Pauling) | 1.65 | 1.69 | 2.33 |
| Potencial iónico (carga/radio) | 2.70 | 2.06 | 1.65 |
| Entalpía de hidratación (KJ/mol) | -2044 | -1806 | -1480 |

Sintetizando, el Zn se comporta de manera diferente según la conformación de la solución evaluada, puede mencionarse que la existencia de otra especie adsorptiva en la fase líquida del sistema, en este caso Cd, interfiere con la cantidad transferida debido a que se establece un grado de competencia por los sitios de adsorción disponibles, razón por la cual la



retención fue inferior al nivel de captación logrado con una solución de Zn monoiónica y algunos autores también reportaron este comportamiento (Srivastava y col., 2005; Sdiri y col., 2012).

Aunque en estas prácticas de adsorción el pH del sistema no fue amortiguado, el mismo fue igualmente medido a fin de conocer el rango de cada sistema y predecir así el efecto de esta variable experimental sobre el adsorbente y las especies adsorptivas. La Tabla 6.47, mostrada con anterioridad, contiene los valores medidos tras el equilibrio y según los rangos exhibidos se advierte que ambos metales predominan como iones Zn^{2+} y Cd^{2+} y los hidroxocomplejos, $Zn(OH)^+$ y $Cd(OH)^+$, no se forman a los niveles registrados, 6,38 y 5,46 para los materiales en polvo y 6,12 a 5,04 al usar los sustratos extrudados (Baes y Mesmer; 1976). Sin embargo, es posible la interacción de los metales en solución con las moléculas de agua para originar acuocomplejos. Asimismo, un incremento de pH modifica las cargas superficiales del sólido, tornándola más negativa (Naiya y col., 2009), como fuera encontrado en la bentonita por medición del potencial zeta (Figura 6.8), lo cual mejora la transferencia catiónica a la interfase sólido-líquido.

En la Tabla 6.45, se exhibieron los valores de adsorción alcanzados al utilizar como fase líquida del sistema una solución preparada con iguales concentraciones de Zn/Pb. La representación gráfica de los mismos permitió obtener la Figura 6.29 (a-b), donde se muestra en forma comparativa la cantidad de cada ion retenida por el sólido arcilloso M4 pulverizado y en extrudados de 1,18 mm a 3 mm, porciones empleadas tanto en estado natural como luego de tratarse térmicamente. En la Figura 6.29, donde se muestran las diferencias en la tasa de eliminación de las distintas porciones del material bentonítico en contacto con una solución binaria constituida por iguales cantidades de Zn/Pb, es posible advertir la preferencia del mineral arcilloso por el Zn y este comportamiento del mineral arcilloso se verifica en todas las porciones evaluadas es decir, más allá del tratamiento de modificación aplicado y la forma del material en el sistema batch (polvo o extrudado).

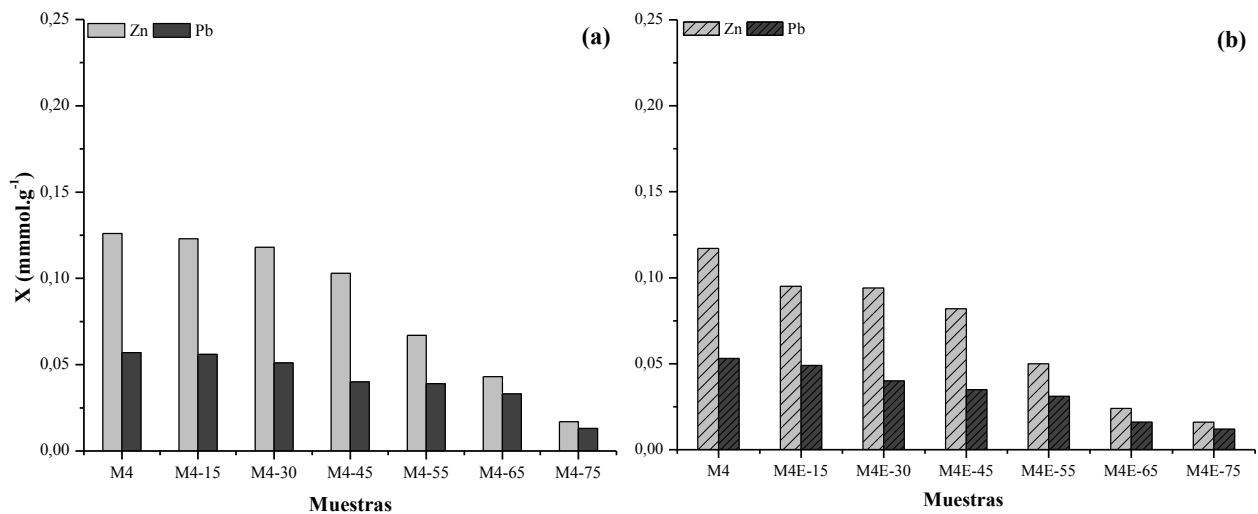


Figura 6.29. Retención de Zn y Pb, iones presentes en soluciones bisoluto, empleando como adsorbente la muestra M4 en forma de polvo y extrudado en estado natural y térmicamente tratada.

(a) M4 polvo – (b) M4 extrudado

Según se expuso con antelación, en estos ensayos de retención se comprobó el desigual comportamiento de retención de Zn por el sólido bentonítico dependiendo de la conformación de la fase líquida del sistema de adsorción es decir, al evaluar la captación con una solución monosoluto o al utilizar diluciones acuosas que contengan Zn/Pb en igual concentración. Lo citado con anterioridad también fue advertido por distintos investigadores que experimentaron con soluciones monosoluto y binarias y materiales adsorbentes de distinta naturaleza, quienes explicaron en sus reportes una pugna entre los iones por los sitios de adsorción lo cual en contraste con los resultados alcanzados con una solución mono componente origina un descenso en los niveles de remoción (Banat y col., 2001; Padilla-Ortega, 2013; Corami y col., 2007; Cao y col., 2004). Además, en los informes científicos derivados de los ensayos con soluciones binarias de cationes bivalentes los autores atribuyen la selectividad del sustrato a las propiedades iónicas de los cationes involucrados (Srivastava y Singh, 2010; Etc y col., 2010).

En la Tabla 6.50, se exponen las propiedades iónicas de los metales analizados las cuales son útiles para explicar las diferencias detectadas al evaluar la transferencia de Zn y Pb, metales coexistentes en la solución adsortiva, atribuyéndose la superior transferencia de Zn a la diferencia de potencial iónico entre ambos cationes, propiedad que establece mayor interacción electrostática entre el primer metal y la superficie del adsorbente respecto al segundo.



Las lecturas de pH realizadas antes de contactar la solución bisoluto con las porciones del material arcillosos muestran que ambos cationes se encuentra en la forma Zn^{2+} y Pb^{2+} y por medio de las mediciones efectuadas al finalizar las pruebas de captación se verificó que en ciertos sistemas, M4-Zn/Pb; M4E-Zn/Pb y M4-15Zn/Pb, el Pb también se encuentra como $Pb(OH)^+$ debido a que el rango de pH es mayor a 6 (Baes y Mesmer; 1976). Sin embargo, la presencia de esta especie no favorece su retención en las practicas con soluciones bisoluto dado que estos sustratos muestran más afinidad con el Zn. Un comportamiento opuesto fue observado en las experiencias de remoción llevadas a cabo con soluciones monoiónicas de Pb, donde mayores niveles de pH modifican la química del metal en medio acuoso contribuyendo a la adsorción en la interfase sólido/líquido considerando que una proporción mayor de $Pb(OH)^+$ debe transferirse para contrarrestar las cargas opuestas ubicuas en la superficie del material arcilloso (ver ítem 6.5.2.1 “Efectos del pH en la adsorción de Pb”). No obstante, la coexistencia de esta especie de Pb en la solución binaria no mejora su captación, dada la mayor selectividad del material por el Zn, lo cual puede atribuirse a las propiedades iónicas que difieren entre estos metales constituyentes de la mezcla, según se indicó con antelación.

En la Tabla 6.46 se muestran los datos concernientes a la retención de Pb/Cd, iones contenidos en una solución bisoluto, obtenidos mediante el empleo del material arcilloso M4 natural y tratado a desiguales rangos térmicos, tanto en polvo como en extrudado. Estos valores empíricos permitieron efectuar una representación gráfica del fenómeno de adsorción, Figura 6.30 (a-b), en la cual se aprecian las diferencias cuantitativas de remoción de los iones en estudio en función de la forma y temperatura de tratamiento del sustrato arcilloso examinado y además, la mayor selectividad de los mismos por el Pb en relación al Cd, condición que se verifica con todas las porciones del material esmectítico evaluado es decir, que el tratamiento por ignición aplicado y la forma de uso del sólido en el sistema altera cuantitativamente las tasas de transferencia pero no así la preferencia del mismo por el Pb, catión que en la solución bisoluto especificada es retenido siempre en mayor cuantía.

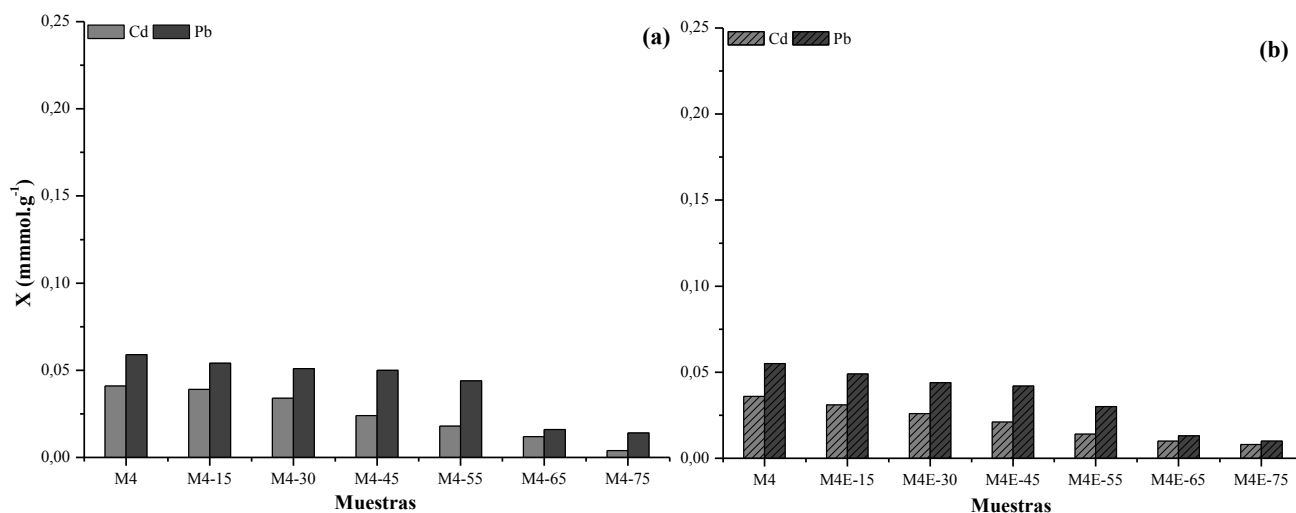


Figura 6.30. Retención de Cd y Pb, iones presentes en soluciones bisoluto, empleando como adsorbente la muestra M4 en forma de polvo y extrudado en estado natural y térmicamente tratada.

(a) M4 polvo – (b) M4 extrudado

Asimismo, otros trabajos han explicado la eliminación de iones metálicos en sistemas competitivos de Pb/Cd sobre la base de la evaluación comparativa de las tasas de adsorción iniciales, es decir por medio de los resultados alcanzados al experimentar con soluciones monoiónicas de ambos metales (Etcí y col., 2010; Ozdes y col., 2011).

En la Tabla 6.50, se exhiben las propiedades iónicas de los cationes implicados en las prácticas de retención mostradas en el presente estudio. Utilizando las diferencias manifiestas es posible esclarecer la selectividad de los distintos sustratos evaluados por el Pb al ser empleados en las pruebas de remoción con soluciones mezclas de Pb/Cd.

El radio iónico hidratado de cada metal componente de la solución binaria evaluada difiere, 4.00 Å para el Pb y 4.26 Å en el caso del Cd, propiedad relacionada con el radio iónico debido a que entre cationes de igual valencia a menor radio mayor densidad de carga y consecuentemente elevada atracción de moléculas de agua, lo que resulta en un superior radio hidratado y ello dificultaría la penetración del catión metálico en los poros más pequeños y por ende el acceso a la superficie del mineral arcilloso, por consiguiente esta diferencia favorece la captación de Pb.



Los valores de pH expuestos en la Tabla 6.49, lecturas tomadas una vez alcanzado el equilibrio en las pruebas donde se usó una solución bisoluto compuesta por Pb/Cd, revelan la presencia en fase líquida de la especie $\text{Pb}(\text{OH})^+$ en algunos de los sistemas estáticos evaluados, contemplando que se registraron rangos mayores a 6 mientras que, el Cd^{2+} es la especie predominante en la solución (Baes y Mesmer; 1976). En los ensayos de inmovilización efectuadas con soluciones monoiónicas se estableció que este hidroxocación en disolución acuosa mejora el nivel de transferencia y también puede ser un factor que contribuya a inmovilizar mayor cantidad de Pb.

6.7.3. Retención de Zn–Cd y Pb, iones contenidos en soluciones trisoluto.

Para la aplicación de los materiales bentoníticos en el campo de remediación de efluentes contaminados por metales tóxicos como así también para la prevención de potenciales daños es necesario determinar el comportamiento de los sustratos con soluciones que contengan distintos cationes, considerando que los drenajes generados por prácticas mineras, particularmente aquellos derivados de la oxidación de fases minerales sulfuradas (DAM), pueden contener varias especies metálicas nocivas, circunstancia comentada en el inciso 2.3 del Capítulo II “Metales Tóxicos– Fuentes de Emisión y Efectos Nocivos”. Por ello, se llevaron a cabo pruebas de inmovilización con soluciones trisoluto de igual concentración de Zn, Cd y Pb, utilizando como adsorbente la muestra M4 en polvo y extrudado en forma natural y tratada térmicamente.

En la Tabla 6.51 se muestran los datos alcanzados usando una solución adsortiva trisoluto conformada por Zn/Cd/Pb, ensayos efectuados conservando las condiciones operativas en lo que respecta a relación sólido/líquido y tiempo de contacto entre fases. Los valores presentados incluyen la masa del sustrato, el tenor de cada ión en la solución inicial, la concentración de los iones contenidos en la solución tras el equilibrio, mediciones realizadas por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA). Esta valoración permitió conocer la retención de cada ión metálico en estudio, datos informados en ppm, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.



Tabla 6.51. Valores de adsorción de Zn, Cd y Pb usando la fracción total de la bentonita (M4) en estado natural y tratada a diferentes temperaturas, tanto en forma de polvo como en extrudado, iones contenido en soluciones trisoluto

| Muestra | Masa de muestra (g) | C _i Zn (ppm) | C _i Cd (ppm) | C _i Pb (ppm) | Lectura Zn AAS (ppm) | Lectura Cd AAS (ppm) | Lectura Pb AAS (ppm) | Factor (F _d) | Ce Zn (ppm) | Ce Cd (ppm) | Ce Pb (ppm) | Adsorción (C _i -C _e) Zn ppm | Adsorción (C _i -C _e) Cd ppm | Adsorción (C _i -C _e) Pb ppm | Adsorción Zn (mmol·g ⁻¹) | Adsorción Cd (mmol·g ⁻¹) | Adsorción Pb (mmol·g ⁻¹) |
|--------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|--|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| M4-ZnCdPb | 0,2002 | 172,49 | 168,97 | | 2,56 | 5,55 | 0,85 | 20 | 51,36 | 111,12 | 17,12 | 121,13 | 57,84 | 152,39 | 0,093 | 0,026 | 0,037 |
| M4-15ZnCdPb | 0,2002 | | | | 2,70 | 6,00 | 1,41 | 20 | 54,00 | 120,14 | 28,20 | 118,49 | 48,83 | 141,31 | 0,091 | 0,022 | 0,034 |
| M4-30ZnCdPb | 0,2003 | | | | 2,80 | 6,47 | 2,17 | 20 | 56,08 | 129,42 | 43,42 | 116,41 | 39,55 | 126,09 | 0,089 | 0,018 | 0,030 |
| M4-45ZnCdPb | 0,2004 | | | | 2,88 | 6,61 | 2,63 | 20 | 57,70 | 132,24 | 52,75 | 114,79 | 36,73 | 116,76 | 0,088 | 0,016 | 0,028 |
| M4-55ZnCdPb | 0,2002 | | | 9,45 | 13,95 | 6,98 | 10 | 94,58 | 139,56 | 69,87 | 77,914 | 29,41 | 99,64 | 0,060 | 0,013 | 0,024 | |
| M4-65ZnCdPb | 0,2003 | | | 14,62 | 14,87 | 12,46 | 10 | 146,23 | 148,72 | 124,68 | 26,26 | 20,25 | 44,83 | 0,020 | 0,009 | 0,011 | |
| M4-75ZnCdPb | 0,2004 | | | 15,73 | 15,62 | 13,65 | 10 | 157,30 | 156,24 | 136,56 | 15,19 | 12,73 | 32,95 | 0,012 | 0,006 | 0,008 | |
| M4E-ZnCdPb | 0,2028 | 172,49 | 168,97 | | 3,340 | 5,710 | 1,066 | 20 | 66,80 | 114,20 | 21,31 | 105,69 | 54,77 | 148,20 | 0,080 | 0,024 | 0,035 |
| M4E-15ZnCdPb | 0,2030 | | | | 3,880 | 6,114 | 1,534 | 20 | 77,60 | 122,27 | 30,68 | 94,89 | 46,70 | 138,83 | 0,072 | 0,020 | 0,033 |
| M4E-30ZnCdPb | 0,2064 | | | | 4,025 | 6,627 | 2,148 | 20 | 80,50 | 132,53 | 42,95 | 91,99 | 36,44 | 126,56 | 0,068 | 0,016 | 0,030 |
| M4E-45ZnCdPb | 0,2015 | | | | 5,155 | 6,818 | 2,537 | 20 | 103,09 | 136,36 | 50,74 | 69,40 | 32,61 | 118,77 | 0,053 | 0,014 | 0,028 |
| M4E-55ZnCdPb | 0,2057 | | | 13,497 | 13,926 | 7,132 | 10 | 134,97 | 139,26 | 71,32 | 37,52 | 29,71 | 98,19 | 0,028 | 0,013 | 0,023 | |
| M4E-65ZnCdPb | 0,2042 | | | 15,623 | 15,363 | 12,663 | 10 | 156,23 | 153,63 | 126,63 | 16,26 | 15,34 | 42,88 | 0,012 | 0,007 | 0,010 | |
| M4E-75ZnCdPb | 0,2034 | | | 15,950 | 16,012 | 14,226 | 10 | 159,50 | 160,12 | 142,26 | 12,99 | 8,85 | 27,25 | 0,010 | 0,004 | 0,006 | |



Antes del inicio de los ensayos de remoción fue medido el pH de la solución trisoluto y cumplido el tiempo de contacto sólido/líquido establecido para las pruebas es decir, tras 24 horas se tomó lectura de esta variable en los diferentes sistemas, datos que conforman la Tabla 6.52. Estos valores permitieron conocer las especies de cada ion en la solución adsortiva, las cuales son dependientes del pH como se indica en los diagramas mostrados en las Figuras 6.10, 6.15 y 6.19 (Baes y Mesmer, 1976).

