



V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Argentina y Ambiente 2023



4º Simposio Iberoamericano de Adsorción

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

Ladrillos cerámicos como herramienta de inmovilización de Cr (VI) adsorbido a organoarcillas

M. S. Romano^{a*}, V. Corne^a, R. R. Azario^a, L. Consiglio Diez^a, G. G. Pelozo^b, N. E. Quaranta^b, M.C. García^a.

^a *Departamento de Materias Básicas, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional, Ing. Pereyra 676, Concepción del Uruguay, Argentina.*

romanom@frcu.utn.edu.ar

^b *Grupo de Estudios Ambientales (GEA), Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional, Colón 332, San Nicolás, Argentina.*

Resumen

El cromo (VI) constituye uno de los elementos metálicos con mayor toxicidad para los seres vivos. En los últimos años, se han reportado estudios basados en la eliminación de este tóxico de soluciones acuosas utilizando materiales arcillosos naturales o funcionalizados con compuestos orgánicos. En la provincia de Entre Ríos existen grandes volúmenes de minerales arcillosos, resultantes de la explotación de canteras, que han sido empleados como adsorbentes de cromo. Como resultado de este proceso de remoción, se genera un nuevo residuo arcilla-contaminante que debe ser tratado adecuadamente para su disposición final. De esta manera, el objetivo de este trabajo fue evaluar la factibilidad de elaborar ladrillos cerámicos a partir del residuo del proceso de adsorción, con el fin de inmovilizar el contaminante dentro de la matriz cerámica, y además, estudiar la calidad de las piezas obtenidas.

La fijación del contaminante se determinó mediante pruebas de lixiviados y los productos cerámicos obtenidos se caracterizaron con técnicas tales como porosidad, variación volumétrica permanente, pérdida de peso por calcinación, entre otros. Del análisis de los resultados, se concluyó que las piezas cerámicas lograron inmovilizar dentro de su estructura al cromo removido y además presentaron propiedades adecuadas para su uso en servicio.

Palabras clave: ladrillo cerámico, arcilla, cromo.

Introducción

Entre los elementos metálicos más perjudiciales para la salud y el ambiente se encuentra el cromo. Este metal puede presentarse en los medios acuáticos en diferentes estados de oxidación y, además, como diferentes especies iónicas. En particular, la forma hexavalente del cromo es considerada la más tóxica para los sistemas biológicos debido a los efectos carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos que produce^{1,2}. Diversos métodos han sido utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo, siendo el proceso de adsorción uno de los que ha adquirido mayor relevancia por ser efectivo, económico, versátil y simple².

La provincia de Entre Ríos dispone de grandes volúmenes de minerales arcillosos que permanecen abandonados como resultado de operaciones mineras inactivas en la región. El aprovechamiento de este material residual como adsorbente de cromo lograría mejorar la sostenibilidad de esta actividad y ayudaría a reducir el impacto de estos pasivos ambientales.

Dado que la mayoría de las arcillas presentan una carga negativa neta, para mejorar la capacidad adsorción de especies aniónicas en solución como HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, éstas son modificadas con compuestos orgánicos para obtener las denominadas organoarcillas³.



V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Argentina y Ambiente 2023



4° Simposio Iberoamericano de Adsorción

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

Finalizado el proceso de adsorción, luego de la retención del cromo sobre la organoarcilla, se genera un residuo adsorbente-contaminante, que actualmente no cuenta con alternativas viables y de bajo costo para la disposición final.

En este contexto, se evaluó la factibilidad de incorporación del residuo organoarcilla-cromo en matrices cerámicas arcillosas para inmovilizar el metal tóxico retenido por el sólido adsorbente. Con este fin, la organoarcilla fue empleada en una primera instancia en experimentos de adsorción asegurando así que retenga una determinada cantidad de cromo⁴.

Materiales y métodos

Como material adsorbente de cromo en solución se utilizó arcilla de una cantera ubicada en Entre Ríos, la cual fue modificada químicamente con bromuro de hexadeciltrimetilamonio.

La caracterización del mineral fue realizada mediante espectroscopía infrarroja (IR) y difracción de rayos X (DRX). Los ensayos de sorción fueron realizados en condiciones *batch*. Se realizó un análisis con el fin de determinar las condiciones óptimas del proceso considerando los parámetros pH (1 - 5), tiempo de adsorción (1 - 1320 min), concentración inicial de metal en solución (5 - 200 mg/L) y relación sólido/líquido (0,5 - 30 g/L). Finalizados los ensayos de sorción, la cuantificación de cromo residual se realizó por espectroscopía de absorción atómica.

Las muestras de organoarcilla cargadas con cromo fueron empleadas para la elaboración de piezas cerámicas. Estas últimas se prepararon a partir de la arcilla funcionalizada (con y sin metal adsorbido) adicionada al 100 %. Las piezas fueron sometidas a presión uniaxial a 25 MPa con 8 % en peso de agua. Luego de secadas, las muestras fueron tratadas térmicamente a 1000 °C siguiendo curvas de cocción similares a las utilizadas por la industria cerámica.