El rango de la solución inicial equivale a 5,60 unidades de pH con un leve incremento al concluir las experiencias, equivalente a 0,66 unidades de pH. Los niveles registrados permiten conocer que Zn^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} son las especies predominantes en la solución adsortiva, las dos primeras se conservan en todas las prácticas de transferencia en tanto que $Pb(OH)^+$ y Pb^{2+} son las especies de este metal que se encuentren en aquellos sistemas con pHs finales mayores a 6.

Tabla 6.52. Valores de pH en sistemas de adsorción de Zn/Cd/Pb con sustratos en polvo y en extrudado, naturales y modificados térmicamente. Se observa el pH de la solución trisoluto al iniciar las experiencias y en el equilibrio

| Concentración Inicial de Zn (C_i) (ppm) | Concentración Inicial de Cd (C_i) (ppm) | Concentración Inicial de Pb (C_i) (ppm) | pH Inicial solución trisoluto Zn-Cd-Pb | Muestra | pH Final |
|---|---|---|--|--------------|----------|
| 172,49 | 168,97 | 169,51 | 5,60 | M4-ZnCdPb | 6,26 |
| | | | | M4E-ZnCdPb | 6,17 |
| | | | | M4-15ZnCdPb | 6,13 |
| | | | | M4E-15ZnCdPb | 5,88 |
| | | | | M4-30ZnCdPb | 6,10 |
| | | | | M4E-30ZnCdPb | 5,84 |
| | | | | M4-45ZnCdPb | 6,08 |
| | | | | M4E-45ZnCdPb | 5,79 |
| | | | | M4-55ZnCdPb | 5,99 |
| | | | | M4E-55ZnCdPb | 5,65 |
| | | | | M4-65ZnCdPb | 5,61 |
| | | | | M4E-65ZnCdPb | 5,42 |
| | | | | M4-75ZnCdPb | 5,55 |
| | | | | M4E-75ZnCdPb | 5,04 |

Los valores empíricos de remoción expresados en mmol.g^{-1} , contenidos en las Tabla 6.51, fueron gráficamente representados en la Figura 6.31 (a-b), donde se aprecia la adsorción de iones contenidos en una solución trisoluto al experimentar con distintas porciones del sustrato M4, fracciones diferenciadas por su conformación y temperatura de tratamiento.

En función de la forma del sólido la inmovilización difiere, la captación en los extrudados es inferior en relación al material en polvo con un descenso progresivo de esta capacidad al aumentar el rango térmico de tratamiento. El orden decreciente de retención sigue la secuencia $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}$ tanto con el sólido en polvo como en extrudado, tendencia advertida en los ensayos efectuados con soluciones monosoluto y bisoluto, donde el Zn es el ion metálico retenido en mayor proporción es decir, es el catión que posee mayor afinidad con el adsorbente seguido por el Pb y finalmente por el Cd.

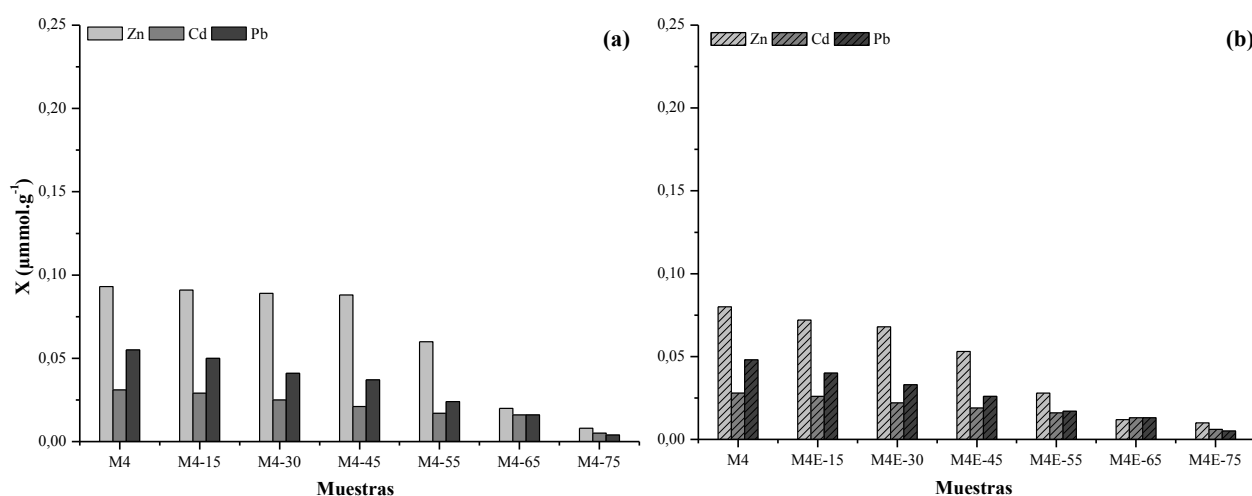


Figura 6.31. Retención de Zn, Cd y Pb, iones presentes en soluciones trisoluto, empleando la muestra M4 en forma de polvo y extrudado en estado natural y térmicamente tratada. (a) M4 polvo – (b) M4 extrudado.

6.8. Análisis de retención de los cationes estudiados usando la muestra M4.

En las Figuras 6.32; 6.33 y 6.34 fueron graficados respectivamente los tenores de retención Zn, Cd y Pb, iones presentes en soluciones monosoluto de diferente concentración inicial (100–1000 ppm), datos de adsorción incluidos en las Tablas 6.5; 6.19 y 6.28. Estas



representaciones gráficas permitieron efectuar comparaciones con los resultados de remoción alcanzados al experimentar con una fase líquida de conformación mono, bi y trisoluto de los cationes precedentemente mencionados.

A través de la interpretación de las figuras citadas como así también de los datos incorporados en la Tabla 6.53, donde se muestran tanto los resultados de retención alcanzados con soluciones mono-bi y trisoluto como los valores equivalentes extraídos de las curvas de adsorción monoiónicas, fue posible observar lo seguidamente puntualizado:

a) Que se ratifica el valor de transferencia con el empleo de soluciones monosoluto de los metales en estudio para un tenor equivalente a 500 ppm de cada metal evaluado. También, que se produce interferencia cuando otros cationes se encuentran presentes simultáneamente en la solución adsorptiva en concentración semejante e igual disponibilidad, comportamiento manifiesto en los ítems previos.

b) Que el Zn en solución bisoluto con Cd o con Pb (Zn/Cd; Zn/Pb) es retenido por la bentonita en menor proporción en comparación con la solución mono componente para semejante concentración inicial, observándose una mayor influencia en presencia del Pb.

c) Que el Cd en solución bisoluto con Pb (Cd/Pb) también presenta un comportamiento similar al del Zn es decir, es retenido por la bentonita en menor cuantía lo cual se advierte al cotejar los resultados logrados con la solución monoiónica que contiene igual concentración inicial (250 ppm).

d) Que el Pb no compite con el Zn y Cd cuando se encuentra en solución Zn/Pb y Zn/Cd/Pb, esto significa que este metal es retenido por la bentonita de igual forma que cuando está en presencia de Zn y/o Cd es decir, conformando la solución bisoluto.

e) Que, en el caso de solución trisoluto estudiado, no se aprecia interferencias de retención cuando los tres cationes se encuentran en solución en igual concentración inicial.

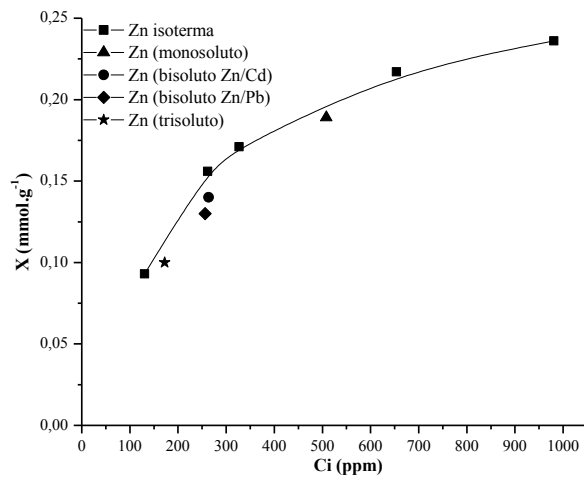


Figura 6.32. Retención de Zn con el sólido M4 y soluciones adsorptivas de diferente composición y concentración.

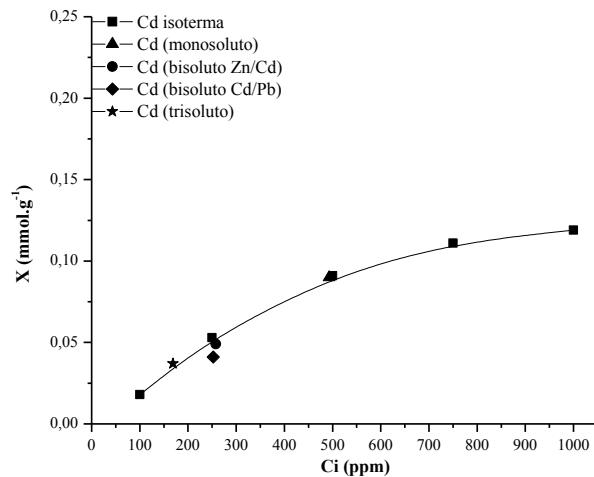


Figura 6.33. Retención de Cd con el sólido M4 y soluciones adsorptivas de diferente composición y concentración.

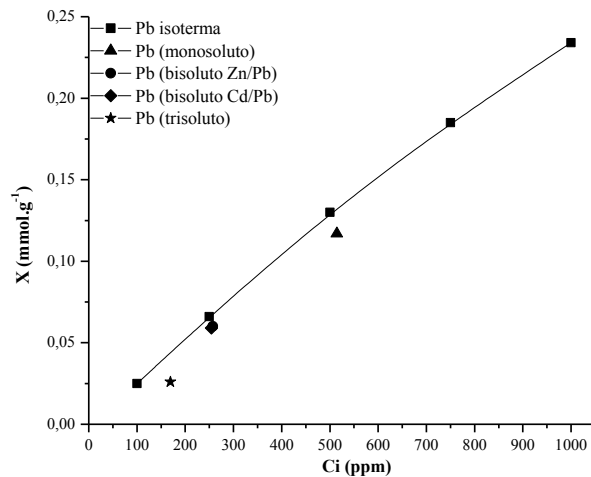


Figura 6.34. Retención de Pb con el sólido M4 y soluciones adsorptivas de diferente composición y concentración.



Tabla 6.53. Resultados de retención alcanzados con soluciones mono-bi y trisoluto y valores equivalentes extraídos de las isotermas de adsorción monosoluto.

| Valor | Resultados experimentales en los diferentes sistemas estudiados | | | | | | | | | Resultados equivalentes en la isoterma de adsorción monosoluto | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|---|-------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
| | Monosoluto | | | Bisoluto | | | | | | Trisoluto | | | 500 | | | 250 | | | 133 | | |
| Ci (ppm) | 500 | | | 250 | | | | | | 133 | | | 500 | | | 250 | | | 133 | | |
| X (mmol.g ⁻¹) | Zn | Cd | Pb | Zn/Cd | | Zn/Pb | | Cd/Pb | | Zn | Cd | Pb | Zn | Cd | Pb | Zn | Cd | Pb | Zn | Cd | Pb |
| | | | | Zn | Cd | Zn | Pb | Cd | Pb | | | | | | | | | | | | |
| | 0,189 | 0,090 | 0,124 | 0,127 | 0,050 | 0,118 | 0,060 | 0,059 | 0,093 | 0,026 | 0,037 | 0,195 | 0,090 | 0,127 | 0,156 | 0,052 | 0,063 | 0,090 | 0,025 | 0,034 | |

Capítulo VII

– CONCLUSIONES –

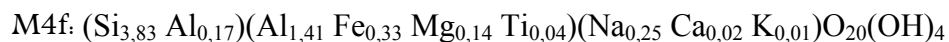
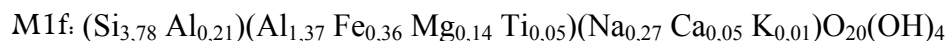
Capítulo VII

CONCLUSIONES

El presente apartado puntualiza los resultados alcanzados a través del trabajo de tesis donde se utilizó toba y bentonita como minerales adsorbentes de Zn, Cd y Pb, iones metálicos en solución acuosa de diferente concentración. Las principales conclusiones que derivan del estudio, incluyendo la caracterización de los sólidos, se muestran en los siguientes ítems.

7.1. Caracterización de los materiales adsorbentes (toba y bentonita).

Los análisis de caracterización por difracción de rayos X practicados a las rocas confirmaron la presencia de un mineral que reúne un conjunto de propiedades aptas para la inmovilización de especies iónicas, ambos extractantes contienen esmectita como principal componente arcilloso, fase mineralógica acompañada de cuarzo, feldespato y yeso (aunque, este último solo fue identificado en la bentonita). Estudios específicos llevados a cabo aplicando la misma técnica (ensayos en forma orientada, glicolada y calcinada de la fracción arcilla) refrendaron el contenido de esmectita en ambas rocas. El ensayo de Greene-Kelly permitió identificar montmorillonita y/o beidelita-nontronita como especies dioctaédricas esmectíticas, argilominerales que conforman los sustratos en proporciones diferentes. Además, a través de esta prueba se observó que el contenido de montmorillonita en la bentonita fue muy superior respecto a la toba. El análisis químico realizado a la fracción total de las rocas en estudio mostró una composición típica para estos materiales mientras que, el resultado químico de los sólidos purificados fue congruente con las especies esmectíticas presentes, valores con los cuales fue posible obtener la fórmula estructural del componente arcilloso en cada sólido, detallándose las mismas a continuación.



Los análisis térmicos permitieron reconocer zonas/rangos de temperaturas asociadas a distintos procesos térmicos acaecidos en el material por el aumento progresivo de la temperatura, los cuales comprenden pérdida de agua absorbida, pérdida de oxhidrilos constituyentes de la estructura, estos también corroboraron el contenido de fase esmectítica en la toba y bentonita. En ambos casos se observó la presencia de dos picos en la zona de deshidroxilación atribuidos a la presencia de las dos especies esmectitas mencionadas anteriormente.

Los ensayos sobre cortes granulométricos posibilitaron estimar el contenido de mineral arcilloso en cada una de las muestras, los cuales representaron un valor de 72 y 43 % para la bentonita y toba, respectivamente.

Conforme a los valores de potencial zeta se comprobó que la carga superficial del componente arcilloso en las dos rocas es negativa en el rango de pH 2-9, advirtiéndose un acrecentamiento en la densidad de estas cargas a partir de pH 6.

Los distintos procedimientos de análisis practicados a las rocas en estudio con la finalidad de caracterizarlas, los cuales se mencionaron con anterioridad incluyendo también los resultados alcanzados, permitieron precisar que la bentonita (M4) es más rica en componente arcilloso (72 %) respecto a la toba (43 %) y asimismo que, en ese componente arcilloso el contenido de montmorillonita también es mayoritario en el material bentonítico.

7.2. Retención de Zn en solución monosoluto por toba y bentonita natural y purificada. **Isotermas.**

7.2.1. Sin ajuste de pH.

Los resultados de captación de Zn en solución, obtenidos en prácticas con tenores del metal en fase líquida de hasta 1000 ppm al utilizar como adsorbente material tobáceo y bentonítico tanto en estado natural molido a un tamaño de partícula menor a 74 µm como así también ambas purificadas, permitieron determinar que fue viable el uso de ambas rocas

(toba y bentonita) para remover este ion. No obstante, las cantidades retenidas variaron en función del pH del medio, especie iónica presente en la solución adsortiva y material extractante evaluado debido a diferencias en el contenido de argilominerales.

La ecuación de Langmuir, acorde a los coeficientes de correlación lineal (R^2) obtenidos, fue apropiada para describir el fenómeno en todos los ensayos realizados, dado que los coeficientes fluctuaron entre 0,972 y 0,998 en las distintas pruebas efectuadas sin amortiguación del pH del sistema y a través del ajuste de esta variable experimental a 4 y 8. Además, a través de esta expresión se determinó la máxima adsorción en la monocapa (X_m) y la afinidad adsorbato-adsorbente (b). El primer dato (X_m), permitió conocer que el máximo recubrimiento superficial, equivalente a $0,862 \text{ mmol.g}^{-1}$, correspondió a la fracción arcilla del material bentonítico a pH 8 (M4fZn-8) mientras que el menor valor, $0,184 \text{ mmol.g}^{-1}$, fue logrado con la muestra total del sólido tobáceo a pH 4 (M1Zn-4). El segundo dato (b), mostró las condiciones experimentales óptimas para conseguir una mayor intensidad de adherencia entre sustrato-adsorbato, determinando que el valor más elevado, $9,586 \text{ E}+00 \text{ L.mmol}^{-1}$, fue alcanzado con el extractante bentonítico concentrado en argilominerales a pH 8 (M4fZn-8) y la menor afinidad estimada al aplicar la expresión matemática de Langmuir, $7,202 \text{ E}-01 \text{ L.mmol}^{-1}$, correspondió al material tobáceo sin clasificar por sedimentación usado en pruebas donde el pH no fue regulado (M1Zn) aunque, también mostraron baja afinidad la toba y bentonita en las experiencias llevadas a cabo en un medio de mayor acidez es decir, a pH 4 (M1Zn-4 y M4Zn-4) dado que los valores oscilaron entre $3,078 \text{ E}-01 \text{ L.mmol}^{-1}$ y $6,970 \text{ E}-01 \text{ L.mmol}^{-1}$.

La remoción de Zn en pruebas de inmovilización sin regulación del pH sigue el orden decreciente $M4fZn \cong M1fZn > M4Zn > M1Zn$ es decir, las mayores retenciones correspondieron al material bentonítico enriquecido en mineral arcilloso, seguido de la toba purificada, continuando en la secuencia la bentonita y toba natural, respectivamente. El orden señalado constató que el proceso fue favorecido por el mayor contenido de esmectita en el sólido adsorbente al eliminarse las impurezas mineralógicas, dado el incremento de sitios de adsorción disponibles para la transferencia del ion.



7.2.2. Influencia del pH. Isotermas.

El pH del medio fue un factor que condicionó el proceso de adsorción debido a que modificó las cargas superficiales del adsorbente y la especiación química del metal. En las experiencias sin solución reguladora (7.2.1.) esta variable osciló entre 5.35 y 6.35 unidades de pH al usar material bentonítico como sustrato mientras que, los valores registrados para el sólido tobáceo fluctuaron entre 6.26 y 6.88 unidades de pH. En todas las prácticas, la amortiguación del pH a 4 por medio del uso del buffer conformado por ácido acético y acetato de sodio ($\text{HCH}_3\text{COO}-\text{NaCH}_3\text{COO}$) modificó la retención en forma desfavorable, consiguiéndose una transferencia menor respecto a los sistemas carentes del mismo, siendo los valores de este decrecimiento equivalentes a 5,2 % y 19,0 % en la fracción total y purificada del material tobáceo y para iguales fracciones del sustrato bentonítico 7,0 % y 16,4 %, respectivamente. Este efecto adverso se atribuyó principalmente a la existencia de un menor número de cargas negativas en los sustratos observados por mediciones de potencial zeta.

La regulación del pH a 8 favoreció la inmovilización en relación a los sistemas exentos de buffer, independientemente del material y fracción adsorbente evaluada. Se verificó un incremento en la retención de Zn con el empleo de la solución amortiguadora conformada por trihidroximetil amonio metano y ácido clorhídrico (TRIS-HCl) equivalente a 73 % en la fracción total del material tobáceo y 63 % al usar la fracción concentrada en argilominerales, respecto a los sistemas donde el pH no fue ajustado. La remoción de Zn por la bentonita también experimentó un aumento significativo que alcanzó 69 % y 64 % en la muestra sin purificar y concentrada en fracción arcillosa, respectivamente. Los tenores más elevados de captación se adjudicaron a un cambio en las cargas superficiales del adsorbente, observado por medidas de potencial zeta, el cual se tornó más negativo en un medio de mayor alcalinidad y también a la coexistencia de las especies Zn^{2+} y $\text{Zn}(\text{OH})^+$ en la fase líquida del sistema, lo que implica una mayor transferencia de la segunda para contrarrestar las cargas opuestas en el adsorbente. En los ensayos preliminares efectuados adicionando buffer a la solución adsortiva en ausencia de adsorbente (blanco), no se observó la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, razón por la cual fue desestimada la contribución por precipitación.



7.3. Retención de Cd y Pb en soluciones monosoluto por bentonita natural y purificada.

Influencia del pH. Isotermas.

Por lo general el grado de compactación natural de la toba exige para su extracción el uso de explosivos además, el empleo de esta roca como adsorbente requerirá eliminar las impurezas mineralógicas (en general elevadas) porque fue la fracción enriquecida la que mostró los mejores resultados. El método de extracción y la clasificación granulométrica aumentan el costo del material asimismo, con este último procedimiento se desaprovecha gran parte del recurso. Dos fueron las razones que llevaron a seleccionar al material bentonítico para proseguir el estudio de retención de cadmio y plomo (Cd y Pb), una de ellas es la simplicidad en la explotación ya que solo se utilizan unidades mecánicas para el arranque de esta roca y otra, el contenido de argilominerales que es superior al de la toba lo cual se traduce en menor porcentaje de descarte en el caso de optarse por un procedimiento de purificación para su aplicación a mayor escala. Las experiencias de adsorción con soluciones monosoluto de Cd y Pb como especie adsorptiva, se realizaron utilizando la bentonita natural (M4) y purificada en argilomineral luego del corte granulométrico por debajo de 2 μm (M4f), evaluando además el pH del medio sobre la cantidad retenida.

7.3.1. Retención de Cadmio.

Las prácticas de adsorción de Cd probaron que la eliminación de impurezas en la bentonita mejoró la retención. En los sistemas exentos de solución reguladora la fracción inferior de 2 μm retiene 29 % más en relación al material sin purificar, registrándose respectivamente valores de X_m equivalentes a 0,216 mmol.g^{-1} y 0,153 mmol.g^{-1} , respectivamente. Ensayos efectuados a distintos rangos de pH mostraron diferencias en la cantidad de Cd adsorbido respecto de aquellas donde no se utilizó buffer. En medio de mayor acidez, pH 4, la adsorción disminuyó 13,7 % en la muestra total y 9,2 % en la purificada mientras que, con soluciones ligeramente básicas la migración de Cd^{2+} a la interfase sólido/líquido fue mayor, esto representó un incremento de 12,7 % y 3,8 % en la remoción de los sólidos M4Cd-8 y M4fCd-8, respectivamente. El acrecentamiento en la adsorción de Cd a pH 8 fue principalmente causada por la mayor densidad de cargas negativas en la superficie del



material esmectítico, debido a que el pH no excedió el rango necesario para la formación de la especie $\text{Cd}(\text{OH})^+$, hidroxocación emergente en solución cuando el nivel supera las 8 unidades de pH.

7.3.2. Retención de Plomo.

El enriquecimiento en argilominerales del material bentonítico también favoreció la inmovilización de Pb en un valor equivalente a 12 % aunque, el incremento es menos significativo en contraposición con los niveles determinados en los ensayos de Zn y Cd, donde la diferencia de captación entre la fracción inferior de 2 μm y la fracción total fue de 20 % y 29 %, respectivamente. El pH naturalmente alcanzado por la suspensión osciló entre 5,47 y 7,89, rango donde coexisten las formas $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{OH})^+$, el ajuste a 4 de esta variable experimental atenuó la capacidad de remoción en ambas fracciones ensayadas producto de la modificación en las cargas superficiales, interferencia de los componentes de la solución amortiguadora y a la predominancia de la especie Pb^{2+} en la solución adsorptiva. La disminución en la muestra M4Pb-4 respecto a la M4Pb alcanzó un valor equivalente a 48 % en tanto que, el decrecimiento entre el sólido M4fPb-4 y M4fPb fue de 53 %. El ajuste a 8 del pH de la suspensión mejoró la migración de Pb desde el seno del líquido a la superficie del extractante, incremento equivalente a 5,9 % y 8,3 % para la bentonita M4 y su correspondiente purificación, M4f, en relación a los ensayos donde no se empleó solución reguladora, respectivamente. El diagrama de distribución de especies de Pb en función del pH indica que este ion precipita como $\text{Pb}(\text{OH})_2$ cuando esta variable es superior a 8 no obstante, se verificó que este precipitado no se formó al adicionar el buffer a las soluciones de diferente concentración sin sustrato, desestimándose la contribución por precipitación. En estas experiencias la adsorción se acrecentó básicamente por la existencia de un mayor número de cargas negativas en la superficie del sólido esmectítico situación que propicia que una elevada cantidad de iones de carga opuesta se depositen sobre el adsorbente, contribuyendo también en el proceso la presencia de la especie $\text{Pb}(\text{OH})^+$, ya que por la menor carga un número mayor fue atraída por el sustrato para contrarrestar las cargas negativas que serían igualmente compensadas por la forma Pb^{2+} pero en menor cuantía.



7.4. Retención comparativa de Zn, Cd y Pb en soluciones monosoluto por bentonita natural y purificada. Isotermas.

Las isotermas graficadas a partir de los datos empíricos logrados con las prácticas de adsorción de Zn, Cd y Pb correspondientes al uso de bentonita natural y purificada como adsorbentes sin regulación de pH, pertenecen al grupo L de la clasificación de Giles, el cual se caracteriza por una elevada afinidad entre adsorbente-adsorbato a bajas concentraciones con un decrecimiento paulatino de la misma a mayores tenores de la especie adsortiva en solución.

Se estableció el orden de adsorción contraponiendo los datos de la monocapa (X_m), parámetro obtenido al aplicar la expresión matemática de Langmuir a las isotermas de Zn, Cd y Pb trazadas a partir de los datos empíricos alcanzados bajo iguales condiciones de ensayo es decir, relación sólido/líquido y pH del medio. Contrastando los valores de X_m , calculados para los sistemas sin buffer (pH 5,5-6,5), pH 4 y 8, se determinó que la secuencia de retención de los metales en solución en general sigue el orden $Zn \gg Pb > Cd$, existiendo diferencias cuantitativas entre la muestra total y purificada, correspondiendo los mayores valores de adsorción al sólido concentrado en esmectita.

Según fue señalado, el pH de la suspensión resultó una variable importante en el proceso debido a que intervino en el estado eléctrico de la interfase sólido/líquido y en la química acuosa del metal, factores que condicionaron el valor de retención. Asimismo, el rango de pH del sistema modifica la afinidad adsorbato-adsorbente, lo cual fue comprobado a través del parámetro b calculado por la ecuación de Langmuir. La afinidad del Zn y Pb fue inferior a pH 4 y aumentó en niveles de mayor basicidad en relación al valor determinado a partir del sistema exento de solución reguladora y al utilizar la muestra total como adsorbente, tendencia que se conservó con el uso de la muestra purificada. En el caso del Cd, se observó que la energía de unión entre el ion y el sustrato fue más alta a bajos rangos de pH respecto al valor estimado al prescindir de buffer en el sistema no obstante, la mayor afinidad del Cd se consiguió en suspensión alcalina y esto ocurre con ambas fracciones del material bentonítico examinadas. Comparando este parámetro entre los distintos iones para iguales rangos, fue posible determinar que a pH natural y 8 la mayor intensidad de adherencia corresponde al Pb



más allá de la fracción sólida evaluada, tendencia que se modificó a pH 4 donde al experimentar con la muestra total el Cd fue el de mayor afinidad mientras que, en la fracción purificada el Pb resultó ser el ion más fuertemente retenido.

7.5. Retención de Zn, Cd y Pb, presentes en soluciones monosoluto, por bentonita en polvo y en extrudado. Influencia del tratamiento térmico hasta 750 °C.

La bentonita concentrada en argilominerales (M4f) exhibió mayor capacidad de inmovilización en relación a la muestra total (M4) no obstante, tras considerar ciertos aspectos inherentes a su posible aplicación a una escala mayor, la muestra M4 fue seleccionada para efectuar la segunda fase del estudio donde se evaluó la captación con el material en polvo y extrudado en estado natural y tratado por temperatura en un rango que fluctuó entre 150 y 750 °C. Los conformados constituyen otra posible forma de empleo, ya que facilita el manejo del sólido y suele ser más apropiada para sistemas dinámicos. El tratamiento de purificación agrega valor al material y otra modificación implica un costo mayor, lo cual limitaría su potencial uso en la depuración de grandes volúmenes de efluentes contaminados y esto explica la elección. Las retenciones para este análisis se llevaron a cabo preparando soluciones monosoluto de 500 mg L⁻¹.

El espaciado interlaminar de la esmectita, presente en la bentonita, fue modificado por efecto térmico, cambios estructurales observados al contrastar los difractogramas de la muestra total con el de las distintas porciones tratadas a diferentes temperaturas. El espaciado interlaminar del mineral arcilloso natural (15,50 Å) varió con el aumento de la temperatura (de 150 a 750 °C) hasta alcanzar un valor próximo de 9,5 Å en el material tratado a 750 °C, cambios verificados a través de la reflexión $d(001)$. Estos sólidos se utilizaron como adsorbentes por lo que fueron puestos en contacto con la solución conteniendo el catión a retener. Finalizado el tiempo de contacto sólido-liquido el material fue nuevamente analizado por difracción, estudio que evidenció la restitución de la distancia interlaminar en los sólidos tratados hasta 550 °C por contacto con la solución adsorptiva, recuperándose parcialmente a 650 °C y el procedimiento de preparación a mayor temperatura imposibilitó su rehidratación.



Soluciones monoiónicas de Zn, Cd y Pb de 500 mg.L^{-1} de concentración fueron utilizadas en los sistemas de adsorción batch a pH natural para evaluar el fenómeno de transferencia a la interfase sólido/liquido al usar en los sistemas a la bentonita en forma de polvo y extrudado, tratado a diferentes niveles de temperatura, constándose variaciones en los valores de adsorción en función de la rango térmico aplicado al sustrato. Los gráficos comparativos permitieron establecer el orden de remoción, donde los mayores valores correspondieron al Zn seguidos por Pb y Cd, más allá de la conformación y tratamiento térmico efectuado. El incremento de temperatura aplicada al sólido implicó un decrecimiento gradual en la captación del ion en solución y por consiguiente la tasa más alta de remoción se logró con el sustrato natural. El proceso de adsorción de Zn, Cd y Pb contenidos en soluciones monoiónicas resultó menos afectado al utilizar como adsorbentes los sólidos bentoníticos tratados hasta un rango térmico de $450 \text{ }^\circ\text{C}$, comprobándose una mayor reducción a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ donde los valores de merma fluctuaron entre 17 % y 41 % y a mayor temperatura los tenores porcentuales de inmovilización disminuyeron más de 70 %, respectivamente. Este comportamiento fue adjudicado a los cambios estructurales en la esmectita por efecto térmico relacionado a la pérdida de OH^- estructurales de la esmectita. La tasa de captación lograda con el material extrudado fue levemente inferior debido a que los mismos poseen menor superficie disponible para fijación de los iones en relación al material en polvo. Los conformados conservaron su forma tras 24 horas de contacto a partir de niveles de tratamiento equivalentes a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, desintegrándose totalmente a temperaturas inferiores.

7.6. Retención de Zn, Cd y Pb, presentes en soluciones bisoluto y trisoluto, por bentonita natural en polvo y en extrudado.

El sustrato M4 en forma de polvo y extrudado tratado a diferentes niveles de temperatura también fue contactado con soluciones bisoluto de Zn/Cd; Zn/Pb; Cd/Pb y trisoluto Zn/Cd/Pb, experiencias que permitieron verificar cambios en la tasa de transferencia de cada ion según los componentes de la mezcla y el sólido empleado.

A través de los ensayos realizados con soluciones adsorptivas compuestas por Zn/Cd, donde según los valores de pH registrados ambos metales predominan como especie Zn^{2+} y Cd^{2+} , se



determinó que el Zn tiene mayor afinidad con el adsorbente lo cual se verificó con todos los sustratos utilizados, este comportamiento fue atribuido al mayor potencial iónico del Zn en relación al Cd, propiedad que define la atracción electrostática entre sólido/especie adsorptiva en solución. La tasa de transferencia decayó paulatinamente con el aumento de temperatura de tratamiento del sustrato además, contrastando los valores de retención entre el material en polvo y extrudado, tratados a igual rango térmico, se observó una mayor decrecimiento en la retención al usar en los sistemas la forma extrudada, es decir semejante comportamiento al observado cuando los cationes se encuentran en solución monosoluto (7.5).

En los sistemas con soluciones adsorptivas de Zn/Pb, las lecturas de pH tomadas tras el equilibrio permitieron determinar que en la mayor parte de los sistemas los metales se encontraban en la forma Zn^{2+} y Pb^{2+} y solo en algunas pruebas se constató la presencia del hidroxocomplejo $Pb(OH)^+$ no obstante, en todas las experiencias el Zn fue retenido en mayor cuantía y esto ocurrió porque la atracción electrostática que define la afinidad del metal con la superficie del adsorbente, dada por el valor de potencial iónico de cada catión, fue mayor para el Zn. La remoción de ambos iones fue más elevada al usar el material natural y en forma de polvo, disminuyendo gradualmente al incrementar la temperatura de tratamiento. El detrimento en la capacidad de adsorción fue mayor en los extrudados en relación al material pulverizado a causa de la menor superficie de contacto con la solución.