Los productos cerámicos obtenidos se caracterizaron con diversas técnicas: porosidad (P), resistencia a la compresión, variación volumétrica permanente (VVP) y pérdida de peso por calcinación (PPC), entre otras, tendientes a determinar las propiedades de éstos. La porosidad de las muestras fue determinada según la Norma ASTM C20-00, mientras que la resistencia a la compresión se determinó según Norma ASTM C0064-04.

Para determinar la inmovilización del metal tóxico en la matriz arcillosa se realizó el ensayo de lixiviados según norma EPA 1310B. Estos estudios se efectuaron inicialmente en la muestra organoarcilla-Cr y luego en los cerámicos obtenidos a partir de la organoarcilla contaminada.

Resultados y discusión

Caracterización del material: de acuerdo al patrón de difracción de rayos X, las fases cristalinas detectadas corresponden a cuarzo y caolinita. El espectro FT-IR de la arcilla natural muestra el patrón de vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H ($3696, 3653, 3622 \text{ cm}^{-1}$) que es característico de la presencia de caolinita⁵. En el espectro IR de la organoarcilla se visualizan tanto las bandas de absorción debidas a la arcilla como las correspondientes a la presencia del compuesto orgánico en la estructura de la misma.

Ensayos de sorción: las condiciones óptimas del proceso de adsorción de Cr (VI) sobre la organoarcilla fueron pH 3 y el tiempo de incubación 120 min. El mayor valor de capacidad adsorptiva (q_e : 2,18 mg/g) se obtuvo para una relación sólido/líquido de 10 g/L y una concentración inicial de 25 ppm.

Obtención de piezas cerámicas: El residuo resultante de las experiencias de sorción fue utilizado para la fabricación de las piezas cerámicas. Los productos obtenidos, sinterizados a 1000 °C, presentaron una tonalidad homogénea y una estructura bien definida sin desgranamiento de la misma. Las propiedades analizadas en los ladrillos: porosidad, absorción de agua, resistencia a la compresión, VVP y PPC, se resumen en la Tabla 1.

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

Tabla 1. Propiedades de los productos obtenidos

	<i>Arcilla Natural</i>	<i>Organoarcilla-Cr</i>
Pérdida de peso por calcinación (%)	7,30	11,80
Variación volumétrica permanente (%)	6,20	5,60
Peso específico	1,89	1,80
Porosidad (%)	30,20	34,80
Absorción de agua (%)	15,97	19,39
Resistencia a compresión (MPa)	43,50	41,90

La muestra con metal posee una VVP menor, que unido a la PPC mayor provoca una leve disminución en el valor del peso específico, con respecto a la muestra de referencia (sin metal adsorbido). Esto, junto con el aumento en los valores de absorción de agua y porosidad, son la causa de la disminución de la resistencia a la compresión. No obstante, el valor de resistencia a la compresión se encuentra dentro de los valores del mercado y de los establecidos por norma ASTM C62-04 para ladrillo de construcción (unidades de albañilería sólida hechas de arcilla).

Por otro lado, si bien en los líquidos lixiviados del residuo del proceso de sorción el valor del tóxico (12,24 ppm) estuvo por encima de los límites establecidos por la normativa vigente, en la misma prueba efectuada sobre las piezas cerámicas elaboradas a partir de la organoarcilla-Cr, los valores de cromo se encontraron por debajo del límite de detección del método, indicando que el nivel del contaminante está por debajo de los valores establecidos por la ley.

Los resultados del ensayo de lixiviados realizados a los productos finales sugieren la factibilidad de incorporar residuos sólidos contaminados, organoarcilla-Cr, a matrices cerámicas con el fin de lograr la inmovilización o fijación del cromo por parte de la estructura.

Conclusiones

En este trabajo se evaluó la incorporación del residuo organoarcilla-contaminante a matrices cerámicas arcillosas para inmovilizar el cromo removido de soluciones acuosas mediante adsorción.

A partir de los resultados obtenidos puede concluirse que las piezas cerámicas obtenidas han inmovilizado dentro de su estructura el cromo adsorbido a la organoarcilla empleada. Además, presentan una estructura definida sin desgranamientos con tonalidad homogénea, bordes definidos, buen grado de sinterización y propiedades adecuadas para su uso en servicio.

Referencias

- 1- Dimos V., Haralambous K. J., Malamis S, *A review on the recent studies for chromium species adsorption on raw and modified natural minerals*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 42, 1977–2016 (2012).
- 2- Zhao Y., Yang S., Ding D., Chen J., Yang Y., Lei Z., Feng C., Zhang Z., *Effective adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using natural Akadama clay*. Journal of Colloid and Interface Science 395, 198-204 (2014).
- 3- He H., Ma L., Zhu J., Frost R. L., Theng B. K. G., Bergaya F., *Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues*. Appl. Clay Sci 100, 22-28 (2014).
- 4- Corne V., Romano M., Maskavizan A., Centurión E., García M., *Adsorción de cromo en materiales arcillosos funcionalizados con compuestos orgánicos*. En Libro de Resúmenes IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental (2020).
- 5- Müller C. M., Pejčić B., Esteban L., Delle Piane C., Raven M., Mizaikoff B, *Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: An Innovative Strategy for Analyzing Mineral Components in Energy Relevant Systems*. Sci. Rep. 4 6764 (2014).