Las lecturas de pH tomadas al concluir el ensayo de adsorción con soluciones bisoluto de Cd/Pb demostraron que en gran parte de los ensayos prevalecieron las formas Cd^{2+} y Pb^{2+} y también estos datos evidenciaron que en algunas pruebas coexiste la especie $Pb(OH)^+$, forma que en estas prácticas contribuyó a remover mayor tenor de Pb y la diferencia favorable a este último metal fue asimismo atribuida a las disímiles propiedades iónicas entre ambos metales, particularmente valor de radio iónico hidratado. Al igual que lo descrito en los ítems previos (7.5) la tasa de transferencia fue mayor con el material natural en polvo, decayendo la misma al incrementar la temperatura y este comportamiento se verificó con el sólido extrudado que en contraste con el sustrato sin conformar mostró valores más bajos de captación.

El comportamiento de adsorción del material bentonítico, pulverizado y extrudado sin tratamiento térmico y sometido a diferentes temperaturas, fue evaluado usando una solución



trisoluto conformada por Zn/Cd/Pb en igual concentración (aproximadamente 166 mg L^{-1}). La inmovilización del material extrudado fue inferior respecto al sustrato en polvo y el aumento del rango térmico de tratamiento causó una disminución progresiva en la capacidad de captación en ambas formas ensayadas. Las mediciones de pH tomadas en el equilibrio indicaron que en gran parte de los sistemas los iones se encontraban igualmente disponibles en las formas Zn^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} y solo en algunas pruebas donde el rango fue mayor a 6 unidades de pH se formó la especie $\text{Pb}(\text{OH})^+$. Igualmente estos ensayos mostraron que la secuencia decreciente de retención siguió el orden $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}$, más allá de la conformación y temperatura de tratamiento del material. La afinidad del Cd hacia el material bentonítico es más sensible comparada con la de los otros dos iones metálicos, esto se demostró a través de la secuencia citada y según la misma fue posible inferir que el potencial iónico resultó ser la propiedad determinante en la interacción sólido-cación ya que fue el Zn siempre adsorbido en forma preferencial con respecto a los otros metales contenidos en la fase líquida del sistema. El radio hidratado del Pb como así también la energía de hidratación es inferior al del Cd, esto significa menor cantidad de moléculas de agua asociadas y la pérdida de estas moléculas con mayor facilidad, características que aumentaron la afinidad del Pb frente al Cd, según la secuencia detallada.

Durante la búsqueda bibliográfica, realizada tanto al inicio como durante el avance del presente estudio, se hallaron distintos artículos de divulgación científica que dieron cuenta de la diversidad de materiales ensayados para lograr la acumulación preferencial de sustancias en fase acuosa sobre sus centros activos a través del fenómeno de adsorción como así también, fue posible advertir sobre la variedad de sustancias en solución acuosa y condiciones de ensayo evaluadas, lo cual muestra el interés de muchos investigadores por desarrollar materiales adsorbentes eficientes y económicos para disminuir la concentración de metales tóxicos a niveles aceptables e inocuos.

Este estudio constituye un pequeño aporte a tal esfuerzo y los resultados alcanzados mostraron que fue posible a escala laboratorio utilizar de modo eficiente tanto toba como bentonita, materiales que contienen minerales arcillosos del tipo esmectita, para la inmovilización de Zn, Cd y Pb presentes en soluciones acuosas. Además, a través del trabajo experimental se advirtió



que una mayor cantidad de esmectita en el material adsorbente, condición dada por naturaleza o por medio de un tratamiento de purificación, aumenta la capacidad de retención del sustrato. Igualmente, se observó una fuerte dependencia del pH sobre la capacidad de adsorción de los iones metálicos en solución por los minerales arcillosos ya sea por modificación de la especie del metal en fase acuosa o la carga superficial del adsorbente. Asimismo, se percibieron diferencias en el comportamiento de adsorción vinculadas a la conformación de la solución adsortiva. En solución monosoluto la retención de Zn fue mayor a la del Pb y Cd y la misma resultó afectada por la presencia de Pb y/o Cd en igual concentración es decir, en pruebas con soluciones bisoluto y trisoluto en tanto que, la remoción de Cd solo fue perturbada en presencia del Pb.

Los datos conseguidos son prometedores e incentivan a continuar la investigación debido a que antes de sugerir la posibilidad de aplicar los materiales evaluados en emprendimientos tendientes al saneamiento y conservación del medio ambiente, deberán examinarse otros aspectos vinculados a su utilización a mayor escala.

– BIBLIOGRAFIA –

BIBLIOGRAFIA

- Abu-Eishah S. I. (2008). Removal of Zn, Cd, and Pb Ions from water by Sarooj clay. *Applied Clay Science*, 42(1), 201-205.
- Airoldi C. y Critter S. (1997). Brazilian red latosol a typic soil as an exchanger: A thermodynamic study involving Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Ca and Na. *Clays and Clay Minerals*, 45, 125-131.
- Al-Degs Y. S., El-Barghouthi M. I., Issa A. A., Khraisheh M. A., Walker G. M. (2006). Sorption of Zn (II), Pb (II), and Co (II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 40(14), 2645-2658.
- Alpaca Arena M. (1998). Biolixiviación nueva: La opción Metalúrgica. *Rev. del Instituto de Investigación (RIIGEO), FIGMMG-UNMSM*, 1 (2).
- Alfin O., Ozbelge O. H., Dogu T. (1999). Effect of pH, flow rate and concentration on the sorption of Pb and Cd on montmorillonite. I. Experimental. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 74(12), 1131-1138.
- Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A. (2003). Removal of heavy metals from waste waters by natural and Na-exchanged bentonites. *Clays and Clay minerals*, 51(5), 475-480.
- Arnosio M, Kirschbaum A., Piccardo P., Vernuci M. y Roman Ross G. (2008). El pasivo minero de Pan de Azúcar, Puna de Jujuy: caracterización geoquímica e implicancias ambientales. *XVII Congreso Geológico Argentino*, 958-959.
- Baes CF, Mesmer RE. (1976). *Hydrolysis of cations*. Wiley, New York.



- Bailey S. E., Olin T. J., Bricka R. M., Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water research*, 33(11), 2469-2479.
- Baird C. (1998). *Environmental Chemistry*. Editorial Freeman and Co., New York, EEUU, 557 pp.
- Ballester A. (1991). *Minería Química*. Instituto Tecnológico Geominero de España, 487-544.
- Banat F., Al-Asheh S., Abu-Aitah L. (2001). Competitive adsorption of phenol, copper ions and nickel ions onto heat treated bentonite. *Adsorpt. Sci. Technol.* 20, 107-117.
- Bancks E., Ferreti L., Shucard D. (1997). Effects of low level lead exposure on cognitive function in children: A review of behavioral, neuropsychological and biological evidence. *Neurotoxicology*, 18 (1), 237-282.
- Baran E. J. (1995). *Química Bioinorgánica*. MC Graw Hill, 231-235.
- Barbier F., Duc G., Petit-Ramel M. (2000). Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 166(1), 153-159.
- Benjamin M. M. and J. O. Leckie. (1981). Multiple-site adsorption of Cd, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *Journal of Colloid Interface Science*, 79, 209-221.
- Bergaya F., Theng B. K., Lagaly G. (Eds.). (2011). *Handbook of clay science* (Vol. 1). Elsevier.
- Bernal-Casillas J. J., Ramírez-Meda W., Villalvazo-Naranjo J. (2011). Adsorción en zeolita y carbón activado para la eliminación de metales pesados en medio acuoso. *Contaminación de Aguas Subterráneas. MASyS – CYTED*, 195-209, 380 pp.
- Bhattacharyya K. G., Gupta S. S. (2007). Adsorption of Co (II) from aqueous medium on natural and acid activated kaolinite and montmorillonite. *Separation Science and Technology*, 42(15), 3391-3418.
- Bourg A. (1974). Uptake of zinc by clay minerals in freshwater. Washington State University, pp 160.



- Brenner I.B., Vats S., Zander A.T. (1999). A new CCD axially viewed ICP atomic emission spectrometer for simultaneous multi-element geoanalysis. Determination of major and minor elements in silicate rocks. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 1231-1237.
- Brigatti M. F., Galan E., Theng, B. K. G. (2006). Structures and mineralogy of clay minerals. *Handbook of clay science*, 1, 19-69.
- Brindley G. W. and Brown G. (1980). Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London, Ch. 5.
- Brown G., Nadeau P. (1984). Crystal structures of clay minerals and related phyllosilicates. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 311 (1517), 221-240.
- Bustillo M. y López Jimeno C. (2000). Recursos Minerales. Editorial Entorno Gráfico, 376 pp.
- Cao X., Ma L. Q., Rhue D. R., Appel C. S. (2004). Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock. *Environmental pollution*, 131(3), 435-444.
- Caro F. C., Medeot H. A. (2006). Rocas vulcano-sedimentarias. Depósitos, características y distribución. Inédito.
- Carretero León M. I y Pozo Rodríguez M. (2007). Mineralogía Aplicada. Salud y Medio Ambiente. Editorial Thomson, pp 406.
- Catts, J. G. and D. Langmuir. (1986). Adsorption of Cu, Pb, and Zn by MnO₂; applicability of side binding-surface complexation model. *Applied Geochemistry*, 1, 255-264,
- Ceipidor, U.B. (1994). Using thermoanalytical data. Part 7. DSC/DTA/DTG peak shapes depending on operational settings, equipment features, sample kinetic and thermodynamic parameters. *Thermochemica Acta*, 247(2), 347-356
- Clair N. Sawyer, Perry L. McCarty, Gene F. Parkin. (2000). Química para ingeniería ambiental. Cuarta Edición. MC Graw Hill.
- Clark S., Brown P. and Pitt R. (2000). Wastewater Treatment using Low-Cost Adsorbents and Waste Materials. Water Environment Federation and Purdue University Industrial Wastes Technical Conference. Water Environment Federation, CD-ROM
- Cochran W. G. (1982). Sampling Techniques. Jhon. Wiley, New York, pp 498.



- Cohen, R.R.H. (2006). Use of microbes for cost reduction of metal removal from metals and mining industry waste streams. *Journal of Cleaner Production*, 14, 1146 – 1157.
- Coles C. A., Yong, R. N. (2002). Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd. *Applied Clay Science*, 22(1), 39-45.
- Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M. (2002). Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology*, 182(1), 57-68.
- Corami A., Mignardi S., Ferrini V. (2007). Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite. *Journal of hazardous materials*, 146(1), 164-170.
- Danieli, J. C. (1997). Recursos Minerales. Carta Geológica y de Recursos Minerales del Departamento Zapala, Provincia del Neuquén. Dirección Provincial de Minería. Boletín No. 2.
- Danyun Li., Scala A., Yi Hua Ma. (1996). Adsorption and Characteristics of Base-Treated Pillared Clays. *Adsorption*, 2: 227-235.
- Darby, R. (1996). *Chemical Engineering Fluid Mechanics*, Marcel Dekker, pp 488.
- Dargel-Sulir, L. (1987). Differential thermal analysis (DTA) investigation of amorphous MoxNi1-x alloys. *Journal of the Less Common Metals*, 128, 225-230.
- Díaz Rodríguez L. A, Torrecillas R. (2002). Arcillas cerámicas: una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 41 (5), 459-470.
- Echeverría J. C., Zarranz I., Estella J., Garrido, J. J. (2005). Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of lead on illite. *Applied clay science*, 30(2), 103-115.
- Echeverría J.C., Churio E, y Garrido J.J. (2002). Retention mechanisms of Cd on illite. *Clays and Clay Minerals*, 50, 614-623.
- Etcı Ö., Bektaş N., Öncel M. S. (2010). Single and binary adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution using the clay mineral beidellite. *Environmental Earth Sciences*, 61(2), 231-240.



- Farrah H., Pickering W. F. (1977). The sorption of lead and cadmium species by clay minerals. *Australian Journal of Chemistry*, 30(7), 1417-1422.
- Farrah H., Pickering, W. F. (1979). pH effects in the adsorption of heavy metal ions by clays. *Chemical Geology*, 25(4), 317-326.
- Fernández Rubio R., Baquero Úbeda J.C., Lorca Fernández D., y Verdejo Serrano J. (2005). Balsas de Estériles Mineros y Efluentes Ácidos. Acidificación de suelos y aguas. Problemas y soluciones. *Serie Medio Ambiente*, 7, 15-21.
- Fernández Rubio R., Fernández Lorca S. y Arlegui J. (1986). Abandono de Minas – Impacto Hidrológico. Instituto Geológico Minero de España. E.T.S de Ingenieros de Minas, 188 pp.
- Ferrer A. (2003). Intoxicación por metales. *Anales Sis San Navarra*, 26, 141-153.
- Flogeac K., Guillon E., Aplincourt M. (2007). Competitive sorption of metal ions onto a north-eastern France soil. Isotherms and XAFS studies. *Geoderma*, 139(1), 180-189.
- Foo K. Y, Hameed B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.
- García Sánchez A., Ayuso Álvarez E. y Jiménez De Blas O. (1999). Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. *Clay Minerals*, 34, 469-477.
- Gener Rizo M., Alonso Lavernia J. M. (2002). Influencia de la composición mineralógica de puzolanas naturales en las propiedades de los cementos con adiciones. *Materiales de Construcción*, 52 (267), 73-77.
- Gil A., Korili S. A., Vicente M. A. (2008). Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 50 (2), 153-221.
- Giles C. H., D'Silva A. P., Easton I. A. (1974a). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 766-778.
- Giles C. H., MacEwan T. H., Nakhwa S. N., Smith D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. 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 Chemical Society*, 3973-3993.



- Giles C. H., Smith D., Huitson A. (1974b). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765.
- González A. (1996). Técnicas preventivas de la contaminación del agua en minería. Contribución a la investigación y gestión del agua subterránea. Eds. I. Morrell, J. R. Fagundo, 17- 39.
- Gordon Jeffery W. (2001). Un mundo de metales, donde se encuentran y para qué sirven. Consejo Internacional de metales y medio ambiente (ICME), 52 pp.
- Greene-Kelly. (1953). The Identification of Montmorillonite in Clays. *Journal of Soil Science*, 4 (2), 232-237.
- Griffin, R. A. and AU, A. K. (1977). Lead adsorption by montmorillonite using a competitive Langmuir equation. *Soil Science of Society America Journal*, 41, 880-882.
- Guggenheim S., Martin R.T. (1995). Definition of Clay and Clay Mineral: Join Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clays and Clay Minerals*, 43 (2), 255-256.
- Gwaltney-Brant SM. (2002). Heavy Metals. *Handbook of Toxicologic Pathology*. New York, 701-732.
- Harland C. E. (1994). Ion exchange: theory and practice. Royal Society of Chemistry, p. 289.
- He C., Makovicky E., Osbaeck B. (1996). Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 10(5), 351-368.
- Hein M. S. (2003). Copper deficiency anemia and nephrosis in zinc-toxicity: a case report. *S D J Med*, 56(4), 143-147.
- Herrera Herbert J. (2009). Introducción al drenaje de explotaciones mineras. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, 52 pp.
- Hevia R. (2007). Bentonita – Propiedades y Usos Industriales. SEGEMAR (Servicio Geológico Minero Argentino), Cuaderno Tecnológico No. 3, 6-22.
- Hevia R. (2008). Bentonita – Propiedades y Usos Industriales. *Cerámica. Cerámica y Cristal*, 140, 49-52.



- Hülsken A., Caro J.F., Fouga G., Ortega J. y Volzone C. (2000). Características adsorptivas de gases de un mineral tobáceo modificado. *Actas Jornadas SAM 2000 – IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga*, 1073–1080.
- Hülsken A., Hall Gómez D., Venaruzzo J., Ortega J., Volzone C. (2001). Remotion of chromium from water by treated tobaceous materials. *12th International Clay Conference and 3rd International Symposium on Activated Clays*, 619–624.
- Hunter R. J. (1993). *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press.
- Impiccini A. y Vallés J., (2002). Los depósitos de bentonita de Barda Negra y cerro Bandera, departamento Zapala, provincia del Neuquén, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 57 (3), 305–314.
- Inglezakis, V. J., Stylianou, M. A., Gkantzou, D., & Loizidou, M. D. (2007). Removal of Pb (II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. *Desalination*, 210(1), 248–256.
- Jain S.K., Vasudevan P. y Jha N.K. (1989). Removal of some heavy metals from polluted water by aquatic plants: Studies on duckweed and water velvet. *Biol Wastes*, 28, 115–126.
- Järup L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68, 167–82.
- Jhonson B. and Hallberg, K. (2005). Acid Mine Drainage Remedation Options: A review. *Science of The Total Environmental*, 3, 338.
- Jung J., Cho Y. H., Hahn P. (1998). Comparative study of Cu (II) adsorption on goethite, hematite and kaolinite: mechanistic modeling approach. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 19: 324–327.
- Kadirvelu K., Goel J., Rajagopal C. (2008). Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 153(1), 502–507.
- Kaya A., Ören, A. H. (2005). Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of hazardous materials*, 125(1), 183–189.
- Kelly E. G. y Spottiswood D. J. (1990). *Introducción al procesamiento de minerales*. Jhon Wiley, USA, pp 530.



- Kerr, P. H. (1965). *Mineralogía Óptica*. Editorial McGraw-Hill, Tercera Edición, 419.
- Kirschbaum A. y Murray J. (2011). *Minería y aguas ácidas: contaminación y prevención*. IBIGEO-CONICET, 1, 41-51.
- Kirschbaum A., Arnosio M., Menegatti N. y Ribeiro Guevara S. (2007). *Drenaje ácido de Mina La Concordia como fuente de contaminación del río San Antonio, Puna de Salta, Argentina*. V Congreso Hidrológico Argentino, 53-59.
- Klein C. y Hurlbut C. S. (1997). *Manual de Mineralogía*. Editorial Reverté, Vol. I, pp 368, 280-281.
- Kolthoff I. M., Meehan E. J., Sandell E. B. y Stanley Bruckenstein. (1979). *Análisis Químico Cuantitativo*. Editorial Nigar. Quinta Edición, pp 1231.
- Lackovic, K., Angove, M. J., Wells, J. D., & Johnson, B. B. (2003). *Modeling the adsorption of Cd (II) onto Muloorina illite and related clay minerals*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 257(1), 31-40.
- Lagaly G., Barrer R. M., Goulding K. (1984). *Clay-organic interactions [and discussion]*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 311(1517), 315-332.
- Landrigan P.J., Carlson J.E., Bearer C.F., Cranmer J.S., Bullard R.D., Etzel R.A. (1998). *Children's health and the environment: A new agenda for prevention research*. *Environ Health Perspect*, 3, 787-794.
- López Artiguez M. y Repetto M. (1995). *Estado Actual de la Toxicología del Cadmio*. *Toxicología Avanzada*, 393-424.
- Mackenzie R. C. (1970). *Diferential Thermal Analysis*. Vol I Academic Press – London and New York.
- Marques Palermo de Aguiar M. R., Cardoso Novaes A. (2002). *Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos*. *Quim. Nova*, 25 (6B), 1145-1154.
- Matte, T. D. (2003). *Efectos del plomo en la salud de la niñez*. *Salud pública de México*, 45(2), 209-211.
- Mazzoni, M. (1986). *Procesos y depósitos piroclásticos*. Asociación Geológica Argentina. Serie B, Didáctica y Complementaria 14: 1- 115



- Medeot H., (2008). Explotación de bentonitas del área Barda Negra, Departamento Zapala, Provincia del Neuquén. Inédito.
- Meilan D. (1984). Conveniencia de la utilización de tobas volcánicas en la construcción de viviendas económicas. Tesis de Maestría. Universidad de Guanajuato, México.
- Mishra P. C., Patel R. K. (2009). Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 319-325.
- Mohino F., Martin A. B., Salerno P., Bahamonde A. and Mendioroz S. (2005). High surface area monoliths based on pillared clay materials as carriers for catalytic processes. *Applied Clay Science*, 29, 125-136.
- Monterroso C., Macías F. (1998). Procesos de inmovilización de elementos traza en aguas acidas de mina. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 5, 59-70.
- Morin K.A y Hutt N.M. (2001). Description and assessment of drainage geochemistry. *Environmental geochemistry of minesite drainage: practical theory and case studies*. Vancouver, British Columbia, Canadá. Capítulo 4, 63-138.
- Moyad M.A. (2004). Zinc for prostate disease and other conditions: a little evidence, a lot of hype, and a significant potential problem. *Urol Nurs*, 24(1), 49-52.
- Navarro A. E., Ramos K. P., Campos K., Maldonado H. (2006). Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolímeros naturales: cationes divalentes y superficies activas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7(2), 115-128.
- Newman A.C.D. (1987). *Chemistry of clays and clays minerals*. Mineralogical society. London, Ch. 6.
- Noll K. E., Gournaris V. & Hou W. S. (1992). *Adsorption Technology: For Air and Water Pollution Control*. CRC Press, pp 376.
- Nordstrom D.K. y Alpers C.N. (1999). Geochemistry of acid mine waters. *The environmental geochemistry of mineral deposits. Reviews in Economic Geology*, SEG, Littleton, CO. USA. (6A), 133-156.
- Oyarzun J. y Oyarzun R. (2011). *Minería Sostenible. Principios y Prácticas*. Ediciones GEMM (Grupo de Estudios en Minería & Medioambiente), 423 pp.



- Oyarzun R., Higuera P., Lillo., (2011). Minería Ambiental. Una Introducción a los Impactos y Remediación. Ediciones GEMM (Grupo de Estudios en Minería & Medioambiente), 341 pp.
- Ozdes D., Duran C., Senturk H. B. (2011). Adsorptive removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of environmental management*, 92(12), 3082-3090.
- Pacheco J. A. T. (2004). Vulnerabilidad del agua subterránea frente a la actividad minera y prevención de la generación de aguas ácidas de mina. *Revista Latino-Americana de Hidrogeología*, 3, 99-109.
- Padilla-Ortega E., Leyva-Ramos R., Flores-Cano J. V. (2013). Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. *Chemical Engineering Journal*, 225, 535-546.
- Pamo E. L., Aduvire O. y Baretino D. (2002). Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. *Boletín Geológico y Minero*, 113, 3-21.
- Perry R. H., Green D. W., Molones J. O., 1992. *Manual del Ingeniero Químico*. Sexta Edición. Tomo IV. McGraw Hill.
- Pesavento M., Profumo A., Alberti G., Conti F. (2003). Adsorption of lead (II) and copper (II) on activated carbon by complexation with surface functional groups. *Analytica Chimica Acta* 480(1), 171-180.
- Picasso, G. y Sun M. D. R. (2008). Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 74(1), 57-74.
- Pinzón Bello J.A., Requena Balmaseda J. (1996). Caracterización y estudio reológico de una bentonita colombiana. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 35 (5) 337-344.
- Pistorio, M., Curutchet, G., Donati, E., Tedesco, P., 1994. Direct zinc sulphide bioleaching by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnology Letters* 16 (4), 419-424.
- Potgieter J. H., Potgieter-Vermaak S. S., Kalibantonga P. D. (2006). Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals engineering*, 19(5), 463-470.
- Pretorius P.J., Linder P.W. (2001). The adsorption characteristics of δ -manganese dioxide: a collection of diffuse double layer constants for the adsorption of H^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} . *Applied Geochemistry* 16, 1067-1082.



- Ramírez A. (2002). Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. *Anales de la Facultad de Medicina Universidad Nacional Mayor de San Marcos*, 63 (1) ,51-64.
- Razo I., Carrizales L., Castro J., Díaz-Barriga F. y Monroy M. (2004). Arsenic and Heavy Metal Pollution of Soil, Water and Sediments in a Semi-Arid Climate Mining Area in México. *Water Air and Soil Pollution*, 152: 129-152.
- Rivera Abarca L. M. (2004). Daño neurológico secundario a la intoxicación por plomo en niños. *Revista Facultad de Medicina*, 47 (4), 154-157.
- Rocha Castro E. (2000). Principios básicos de espectroscopia. Editorial UACH, 123-203.
- Rodríguez Y., Ballester A., Blásquez M.L., González F. y Muñoz J.A. (2001). La biolixiviación al comienzo del siglo XXI. *Revista de Metalurgia* 37, 616-627.
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing, K. (1999). Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications, Academic Press: London.
- Ruano A, Poschenrieder Ch., Barceló J. (1989). El zinc, nutriente esencial para los seres vivos. *Circ Farm*, 303, 181-200.
- Rueda M., Lago D., Volzone C., Ortiga J. (2007). Retención de Zn en solución, bajo diferentes condiciones experimentales, empleando tobas y bentonitas como adsorbente. *Actas del Congreso Binacional SAM/CONAMET*, 1431-1435.
- Rueda M.L., Venaruzzo J.L., Volzone C., Ortiga J., Lago D.C., Ortiz Ricardi A. (2005). Purificación de una Bentonita Natural para Incrementar la Capacidad de Retención de Zinc Presente en Aguas. *Actas del Congreso Binacional SAM/CONAMET*, 18-21.
- Salomons W., Förstner U., Mader P. (1995). *Heavy Metals: Problems and solutions*. Berlin, Springer Verlag, 412 pp.
- Salzman MB, Smith EM, Koo C. (2002). Excessive oral zinc supplementation. *J Pediatr Hematol Oncol*, 24(7), 582-584.
- Sanchez A. G., Ayuso E. A., De Blas O. J. (1999). Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. *Clay Minerals*, 34(3), 469-477.
- Sánchez L. E. (2000). Drenaje de Minas a Cielo Abierto. *Curso Internacional de Aspectos Geológicos de Protección Ambiental*. Capítulo 16, 354 pp.



- Sánchez Rial J. E. y Ferreira Centeno J. P. (2011). Drenajes Ácidos de mina. Alternativas de Tratamiento. Contaminación de Aguas Subterráneas. MASyS-CYTED, 25-40.
- Sari A., Tuzen M. (2014). Cd (II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite. Applied Clay Science, 88, 63-72.
- Sarma G. K., SenGupta S., Bhattacharyya K. G. (2011). Methylene blue adsorption on natural and modified clays. Separation Science and Technology, 46(10), 1602-1614.
- Satterfield C. N. (1991). Heterogeneous catalysis in industrial practice. McGraw-Hill, 2da Edición New York, pp 556.
- Schwartz J. (1994). Low-level lead exposure and children's IQ: A meta-analysis and search for a threshold. Environ Res, 65, 42-55
- Sdiri A., Higashi T., Chaabouni R., Jamoussi F. (2012). Competitive removal of heavy metals from aqueous solutions by montmorillonitic and calcareous clays. Water, Air, & Soil Pollution, 223(3), 1191-1204.
- Serrano V. G., Beltrán F. J., Segovia A. D. (1992). Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solution on activated carbon: Influence of pH and preozonization. Chemical engineering & technology, 15(2), 124-130.
- Shaw D. J. (1992). Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Oxford, Butterworth-Heinemann.
- Sheta A. S., Falatah A. M., Al-Sewailem M. S., Khaled E. M., Sallam A.S.H. (2003). Sorption Characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite. Microporous and Mesoporous Materials, 61: 127-136.
- Skoog D.A., Holler F. J., Nieman T.A. (1998). Principios de análisis instrumental, 5º ed.; Ed. McGraw-Hill, 219-239.
- Smith E. H., Lu W., Vengris T., Binkiene R. (1996). Sorption of heavy metals by Lithuanian glauconite. Water Research, 30(12), 2883-2892.
- Soria Santamaría F. (1983). Las puzolanas y el ahorro energético en los materiales de construcción. Materiales de Construcción, 33(190-191), 69-84.
- Sposito G. (1984). The Surface Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York.



- Sposito, G., Bingham F. T., Yadav S. S. y Inouye C. A. (1982). Trace metal complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge: II development of chemical models. *Soil Science of Society America Journal*, 6, 51-56.
- Srivastava P., Singh B. (2010). Effect of ionic strength on cadmium adsorption onto kaolinite in single- and multi-element systems. In 19th World Congress of Soil Science.
- Srivastava P., Singh B., Angove M. (2005). Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(1), 28-38.
- Srivastava V. C., Mall I. D., Mishra I. M. (2008). Removal of cadmium (II) and zinc (II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312(2), 172-184
- Staszczuk, P. (1997). Special applications of thermal analysis in the investigation of liquid/solid systems. *Thermochimica Acta*, 299(1-2), 133-140.
- Sun Kou M. R., Volzone C., Sapag K. (2004). Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. *CYTED*, pp 208.
- Tejedor de Leon A., Goulart Nunes D., Rubio J. (2001). Remoção de íons de metais pesados com bentonitas modificadas. VI SHMMT/XVIII ENTMME, 464-470.
- Teruggi, M.E., Mazzoni, M.M., Spalletti, L.A. y Andreis, R.R. (1978). Rocas Piroclásticas. Interpretación y Sistemática. Asociación Geológica Argentina. Serie B, Didáctica y Complementaria 5: 1-33.
- Tironi A., Trezza M., Irassar E., Scian A. (2012). Activación térmica de bentonitas para su utilización como puzolanas. *Revista de la construcción*, 11(1), 44-53.
- Tobón, J. I. (2000). Puzolanas en los alrededores de Irra. *Dyna*, 129, 78.
- Triantafyllou S., Christodoulou E., Neou-Syngouna P. (1999). Removal of nickel and cobalt from aqueous solutions by Na-activated bentonite. *Clay and Clay Minerals*, 47: 567-572.
- Tributsch, H. (2001). Direct versus indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 59(2), 177-185.
- Undabeytia T., Morillo E., y Maqueda C. (1996). Adsorption of Cd and Zn on montmorillonite in the presence of a cationic pesticide. *Clay Minerals*, 31, 485-490.



- Vallés J. M. y Impiccini A., (1999). Depósitos de Bentonitas Terciarias de Zapala y Añelo, Neuquén. Recursos Minerales de la República Argentina, Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, Anales 35, 1385-1390.
- Van Berkel R. (2007). Eco-Efficiency in primary metals production: context, perspectives and methods. *Resources, Conservation and Recycling*, 51: 511-540.
- Vaughan D.E.W. (1988). Pillared clays – a historical perspective. *Catalysis Today* 2 (528) 187-198.
- Vega S. (1998). Evaluación epidemiológica de riesgos causados por agentes químicos ambientales – Generalidades y toxicología. Tomo I, 130 pp.
- Venaruzzo J. L., Volzone C., Ortiga J., Rueda M. L., Ortiz Ricardi A., Lago D. C. (2004). Utilización de minerales adsorbentes en la retención de Zn en solución. Actas XXV Congreso Argentina de Química, 1345-1348.
- Venaruzzo J., Rueda M., Hall Gómez D., Ortiga J., Volzone C. (2000). Tratamiento ácido y alcalino de un mineral tobáceo de la provincia de Neuquén, para su análisis como adsorbente de gases. Actas X Congreso Argentino e Internacional de Cerámica, Vidrio y Refractario - V Congreso de Cerámica del Mercosur, 210-215.
- Venaruzzo J. L., Volzone C., Ortiga J., Rueda M. L., Ortiz Ricardi A. (2003). Estudio de adsorción de zinc en un material tobáceo alterado conteniendo minerales arcillosos. *Salud Ambiental y Humana – Una Visión Holística*. SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry). Instituto de Ciencias Ambientales y Salud, 16-18.
- Venaruzzo J.L., Volzone C., Ortiga J., Ortiz Ricardi A., Lago D.C., Rueda M.L. (2005). Adsorption of Cadmium and Zinc by natural mineral silicate from Argentine. *International Conference on Heavy Metals in the Environment*, 423.
- Venegris T., Binkiene R., Sveikauskaite A. (2001). Nickel, copper, and zinc removal from wastewater by a modified clay sorbent. *Applied Clay Sci*, 18: 183-190.
- Vilches, R. (2005). Eliminación de metales pesados en aguas mediante sistemas de lechos sumergidos: estudio microbiológico en las biopelículas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, España.



- Vogel A. I. (1960). *Química Analítica Cuantitativa*. Editorial Kapelusz, Vol. I: Volumetría y Gravimetría., pp 811.
- Volzone C. (2000). Catalizadores y adsorbentes iberoamericanos para la remoción de metales pesados en efluentes industriales. Ediciones CYTED, Madrid, España, 83-90.
- Volzone C. (2001). Pillaring of different smectite members by chromium species (Cr-PILCs). *Microporous and Mesoporous Materials* 49 (1) 197-202.
- Volzone C., Ortega J. (2000). O₂, CH₄ and CO₂ gas retentions by acid smectites before and after thermal treatment. *Journal of Materials Science*, 35 (21) 5291-5294.
- Volzone, C. Garrido, L.B. (2008) Use of modified hydroxy-aluminum bentonites for chromium(III) removal from solutions. *Journal of Environmental Management*, 88, 1640-1648.
- Volzone, C. (2004). Removal of metals by natural and modified clays, in "Vol. I. Clay Surfaces: Fundamentals and Applications, F. Wypych, KG. Satyanarayana (Eds.) Interface Science and Technology. Series Editor: Arthur Hubbard. Elsevier Academic Press. Netherlands Chapter 10, 2004, 290-320. ISBN: 0-12-088439-9; ISSN(series): 1573-4285.
- Wakeman K., Auvinen H., Johnson B. (2008). Microbiological and geochemical dynamics in simulate heap leaching of a polymetallic sulfide ore. *Biotechnology and Bioengineering*, 101, 739-750.
- Wills B. A. (1994). *Tecnología de Procesamiento de Minerales*. Tratamiento de menas y recuperación de minerales. Editorial Limusa, pp 568.
- Yang R.T., Baksh M.S.A. (1991). Pillared clays as a new class of sorbents for gas separation. *Am. Institute of Chemical Engineers Journal*, 37, 679-686.
- Yavuz Ö., Altunkaynak Y., Güzel F. (2003). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water research*, 37(4), 948-952.
- Younger P. L. (2005). Corrección de aguas ácidas de minas. Aplicación de métodos activos y pasivos en Europa. Acidificación de suelos y aguas. Problemas y soluciones. Instituto Geológico Minero de España. E.T.S de Ingenieros de Minas. Serie Medio Ambiente No. 7, 37-47.



Zasoski R. J y Burau R. G. (1988). Sorption and sorptive interaction of cadmium and zinc on hydrous manganese oxide. *Soil Science Society of American Journal*, 52, 81-87.

Zhu S., Hou H., Xue Y. (2008). Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite. *Applied Clay Science*, 40(1), 171-178.

Anexo A

– **TECNICAS ANALITICAS** –

Métodos Instrumentales

Anexo A

TECNICAS ANALITICAS

Métodos Instrumentales

Los métodos instrumentales permiten realizar la caracterización de un material bajo estudio; es decir, obtener información relacionada a su composición, estructura, morfología y propiedades en general a partir de la interacción de una señal eléctrica, luminosa o térmica entre otras, con una porción del mismo.

En el trabajo de tesis, inicialmente los sólidos arcillosos se estudiaron aplicando variadas técnicas que permitieron conocer su composición química como así también la conformación mineralógica y su respuesta al someterse a un programa de calentamiento controlado. Los métodos instrumentales empleados fueron Plasma Acoplado Inductivamente (ICP), Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG), respectivamente. Asimismo, los materiales adsorbentes recuperados al concluir los ensayos fueron analizados por Difracción de Rayos X (DRX).

En el presente Anexo se describirá el principio básico de cada una de las técnicas, siguiendo el orden en el cual fueron mencionadas precedentemente, las cuales hicieron posible caracterizar los materiales adsorbentes y también evaluar el proceso de adsorción al cuantificar el/los iones en solución una vez alcanzado el equilibrio como así también, relacionar las características fisicoquímicas de las tobas y bentonitas con la capacidad de retención de los metales tóxicos ensayados.



A.1. Análisis Químico Instrumental.

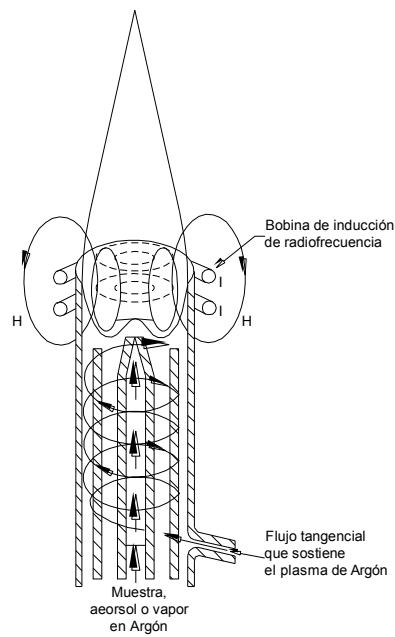
Existen diversas técnicas analíticas apropiadas para efectuar un análisis cuali-cuantitativo de los elementos químicos presentes en un material. Actualmente las más utilizadas son la Espectrometría Fluorescencia de Rayos X (FRX), la Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) y la Espectrometría de Absorción Atómica (EAA). La primera no requiere una preparación previa del material es decir, que se aplica sobre muestras sólidas mientras que, las dos últimas requieren la disolución de la muestra (Brenner y col, 1999) y ambas permitieron efectuar la caracterización química de los materiales usados como adsorbente en el presente trabajo de tesis, como así también evaluar el tenor de retención de los sólidos estudiados en diferentes condiciones de ensayo, razón por la cual serán solo estas las descriptas en el actual apartado.

A.1.1. Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).

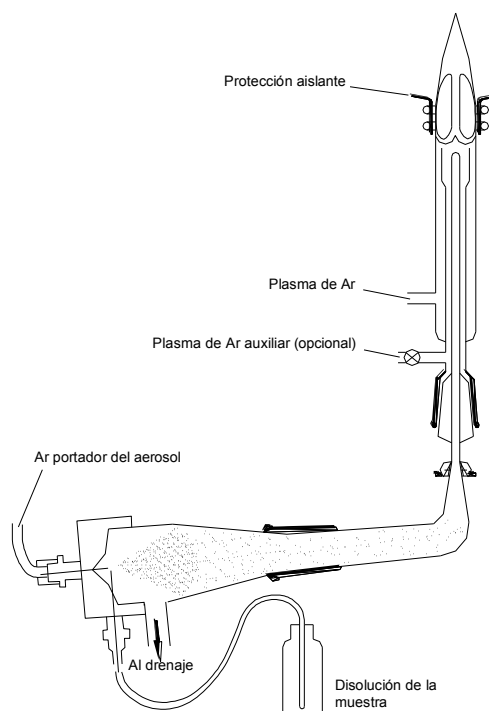
Mediante la técnica de ICP (Inductively Coupled Plasma), es posible efectuar la determinación cuali-cuantitativa de los componentes de una muestra, este procedimiento analítico de gran exactitud y rapidez se basa en la observación de los espectros de emisión, característicos para cada elemento. Los átomos excitados o ionizados emiten radiaciones y estas, tras focalizarse sobre un monocromador se transforman eléctricamente en datos útiles para la determinación elemental (Skoog y col., 1998).

Un plasma es un gas ionizado es decir, una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones (la concentración de ambos es tal que la carga neta se aproxima a cero). En el plasma de argón empleado en los análisis de emisión ICP, los iones argón y los electrones son las principales especies conductoras.

La ionización de una corriente de argón que circula por una antorcha, pieza consistente en una serie de tubos concéntricos (Figura A.1), se inicia por medio de una chispa procedente de una bobina de inducción Tesla situada al final de la antorcha y la cual es alimentada por un generador de alta frecuencia. Las temperaturas en un plasma ICP son muy elevadas (4.000 - 10.000 °K) y son suficientes para disociar las combinaciones químicas estables, incluso los óxidos refractarios, eliminándose las interferencias químicas.



La muestra, en forma de unas gotitas, se introduce dentro del plasma caliente mediante un flujo de argón de 0,3 a 1,5 L/min a través del tubo de cuarzo central. El dispositivo para la inyección del analito, Figura A.2, es semejante al nebulizador utilizado en el método de llama.





El sistema óptico del equipo, tiene por finalidad separar cada una de las radiaciones monocromáticas que forman el haz policromático y que permiten la identificación y cuantificación de cada uno de los elementos constituyentes de la muestra, debido a que la radiación electromagnética producida al liberar la energía absorbida en el plasma por los átomos así excitados para pasar a su estado fundamental es característica de cada elemento.

Desde el punto de vista óptico, los instrumentos para la espectroscopia de emisión son básicamente de dos tipos: secuenciales y multicanal. Los primeros (monocromáticos), menos complejos, poseen una rendija de entrada y otra de salida, midiendo las intensidades de línea una por una. Mientras que, los secuenciales (policromáticos) frecuentemente se programan para ir de la línea de un elemento a la de otro, deteniéndose el tiempo suficiente (unos pocos segundos) para obtener una relación señal/ruido satisfactoria. Los instrumentos multicanal se diseñan para medir simultáneamente las intensidades de las líneas de emisión de un gran número de elementos.

Los análisis químicos de los materiales adsorbentes (toba y bentonita) tanto en estado natural como así también purificados se realizaron en un laboratorio comercial localizado en Vancouver (Canadá), ACME Analytical Laboratories Ltd., mediante la técnica de ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) para la determinación multielemental.

A.1.2. Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA).

Esta técnica de análisis ha sido el método utilizado por más de medio siglo para la determinación de elementos en muestras analíticas. Según se mencionó en el ítem A.1. “Análisis Químico Instrumental”, para la cuantificación de los elementos constituyentes de una muestra la misma debe ser inicialmente puesta en solución para luego ser atomizada en una llama (Skoog y col., 1998).

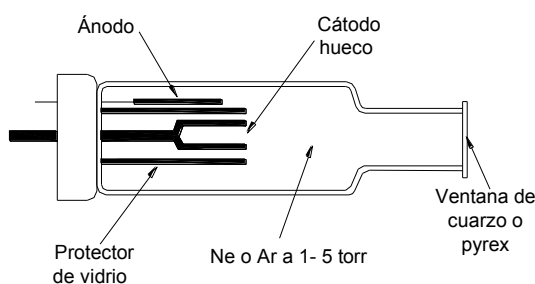
La muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Las gotas

formadas son conducidas a una llama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración.

La señal de la lámpara una vez que pasa por la llama llega a un monocromador, su finalidad es discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura.

Los átomos absorben y emiten radiación de exactamente la misma frecuencia o longitud de onda, ya que absorben radiación al pasar del estado basal a un estado excitado y teóricamente emiten la misma frecuencia de radiación en el proceso inverso, por lo tanto si se tiene una fuente de excitación en donde el elemento excitado es el mismo que se va a analizar, la radiación emitida va a ser captada únicamente por el elemento que es idéntico al de la fuente luminosa. Por ejemplo: si se desea cuantificar Zn en una llama, se hace irradiar ésta con radiación emitida por átomos de Zn, ésta va a ser absorbida únicamente por los átomos de Zn que se encuentran en la llama y no por los átomos de cobre, cadmio, o níquel o algún otro elemento presente, ya que la radiación que pasa por la flama corresponde únicamente a los niveles energéticos del Zn (Rocha Castro, 2000).

La lámpara de cátodo hueco constituye la fuente de radiación más ampliamente difundidas en EAA, consisten en un cilindro de vidrio sellado al vacío y con un gas inerte en su interior. Dentro de este mismo cilindro se encuentran dos filamentos, uno de ellos es el cátodo y el otro el ánodo. El ánodo generalmente es un alambre grueso de níquel o tungsteno, el cátodo es en forma de una



Existen dos tipos de arreglos nebulizador/quemador: **(a)** de premezclado o flujo laminar y **(b)** de consumo total y es el primero (a) el más utilizado en los modernos equipos de EAA, Figura A.4. La muestra líquida debe ser conducida al quemador y esto se hace por efecto Venturi, creado cuando el oxidante (por ejemplo aire) se introduce a través de un tubo generando vacío, esto produce la succión de la muestra líquida a través del tubo capilar. Además, el mencionado efecto favorece la formación de pequeñas gotas cuando la solución se hace impactar sobre un cuerpo sólido de diseño y geometría adecuada. El combustible necesario (generalmente acetileno) se introduce directamente a la cámara del nebulizador por medio de un conducto adicional (Skoog y col., 1998).

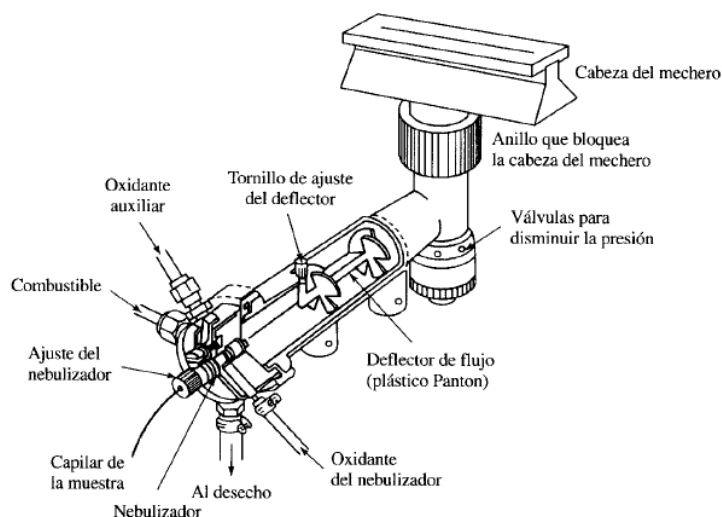


Figura A.4. Quemador de flujo laminar de un espectrofotómetro de absorción atómica.

Dado que el oxidante que se introduce a través del nebulizador para el efecto Venturi es insuficiente para una adecuada combustión, el resto requerido se introduce a la cámara del nebulizador por medio de un conducto adicional. El resultado es que el quemador lleva finalmente una mezcla oxidante (aire) y combustible (acetileno) que transportan pequeñas gotas de la muestra aspirada.

Cuando una solución acuosa es aspirada y dirigida hacia una llama, en esta ocurre una serie de eventos que conducen a la formación de átomos en la misma. La atomización es una etapa crítica en el procedimiento, dado que una serie compleja de procesos tiene lugar en la llama. El primero es la desolvatación donde se evapora el disolvente hasta producir un



aerosol molecular, posteriormente de gran parte de estas moléculas origina un gas atómico y seguidamente los átomos así formados se ionizan originando cationes y electrones. Asimismo, se producen otras moléculas y átomos en la llama a causa de las interacciones del gas combustible con el gas oxidante y con las distintas especies de la muestra.

Para el análisis cuantitativo por Espectroscopia de Absorción Atómica se prepara una serie de estándares, con ellos se traza una curva de calibración y con esta base gráfica se determina la concentración de las soluciones problema. A través de este procedimiento de análisis químico instrumental es posible realizar la determinación de más de 60 elementos.

La concentración de Zn, Cd y Pb tanto en la solución adsortiva (Ci) como en la fase líquida del sistema al concluir las experiencias de adsorción (Ce) fue medida aplicando la técnica instrumental descrita, usando un equipo ATI Unicam 929. El mismo, posee como sistema de atomización un mechero de flujo laminar y la reacción de combustión en el quemador se logra combinando los gases aire/acetileno.

A.2. Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X constituye la técnica más utilizada para la identificación de minerales y es asimismo de gran utilidad en la caracterización de los constituyentes de una roca, particularmente aquellas de origen sedimentario y carácter arcilloso. Este método instrumental de análisis hace posible reconocer minerales en todos los materiales que presentan estructura cristalina es decir, que tienen un ordenamiento interno.

Los rayos X se obtienen en un tubo donde los electrones que provienen de un filamento calentado, denominado cátodo, bombardean un anticátodo de metal que actúa como blanco. Los electrones alcanzan una alta energía tras someter al sistema a una elevada diferencia de potencial, la radiación resultante emerge a través de una ventana de berilio y está conformada por dos componentes:

- Una banda continua de radiación, la cual se origina por los electrones del filamento al convertir su energía cinética en rayos X, luego de colisionar con los átomos del metal blanco (anticátodo).

- Un conjunto de líneas de intensidad variable conocidas como radiación característica, las cuales representan la energía liberada en el reordenamiento de los electrones orbitales de los átomos del metal del anticátodo, después de la expulsión de uno o más electrones durante el proceso de excitación.

El conjunto de líneas generadas dependerá del metal empleado como anticátodo, siendo los más frecuentemente utilizados el cobre y el cobalto. A fin de lograr una radiación de rayos X más pura, esto significa con una longitud de onda única, la radiación proveniente del tubo de rayos X atraviesa un filtro o un cristal monocromador consiguiéndose así reducir las líneas espectrales innecesarias.

La interacción entre la radiación X y la materia cristalina causa una dispersión y en la misma surgen interferencias tanto constructivas como destructivas. Cuando los rayos están desfasados media longitud de onda, producirán interferencia destructiva sin embargo, si los rayos están exactamente desfasados una longitud de onda en la interferencia se refuerzan originándose la difracción. Un haz difractado está compuesto de rayos coherentemente dispersados y en la Figura A.5 se muestra el esquema comúnmente utilizado para describir el fenómeno de interferencia constructiva que da origen a la Ley de Bragg.

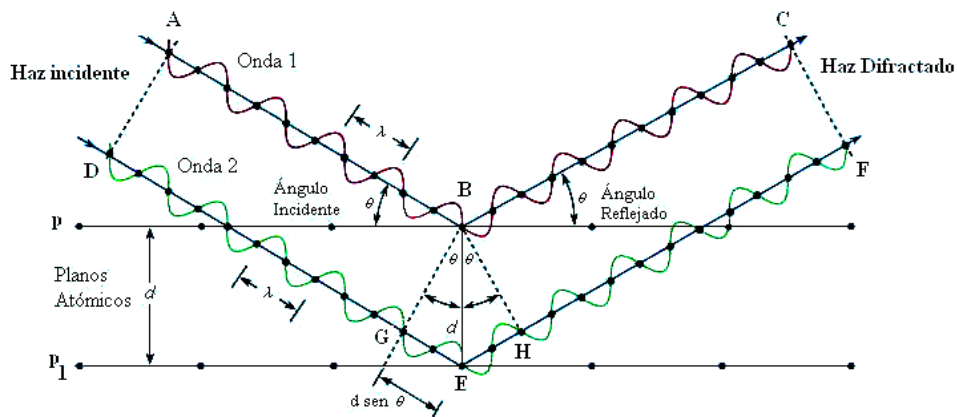


Figura A.5. Representación esquemática de la Ley de Bragg

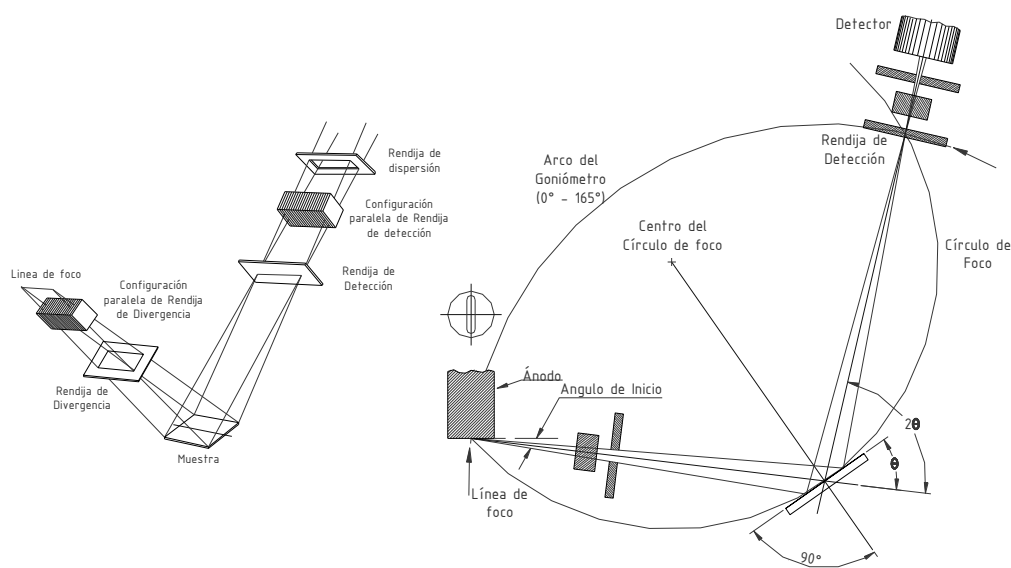
La ley de Bragg se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$$

Donde n es un número entero (1, 2, 3,... n) que indica el orden de la reflexión, λ la longitud de onda de los rayos X (generalmente $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), d la distancia entre planos paralelos y θ el ángulo de incidencia. Los rayos X son difractados por el cristal solo si se cumple que el ángulo de incidencia $\text{sen}\theta$ es igual a $2d/n\lambda$, para todos los demás ángulos tienen lugar interferencias destructivas.

En el estudio de los minerales, los rayos X se pueden hacer incidir sobre un cristal o sobre una muestra pulverizada. El segundo método mencionado, denominado de polvo, permite disponer de un gran número de familias de planos que pueden difractar dado que la muestra esta desorientada.

En el método de polvo, la muestra se encuentra finamente pulverizada por lo cual existen partículas cristalinas con sus planos reticulares en todas las direcciones posibles. El material colocado en un portamuestras se introduce en el difractómetro de rayos X para ser sometido a la acción de la radiación X que incide en forma continua en distintos ángulos. En la Figura A.6 se exhibe la geometría de un difractómetro de polvo con sus diversos elementos



En el estudio de sólidos en polvo los resultados se exhiben en difractogramas y los mismos revelan una serie de picos. El eje de abscisas corresponde el ángulo 2θ y el eje de ordenada



muestra la intensidad del pico difractado. Además de identificar las fases cristalinas presentes, los difractogramas también son útiles para determinar su proporción a través de diversos procedimientos. En el caso de que el material no presente un ordenamiento interno en su estructura, se obtiene una banda de difracción que informa respecto al carácter amorfo del sólido, caso que ocurre por ejemplo con el vidrio volcánico.

En los minerales arcillosos comúnmente se produce el ensanchamiento en las reflexiones correspondientes a estos argilominerales, razón por la cual para identificar correctamente estos minerales las muestras son orientadas de manera que las partículas se dispongan sobre sus planos (001), lográndose así reforzar la intensidad originada en su estructura por los mismos.

Para la preparación de una muestra orientada se parte de una suspensión del material que se deja orientar y secar sobre un portaobjeto. Además, si la muestra orientada es tratada con un compuesto orgánico como el etilenglicol se produce la expansión de los minerales arcillosos y a través de este procedimiento es posible determinar la presencia de ciertos argilominerales, en el caso de la esmectita el espaciado interlaminar se incrementa hasta alcanzar un valor aproximado de 17 Å. Un tratamiento térmico posterior llevado a cabo a 600 °C también facilita la identificación de especies dado que la separación entre laminas se reduce a un valor determinado que en la esmectita equivale a 9,8 Å, aproximadamente (Brindley and Brown, 1980).

Los análisis por difracción mostrados en el Trabajo de Tesis fueron realizados en el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), utilizando un difractómetro de polvo Philips PW 3010 con radiación de Cu K α y filtro de Ni a 40 kV y 20 mA.

A.3. Métodos de Análisis Térmicos.

Los análisis térmicos comprenden un conjunto de técnicas en las que se mide la propiedad física de un material y/o sus productos de reacción como una función de la temperatura, mientras el mismo se somete a un programa de calentamiento controlado (Mackenzie, 1970).



Estos métodos incluyen el Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG). Los resultados experimentales obtenidos en los análisis térmicos se encuentran fuertemente afectados por la velocidad de calentamiento (Ceipidor, 1994). Como norma general, se suele trabajar con velocidades de calentamiento comprendidas entre 5-10 °C/min.

A.3.1. Análisis Termogravimétrico (TG).

Mediante esta técnica se observa la evolución del peso de una muestra frente a la temperatura y permite evaluar las posibles ganancias o pérdidas de peso de la misma causadas por deshidratación, descomposición, absorción, entre otras. El equipo que realiza el ensayo se denomina Termobalanza o Analizador Termogravimétrico y las curvas obtenidas con esta técnica se llaman curvas termogravimétricas o curvas TG, en las cuales se representa el peso en el eje de ordenada y la temperatura en el eje de abscisa. Gráficamente, es posible representar una curva termogravimétrica normal (TG) es decir, trazar la pérdida de masa en función de la temperatura y también la derivada de la curva termogravimétrica (DTG), esta última permite diferenciar procesos más claramente.

A.3.2. Análisis Térmico Diferencial (ATD).

El análisis Térmico Diferencial se caracteriza porque la propiedad física medida es el incremento de la temperatura (ΔT) es decir, la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia, cuando ambos se someten a un programa de calentamiento. En la curva de ATD por convención ΔT se representa en el eje de ordenada mientras que, en el eje de abscisa se representa la temperatura.

Los cambios de temperatura son detectados en forma diferencial, como se esquematiza en la Figura A.7, donde T_m es la temperatura de la muestra, T_r es la temperatura en el material de referencia (inerte) y la diferencia de temperaturas $T_m - T_r$, es la función que se mide.

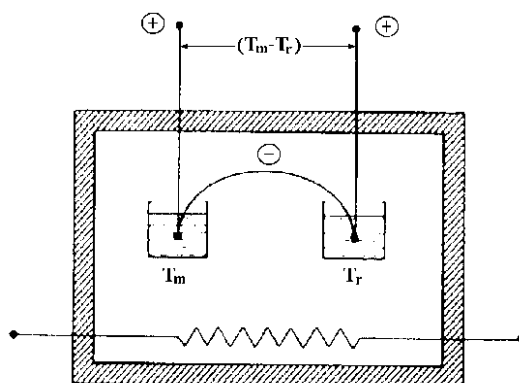


Figura A.7. Sistema básico de ATD

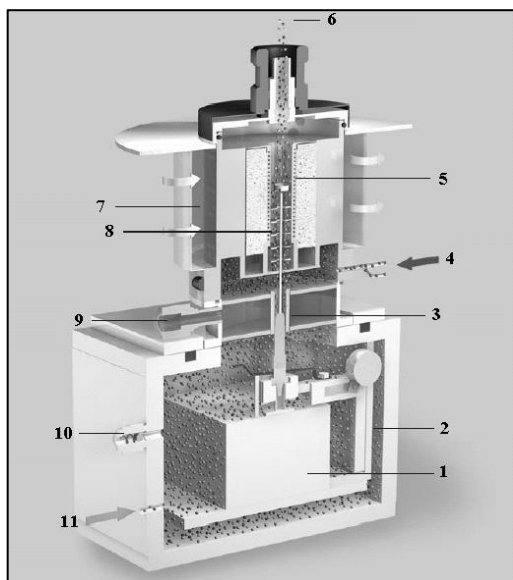
En el termograma diferencial, los picos del análisis son el resultado tanto de cambios físicos, como de reacciones químicas inducidas por los cambios de temperatura en la muestra. Entre los procesos físicos endotérmicos se incluyen la fusión, la vaporización, la sublimación, la absorción y la desorción (Staszczuk, 1997). La adsorción y la cristalización son generalmente exotérmicos (Dargel-Sulir, 1987). Las reacciones químicas pueden ser exotérmicas o endotérmicas. Entre las reacciones endotérmicas se encuentra la deshidratación, reducción en una atmósfera gaseosa y descomposición. Las reacciones exotérmicas incluyen oxidación, polimerización y reacciones catalíticas.

El equipo de ATD se compone básicamente de un horno calefactor y su programador, un soporte donde se colocan las dos sustancias con termocuplas para medir su temperatura, un sistema para controlar la atmósfera de reacción, un sistema para coleccionar las mediciones de las termocuplas y un registrador o graficador.

La muestra y la sustancia de referencia inerte, generalmente alúmina, se introducen en pequeños crisoles de platino, aluminio u otro material. Los crisoles se colocan sobre termopares, uno para la muestra y otro para la referencia, este conjunto se ubica en el interior de un horno calentado eléctricamente.

Generalmente las cámaras de la muestra y de referencia en equipo para análisis térmico diferencial están diseñadas para permitir la circulación de un gas inerte, tal como nitrógeno, o un gas reactivo como oxígeno o aire. Algunos sistemas también tienen la capacidad de operar a altas y bajas presiones.

El equipo de Análisis Térmico Simultáneo consiste en un dispositivo que unifica el ATD y el TG, realizando la medida de la variación de peso y la diferencia de temperatura con un inerte al mismo tiempo, durante un programa de temperatura. En la Figura A.8, se muestra un esquema del diseño de un equipo comercial.



1. Microbalanza.
2. Cámara de pesado.
3. Regulador de altura del portamuestras.
4. Gases de purga.
5. Muestra.
6. Salida de gases.
7. Refrigeración del horno.
8. Disipador de calor.
9. Control termostático.
10. Alivio de presión.
11. Gas protector.

Figura A.8. Esquema del Equipo de ATD/TG

Los análisis de ATD-TG exhibido en el Trabajo de Tesis se efectuaron en un equipo Netzsch STA 409, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, usando $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como referencia, equipo que funciona en el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC).

A.4. Potencial Zeta.

Las propiedades y el comportamiento de cualquier material pueden verse considerablemente afectados por la carga en su superficie. El potencial zeta (ξ) es una propiedad física que tiene cualquier partícula que se encuentra en una suspensión, brinda información respecto a su carga superficial y la determinación aporta datos útiles para comprender y controlar los fenómenos vinculados a esta carga (Hunter, 1993).

La medición del potencial zeta para diferentes sólidos se lleva a cabo con la finalidad de conocer el punto isoeléctrico es decir, el valor de pH donde el ξ es cero. También, para caracterizar la estructura química y densidad de carga superficial.

Cuando dos fases se encuentran en contacto, entre ellas generalmente se desarrolla una diferencia de potencial (Shaw, 1992) y la interfase está fuertemente marcada por una separación de cargas eléctricas. Los sólidos con carga eléctrica negativa inicialmente atraen iones positivos en solución, formando así una capa de contra-iones denominada capa de Stern. Otros iones positivos aún son atraídos por el sólido sin embargo, estos son rechazados por la capa de Stern y por otros cationes que intentan aproximarse a la superficie negativamente cargada. Este equilibrio dinámico origina una capa difusa de contra-iones que puede visualizarse como una atmosfera cargada, Figura A.9.

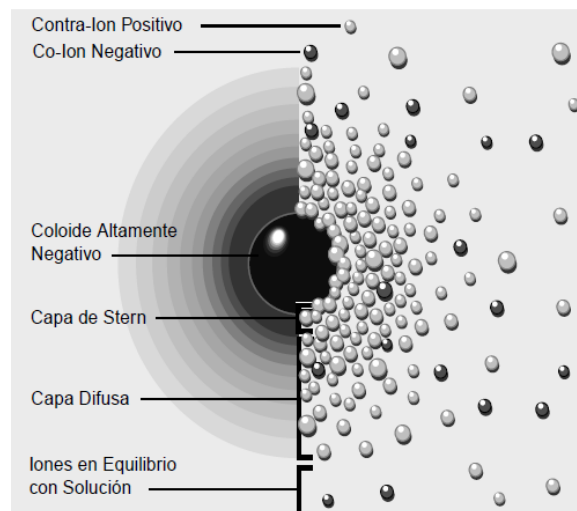


Figura A.9. Distribución de cargas en la interfase sólido-líquido.

La parte izquierda, muestra el cambio en la densidad e cargas alrededor de un sólido y la parte derecha, la distribución de cationes y aniones alrededor del sólido cargado.

Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa son llamados doble capa y su espesor depende del tipo y concentración de los iones en solución. El sólido negativo y su atmosfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. El mismo, presenta un valor máximo en la superficie y decrece paulatinamente con la distancia,



aproximándose a cero fuera de la capa difusa. Un punto de particular importancia se sitúa en la unión de la capa difusa y de Stern, este potencial se identifica como potencial zeta y su medición es simple.

Particularmente en los sólidos arcillosos las características superficiales controlan la adsorción de especies iónicas en la interfase sólido/líquido. Estos materiales se cargan positivamente a bajos valores de pH (ácido) y negativamente cuando esta variable se incrementa (básico). El pH al cual la carga neta superficial es cero, se lo denominado punto de carga cero (p.z.c) y los iones H^+ y OH^- son los determinantes del potencial. La acidez o basicidad de las superficies sólidas pueden determinarse cualitativamente midiendo el potencial ξ de la superficie en función del pH y su medición, en los materiales purificados ensayados en el presente trabajo de tesis, fue realizada con un equipo Zeta Potencial Analyzer 90Plus BIC, variando el pH de la suspensión entre 3 y 9 unidades a través de la adición de KOH y HCl.

Anexo B

– ARTICULOS PUBLICADOS –

Revistas y Actas de Congreso

Anexo B

ARTICULOS PUBLICADOS

Revistas y Actas de Congreso

La programación de las condiciones de ensayo y la realización de las prácticas siguiendo el plan elaborado, permitió obtener diversos resultados que fueron utilizados para la confección de trabajos presentados en revistas de divulgación científica y además, posibilitó a los integrantes del proyecto de investigación participar en diferentes congresos nacionales e internacionales, lo cual fue en lo personal una experiencia sumamente enriquecedora.

A continuación se mostrará solo la síntesis de cada una de las publicaciones logradas durante el desarrollo del proyecto de investigación denominado “Adsorción desorción de iones metálicos por minerales arcillosos. Evaluación de soluciones con mezcla de elementos metálicos”, llevado a cabo en forma conjunta entre el CETMIC (Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica) y el AUZa (Asentamiento Universitario Zapala), en el marco del cual se realizó este trabajo de tesis doctoral.



**STRUCTURAL MODIFICATION OF A LAMELLAR SOLID BY THERMAL TREATMENT.
EFFECT ON THE Cd AND Pb ADSORPTIONS FROM AQUEOUS SOLUTION ^[1]**

S. Y. Martinez Stagnaro^(a), M. L. Rueda^(a), C. Volzone^(b) and J. Ortega^(b)

^(a) Asentamiento Universitario Zapala, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.

^(b) Centro de tecnología de Recursos Minerales y Cerámica – CETMIC (CICPBA, CONICET, La Plata).

ABSTRACT.

The clay minerals, lamellar solids of aluminum silicate hydrate of layer structure, present physical and chemical properties that are attractive for applications in different industries. These materials represent a promising option to achieve retention of certain contaminants present in the aqueous solution, due to their natural ability for adsorption. Heavy metals such as lead, cadmium, mercury, copper and zinc, etc., contained in effluents produced by various anthropogenic activities constitute an important phase of pollution. Adverse effects on the health of the population because of the deteriorating quality of watercourses require reversing the current situation. This study evaluates the adsorption of lead and cadmium in aqueous solution by a bentonite, a rock composed majorly by clay minerals of the smectite group. The adsorption capacity was analyzed in the natural condition of the bentonite and after thermal treatment up to 750°C.

Keywords. *Adsorption, thermal treatment, lead, cadmium, bentonite.*

^[1] Procedia Materials Science 1 (2012) 180 – 184

Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of SAM/CONAMET 2011.



INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT ON BENTONITE USED AS ADSORBENT FOR Cd, Pb, Zn RETENTION FROM MONO-SOLUTE AND POLY-SOLUTE AQUEOUS SOLUTIONS ^[2]

Susana Yamila Martinez Stagnaro^(a), Cristina Volzone^(b), Mónica Luciana Rueda^(a)

^(a) Asentamiento Universitario Zapala, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.

^(b) Centro de tecnología de Recursos Minerales y Cerámica – CETMIC (CICPBA, CONICET, La Plata).

ABSTRACT.

The retentions of Zn, Cd and Pb cations by one treated bentonite up to 750 °C were analyzed. The retentions were evaluated by using mono- and poly-solute aqueous solutions of such cations. The adsorptions were carried out in batch system at room temperature. The solid/liquid ratio was 2% wt.v⁻¹. The solids were characterized by X-ray diffraction, thermal and chemical analyses. The Zn cation from mono- or polysolute-solutions was retained in higher amount than Cd and Pb cations in similar solution types by bentonite. The retentions were effective up to 450 °C calcined bentonite, after that, the retention capacity decreased in concordance with dehydroxylation of the structure of clay minerals.

Keywords. *adsorption, thermal treatment, clay, heavy metals*

^[2] Materials Research. 2012; 15(4): 549-553

Received: October 1, 2011; Revised: April 16, 2012



ADSORCIÓN DE CADMIO EN SOLUCIÓN UTILIZANDO COMO ADSORBENTE MATERIAL TOBÁCEO MODIFICADO ^[3]

Mónica L. Rueda^(a), Cristina Volzone^(b) y Susana Y. Martínez^(a)

^(a) Asentamiento Universitario Zapala, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.

^(b) Centro de tecnología de Recursos Minerales y Cerámica – CETMIC (CICPBA, CONICET, La Plata).

RESUMEN.

Se estudia la adsorción de iones de cadmio en solución por un mineral tobáceo, procedente de la Provincia de Neuquén, Argentina, utilizado en forma natural y luego de concentrado en fracción arcilla. El análisis químico fue efectuado por Plasma Acoplado Inductivamente y la composición mineralógica fue identificada por Difracción de Rayos X. La isoterma de adsorción fue obtenida usando cadmio en solución en el rango de concentración de 100 a 1000 ppm. El ensayo experimental se llevó a cabo con una relación sólido/liquido de 2 % p/v y tiempo de contacto de 24 horas. La retención de cadmio se determinó por diferencia entre la concentración inicial y la concentración luego del contacto con el sólido, lectura efectuada por espectrometría de absorción atómica. La mayor proporción de fracción arcillosa (esmectita e illita) lograda por la purificación, permitió reducir el contenido de cuarzo y feldespato y aumentar la capacidad de adsorción de 15.75 a 22.86 mg·g⁻¹.

Palabras claves: *adsorción, cadmio, material tobáceo, mineral arcilloso, purificación*

^[3] Información Tecnológica Vol. 21(4), 75-78 (2010)
Recibido Sept. 07, 2009; Aceptado Nov. 20, 2009; Versión Final recibida Dic. 21, 2009



DESORCIÓN DE Cd Y Pb RETENIDOS EN UN MINERAL BENTONÍTICO NATURAL Y TRATADO TÉRMICAMENTE UTILIZANDO UNA SOLUCIÓN DE H₂SO₄ ^[4]

Susana Y. Martínez Stagnaro^(a), Mónica L. Rueda^(a), Cristina Volzone^(b)

^(a) Asentamiento Universitario Zapala, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.

^(b) Centro de tecnología de Recursos Minerales y Cerámica – CETMIC (CICPBA, CONICET, La Plata).

RESUMEN.

En los últimos años se han llevado a cabo diversas investigaciones referidas a la remediación de efluentes con contenidos variables de metales, los que de acuerdo a su concentración y naturaleza pueden llegar a ser nocivos para la biota. Entre los metales más perjudiciales se encuentran el cadmio y el plomo, cationes comunes en variados procesos industriales.

Uno de los procedimientos más estudiados, debido a su factibilidad y bajo costo, es la retención sobre minerales arcillosos, los cuales actuarían como adsorbentes. Esta técnica consiste básicamente en atraer cationes como compensadores de cargas que provienen de las capas. La fijación de los cationes adsorbidos dependerá de la interacción adsorbente-adsorbato. En determinados casos se pretende que el catión quede retenido fuertemente formando un sistema inerte o recuperar el catión retenido, si fuera posible. Con la finalidad de evaluar el comportamiento a la desorción de Cd y Pb retenidos en una arcilla a partir de soluciones monosolutos, se realizaron ensayos utilizando solución 0.1 N de ácido sulfúrico. Las evaluaciones a las desorciones se realizaron sobre una bentonita de la provincia de Neuquén en su condición natural y modificada térmicamente a temperaturas de 300 y 550 °C, previamente adsorbidas con Cd y Pb. El proceso de la adsorción previa y desorciones posteriores fue controlado mediante análisis por Fluorescencia de Rayos X empleando curva de calibración de soluciones monosoluto Merck®.

Palabras Clave. *Desorción, Adsorción, Plomo, Cadmio.*

^[4] XI Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. Neuquén, Argentina, 24 al 26 de octubre de 2012.



MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE UN SÓLIDO LAMINAR POR TRATAMIENTO TÉRMICO. EFECTO EN LA ADSORCIÓN DE Cd Y Pb EN SOLUCIÓN ^[5]

Susana Y. Martínez Stagnaro^(a), Mónica L. Rueda^(a), Cristina Volzone^(b), Mariano Vacchi^(a),
Vanesa G. Garay^(a), José Ortega^(b)

^(a) Asentamiento Universitario Zapala, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue

^(b) Centro de tecnología de Recursos Minerales y Cerámica – CETMIC (CICPBA, CONICET, La Plata)

RESUMEN.

Los minerales arcillosos, aluminosilicatos hidratados de estructura laminar, poseen propiedades fisicoquímicas características que han propiciado su utilización en distintas industrias. Estos materiales, representan una opción prometedora para lograr la retención de ciertos contaminantes presentes en fase acuosa, debido a su capacidad natural de adsorción. Los metales pesados tales como plomo, cadmio, mercurio, cobre, zinc, entre otros, contenidos en efluentes producidos por actividades antropogénicas diversas, constituyen una fuente importante de contaminación. Los efectos adversos sobre la salud de la población a causa del deterioro de la calidad de los cursos de agua, requiere revertir la situación actual.

Este estudio plantea evaluar la adsorción de plomo y cadmio en solución acuosa, empleando como adsorbente una bentonita, roca conformada mayoritariamente por minerales arcillosos del grupo de la esmectita, tanto en estado natural como modificada por tratamientos térmicos.

Palabras Claves: *Adsorción, tratamiento térmico, plomo, cadmio, bentonita.*

^[5] 11° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales. SAM/CONAMET 2011. Rosario, Argentina, 18 al 21 de octubre de 2011.



ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE Zn^{+2} EN SUSTRATOS ARCILLOSOS ^[6].

Susana Y. Martínez Stagnaro^(a), Mariano Vacchi^(a), Vanesa G. Garay^(a), Cristina Volzone^(b),
Mónica L. Rueda^(a) y José Ortega^(b)

^(a) Asentamiento Universitario Zapala, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue

^(b) Centro de tecnología de Recursos Minerales y Cerámica – CETMIC (CICPBA, CONICET, La Plata)

RESUMEN.

Numerosas investigaciones científicas orientadas a la búsqueda de materiales apropiados para la remoción de metales pesados presentes en efluentes líquidos, señalan a las bentonitas como un sustrato con características fisicoquímicas adecuadas para adsorber los mencionados contaminantes. No obstante, es necesario conocer la reversibilidad del proceso para determinar la posibilidad de reutilizar el adsorbente y recuperar el adsorbato para tornarlo inerte. Por lo expuesto, el presente trabajo tiene por finalidad estudiar la desorción de zinc, contactando el adsorbente con soluciones de H_2SO_4 de diferentes concentraciones. Inicialmente se realizaron los ensayos de adsorción de zinc en solución, usando como sustrato bentonita natural y tratada térmicamente en un rango de 300 a 650 °C. Una vez transferido el catión desde la fase líquida a la superficie del sólido arcilloso se precedió a la remoción del catión, empleando como desorbente H_2SO_4 . La bentonita, fue caracterizada en trabajos previos por medio de diferentes técnicas de análisis instrumental. La cuantificación del catión retenido y removido, se llevó a cabo por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (EXRF). Los resultados logrados permitieron conocer la efectividad del tratamiento ácido para extraer el metal, lo cual constituye un paso inicial que permitirá en futuros estudios evaluar, entre otros puntos, la regeneración del adsorbente.

Palabras Claves. *Adsorción, desorción, zinc, bentonita.*

^[6] 11° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales. SAM/CONAMET 2011. Rosario, Argentina, 18 al 21 de octubre de 2011.



TRANSFERENCIA DE Cd Y Zn PRESENTES EN FASE LIQUIDA SOBRE LA SUPERFICIE DE SÓLIDOS ARCILLOSOS ^[7]

Susana Y. Martínez Stagnaro^(a); Cristina Volzone^(b); Mónica L. Rueda^(a) y Jesica B. Boilini^(a)

^(a) Asentamiento Universitario Zapala, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue

^(b) Centro de tecnología de Recursos Minerales y Cerámica – CETMIC (CICPBA, CONICET, La Plata)

RESUMEN.

Los metales pesados pueden incorporarse a los cursos de agua en forma natural no obstante, la actividad antropogénica contribuye a incrementar su concentración hasta alcanzar niveles que originan un impacto negativo en el medioambiente, debido a que pueden convertirse en formas biodisponibles es decir, pueden ser absorbidos por los organismos causando severos daños. Pese a que los seres vivos requieren como nutrientes ciertos metales, denominados esenciales, tales como calcio, cobre, hierro, potasio, sodio y zinc, dosis excesivas de estos metales son perjudiciales e igualmente lo es su deficiencia. Otros metales como plomo, mercurio y cadmio, no esenciales, son nocivos y la severidad del daño aumenta con su concentración.

Lo expuesto evidencia la necesidad de reducir los niveles de estos contaminantes a valores inocuos a través de procesos económicamente viables. Ciertos métodos, como la precipitación química, son aplicados exitosamente para llevar a cabo el saneamiento de aguas con altos tenores de metales. La adsorción, representa una mejor alternativa para la remoción de bajas concentraciones de metales que superan los límites máximos permitidos por las normativas medioambientales vigentes. Entre los materiales que poseen capacidad de adsorción se encuentran las zeolitas, carbones y minerales arcillosos, ya sea en estado natural o modificado mediante tratamientos fisicoquímicos. Sin embargo, los minerales arcillosos son sólidos de fácil extracción, abundantes y de bajo costo.

El presente estudio tiene como objetivo evaluar dos bentonitas, rocas conformadas por minerales arcillosos, como sólido adsorbente de cadmio y zinc contenidos en soluciones mono y bisoluto. La composición química de los sólidos fue determinada por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) mientras que, las especies minerales constituyentes de ambos materiales fueron identificadas por Difracción de Rayos X (DRX).

Soluciones conteniendo iones cadmio, zinc (monosoluto) y ambos cationes en forma simultánea (bisoluto) fueron contactadas con los sólidos en sistema batch, durante 24 horas, a temperatura ambiente. La retención fue cuantificada por diferencia entre la concentración inicial y la concentración del sistema al alcanzar el equilibrio.

Palabras Claves: *bentonitas, cadmio, zinc, adsorción.*

^[7] X Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. Salta, Argentina, octubre de 2010.



**MODIFICACION ESTRUCTURAL DE UNA ESMECTITA POR TRATAMIENTOS TERMICOS.
EVALUACION DE LA RETENCION DE ZINC EN SOLUCION ACUOSA^[8]**

M. L. Rueda^(a), S. Y. Martínez Stagnaro^(a) y C. Volzone^(b)

^(a) Asentamiento Universitario Zapala, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.

^(b) Centro de tecnología de Recursos Minerales y Cerámica – CETMIC (CICPBA, CONICET, La Plata).

RESUMEN.

La necesidad de hallar un método conveniente para sanear aguas con elevados niveles de metales pesados promueve la búsqueda de materiales aptos para remover estos contaminantes. Los minerales arcillosos reúnen características que le confieren la capacidad natural de retener iones metálicos, la cual puede modificarse aplicando tratamientos fisicoquímicos. El presente estudio tiene por finalidad determinar la retención de Zn en solución por un material esmectítico sin y con tratamiento térmico. El grado de retención fue evaluado sobre el sólido en forma de polvo y en conformado tipo extrudado. Se emplearon diferentes técnicas de análisis instrumental para caracterizar el material y evaluar el efecto de la temperatura sobre la estructura de la esmectita, a fin de establecer la influencia de esta modificación en la remoción del metal ensayado. Las experiencias de adsorción se realizaron en sistema batch, a temperatura ambiente. El nivel del metal adsorbido se estableció por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Palabras Claves: *adsorción; zinc; esmectita.*

^[8] 8º Encontro Brasileiro de Adsorção, Foz do Iguaçu-PR-Brasil, 19 al 22 de Septiembre de 2010.



EMPLEO DE UNA TOBA NATURAL Y MODIFICADA PARA LA RETENCION DE Cd Y Zn ^[9]

M. L. Rueda^(a), C. Volzone^(b), S. Y. Martínez Stagnaro^(a), J. Ortega^(b)

^(a) Asentamiento Universitario Zapala, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.

^(b) Centro de tecnología de Recursos Minerales y Cerámica – CETMIC (CICPBA, CONICET, La Plata).

RESUMEN.

En el presente estudio se utilizó una roca denominada toba, extraída de un yacimiento situado en la provincia de Neuquén, Argentina, para evaluar la capacidad de remoción de Cd y Zn en solución. Los ensayos se llevaron a cabo empleando como adsorbente una fracción total, molida pasante de 74 μm , una fracción de tamaño de grano menor de 2 μm y ambas luego de ser homoionizadas con Na. El sólido fue identificado mineralógicamente por Difracción de Rayos X (DRX), mientras que la composición química se obtuvo por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP). Las soluciones monosoluto de Cd y Zn fueron preparadas en diferentes concentraciones, entre 100 ppm y 1000 ppm, empleando reactivos de calidad analítica Merck®. Los ensayos se realizaron a escala laboratorio, en sistema batch, contactando el sólido con las soluciones durante 24 horas. La cantidad de ion metálico retenido se determinó por diferencia entre la concentración inicial y la concentración del sobrenadante, lecturas realizadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EEA). Se utilizó el modelo matemático de Langmuir para describir el mecanismo de adsorción. Es posible emplear estos materiales para lograr la remoción de metales pesados, siendo su efectividad dependiente del tratamiento practicado.

Palabras clave. *adsorción, toba, cadmio, zinc.*

[9] 9º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET 2009. Buenos Aires, 19 al 23 de Octubre de 2009.



INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN UNA BENTONITA SOBRE SU CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE ZINC EN SOLUCIÓN ^[10]

Susana Y. Martínez Stagnaro^(a), Monica L. Rueda^(a), Cristina Volzone^(b) & Jesica B. Boilini^(a)

^(a) Asentamiento Universitario Zapala, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.

^(b) Centro de tecnología de Recursos Minerales y Cerámica – CETMIC (CICPBA, CONICET, La Plata).

RESUMEN.

Las bentonitas son rocas constituidas principalmente por minerales arcillosos del grupo de la esmectita. Su estructura laminar tipo 2:1 o T-O-T, el tamaño de partícula y las sustituciones isomórficas en las capas que dan lugar a la generación de cargas, compensadas por cationes débilmente ligados, originan propiedades fisicoquímicas que le atribuyen capacidad de retener iones en solución. Un tratamiento térmico puede modificar las características fisicoquímicas y por consiguiente la capacidad de adsorción. El objetivo del presente estudio fue evaluar la capacidad de retención de zinc en solución por una bentonita con un tratamiento térmico previo. Distintas porciones del material en polvo y pellets, fueron tratadas en el rango de 150 °C a 750 °C en un horno eléctrico durante 30 minutos. Los sólidos así obtenidos fueron puestos en contacto durante 24 horas con una solución conteniendo 800 mg.L⁻¹ de zinc. La cantidad de zinc adsorbida por el sólido fue determinada por diferencia entre la concentración inicial y la concentración del sobrenadante.

Palabras claves: *adsorción, bentonita, zinc, tratamiento térmico.*

^[10] XXIII Encontro Nacional de Tratamento Minérios e Metalurgia Extrativa – ENTMMME. Gramado, Brasil, 27 de septiembre al 01 de octubre de 2009.



ENSAYOS DE RETENCION DE CADMIO A ESCALA LABORATORIO EMPLEANDO UN MATERIAL TOBACEO MODIFICADO ^[11]

Mónica L. Rueda^(a), Cristina Volzone^(b), Susana Y. Martinez Stagnaro^(a), Jesica B. Boilini^(a)

^(a) Asentamiento Universitario Zapala, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.

^(b) Centro de tecnología de Recursos Minerales y Cerámica – CETMIC (CICPBA, CONICET, La Plata).

RESUMEN.

Las tobas son rocas constituidas por material eyectado durante erupciones volcánicas, las mismas pueden contener proporciones variables de minerales arcillosos, dependiendo del grado de alteración. La búsqueda de adsorbentes propicios para el tratamiento de aguas de desecho que contengan metales pesados y cuya aplicación resulte económicamente viable, ha conducido a efectuar estudios de remoción aplicando estos materiales piroclásticos abundantes en la naturaleza. En el presente estudio, se evaluó la capacidad de adsorción de cadmio, metal pesado de alta toxicidad, utilizando como adsorbente dos fracciones granulométricas diferentes de una muestra, una fracción molida pasante de 74 μm y otra fracción menor de 2 μm concentrada en minerales arcillosos, obtenida por sedimentación de la muestra original. Estas fueron denominadas M1 y M1f, respectivamente. Los sólidos fueron caracterizados químicamente por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP), mientras que la composición mineralógica fue determinada por Difracción de Rayos X (DRX). Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo a escala laboratorio en sistema batch, contactando las muestras con soluciones de distintas concentraciones de Cd; 1000 ppm, 750 ppm, 500 ppm, 250 ppm y 100 ppm. La relación sólido/liquido fue de 2 % y el tiempo de contacto adsorbato- adsorbente 24 horas. Las experiencias de retención se realizaron sin ajustar el pH y regulándolo a 4, a través del uso de un buffer de $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{HCH}_3\text{COO}$. La concentración del metal en la solución sobrenadante se cuantificó por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) y la eficiencia del mecanismo de adsorción se evaluó graficando isoterms comparativas. El estudio permitió determinar la influencia del mineral arcilloso y el pH de la solución sobre la adsorción. Los valores de retención del material aumentaron considerablemente tras la purificación. El mismo comportamiento se observó luego de ajustar el pH.

Palabras claves: *adsorción, bentonita, zinc, tratamiento térmico.*

^[11] 8º CONGRESO INTERNACIONAL DE METALURGIA Y MATERIALES – CONAMET/SAM. Santiago de Chile, 28 al 31 de Octubre de 2008.



MODIFICACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE TOBAS Y BENTONITAS REGIONALES PARA LA REMOCIÓN DE Cd EN SOLUCIÓN ^[12]

Mónica L. Rueda^(a), Diana C. Lago^(a), Cristina Volzone^(b), Juan C. Encinas^(a),
Susana Y. Martínez S.^(a)

^(a) Asentamiento Universitario Zapala, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.

^(b) Centro de tecnología de Recursos Minerales y Cerámica – CETMIC (CICPBA, CONICET, La Plata).

RESUMEN.

La presencia de metales pesados en los cursos de agua constituye en serio problema medioambiental, ya que su elevada toxicidad representa un riesgo para la salud. La depuración de aguas de desecho, previa descarga al medioambiente, permitirá disminuir los niveles hasta alcanzar límites permitidos. El tratamiento puede llevarse a cabo empleando tobas y bentonitas, materiales con un contenido variable de minerales arcillosos. La bibliografía disponible sobre la temática indica que éstos materiales pueden emplearse para retener distintos metales pesados, debido a su natural capacidad de adsorción. Sin embargo, la misma puede incrementarse a través de diferentes tratamientos físico-químicos. En el presente estudio se empleó una toba y una bentonita procedente de la provincia de Neuquén, Argentina, para evaluar la capacidad de retención de Cd en solución. Los ensayos fueron efectuados empleando de cada material una fracción total, molida pasante de 74 μm y una fracción de tamaño de grano menor de 2 μm , ambas homoionizadas con Na. El corte granulométrico se realizó por sedimentación, siguiendo la ley de Stokes y el tratamiento sódico utilizando una solución 0,5 N de NaCl, durante 24 hs de contacto, con posteriores lavados. La composición química de los sólidos adsorbentes se determinó por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP), mientras que los minerales constituyentes fueron identificados por Difracción de Rayos X (DRX). El estudio de adsorción se efectuó a escala laboratorio en sistema batch a 25 °C durante 24 hs. Se emplearon soluciones monosoluto de Cd con diferentes concentraciones, entre 100 y 1000 ppm preparadas por dilución a partir de una solución madre, utilizando un reactivo de calidad analítica Merck®. La cantidad de Cd retenida fue calculada por diferencia entre la concentración inicial y la del sobrenadante, medición efectuada por medio de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA), los resultados experimentales fueron interpretados a través de isothermas de adsorción. El modelo matemático de Langmuir permitió conocer la máxima adsorción en la monocapa y la energía de unión adsorbato/adsorbente.

^[12] 7° Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Campina Grande, PB-Brasil, 25 a 27 de Junho de 2008.