

OBTENCIÓN DE ORGANO-MONTMORILLONITAS Y
BIO-MONTMORILLONITAS PARA RETENCIÓN DE
METALES PESADOS Y SU RECUPERACIÓN
TECNOLÓGICA

Trabajo de Tesis para optar por el título de
DOCTOR EN INGENIERÍA, MENCIÓN MATERIALES

CÉSAR FERNÁNDEZ MORANTES

Director: Dr. Gustavo Curutchet
Codirectora: Dra. Rosa María Torres Sánchez

Escuela de Ciencia y Tecnología e Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental
(Lab-3iA), Universidad Nacional de San Martín. (UNSAM)
Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica
(CETMIC-CONICET-CIC-UNLP)

AGRADECIMIENTOS

A ti Dios primero siempre, porque has sido mi guía y fortaleza en cada momento de mi vida. Tú colocaste gente maravillosa en este camino que aportaron a mi crecimiento personal y espiritual, por eso le agradezco a:

Mi director, el Dr. Gustavo Curutchet, por las discusiones y aportes científicos recibidos a lo largo del doctorado, que me permitieron desarrollar y culminar mi investigación.

La Dra. Rosa Torres Sánchez, mi codirectora, especialmente, por abrirme las puertas de un excelente grupo de investigación desde mi llegada a la Argentina, por la confianza dada, apoyo, conocimiento y ayuda constante.

El Dr. Miroslav Pospisil por el financiamiento y ayuda durante la pasantía de investigación en la universidad Carolina, Rep. Checa.

Flor, Emi, Facu, Manu, Martina, Mariela y Luci, mi grupo de investigación, por las discusiones, investigación, mates, integración, mudanzas, pintadas, comidas, cumpleaños, cervezas, consejos, amistad, confianza y mucho más. ¡¡¡Por darme su amistad de valor incalculable!!!...

La gente hermosa del CETMIC, compañeros y amigos, por la disposición para colaborar a nivel profesional; como también por permitirme compartir de la cultura argentina: asados, juegos, fiestas, etc. ¡¡¡Hermoso lugar para laburar!!!

El CETMIC por brindarme un lugar físico para trabajar, por permitirme hacer uso de los laboratorios y equipos disponibles con los cuales logré realizar mi tesis.

Meli, Gise y Natalia y Elías, gente del Lab. 3iA de la UNSAM, por el aguante y ayuda en el laboratorio, equipo de absorción atómica y por la caracterización de los efluentes industriales.

El Lab. 3iA de la UNSAM, por el lugar de trabajo de la beca, laboratorios y equipos que me permitieron hacer la cuantificación de los metales.

Facu, Mari y Manu, por abrirme las puertas de su casa y soportarme los meses de cuarentena, quedan en mi mente solo lindos recuerdos. Estaré eternamente agradecido por su amistad y apoyo durante esta etapa inolvidable de la vida. Las puertas de mi casa siempre van a estar abiertas... ¡¡¡Los quiero!!!

Mi super amiga, Florci (Yarza), por escucharme y aconsejarme... Fuiste un gran apoyo en los últimos años de la tesis... ¡¡¡Te quiero mucho amiga!!!

El Dr. Carlos Alberto Giudice, director del doctorado en Ingeniería-mención materiales de la UTN, La Plata, por su buena disposición y colaboración.

La UTN, Facultad Regional de La Plata, por aceptarme como estudiante en la carrera de posgrado.

CONICET por el financiamiento a través de la beca interna doctoral

La educación pública y gratuita de Argentina, es un ejemplo y proyecto de la educación latinoamericana.

Mi familia, que, a pesar de la distancia, conté siempre con su apoyo incondicional, cariño, amor incondicional. Especialmente, a mis personas favoritas: mi madre, hermanas y sobrinos. ¡¡¡Los quiero mucho!!!

Mi esposa, Paola, por todo tu maravilloso apoyo, ayuda, consejos, aguante, impulso, confianza, risas, paciencia, cariño y amor sincero... Una aventura que la empezamos juntos y que me dejan hermosos momentos en mi corazón ¡¡¡Te amo mucho Amor!!!

Mi hijo, Benjamín, por ser mi motor e inspiración para poder terminar el doctorado, junto a tu madre, son los que me impulsan cada día a luchar para que la vida nos depare un futuro mejor... ¡¡¡Te amo hijo!!!

El desarrollo industrial ha generado un importante daño ambiental debido a los contaminantes producidos. Aquellos que contienen metales pesados, como el cromo (Cr), níquel (Ni) y cobre (Cu), son un caso especial debido a los efectos tóxicos que presentan a bajas concentraciones tanto para la salud humana, como la de animales y plantas. Por eso, es importante la remediación de este tipo de contaminantes, especialmente cuando están presentes en sistemas acuosos.

La montmorillonita (Mt) es un mineral arcilloso que sobresale como material adsorbente por su bajo costo, abundancia y propiedades, como elevada superficie específica y capacidad de intercambio catiónico (CIC), lo cual la hace un material idóneo para la remoción de contaminantes catiónicos en aguas. Particularmente, Argentina cuenta con varios yacimientos de este mineral de alta pureza, que han sido objeto de estudio en varias publicaciones y tesis doctorales.

Las modificaciones fisicoquímicas de la Mt como el intercambio con surfactantes catiónicos (órgano-montmorillonitas -OMts), el crecimiento de biomasa fúngica (bio-montmorillonitas -BMts) y el tratamiento térmico o mecánico, cambian propiedades iniciales de la Mt como: inversión de la carga eléctrica superficial inicial a positiva, permitiendo la adsorción de contaminantes aniónicos; cambio de afinidad y/o mejoras en su separación de la solución, entre otras.

Por todo lo anterior, en esta tesis se evalúa el uso de una Mt nacional y sus productos de distintas modificaciones: OMts, BMts y de tratamientos físicos (térmico o mecánico), como materiales adsorbentes para la remoción de metales pesados en agua, de naturaleza aniónica (Cr(VI)) y catiónica (Cr(III), Ni(II) y Cu(II)), como también la posterior recuperación de estos metales pesados.

En un principio se detallan las fuentes principales y propiedades del Cr, Ni y Cu en sistemas acuosos y sus efectos perjudiciales. Además, se describen los distintos métodos de remediación utilizados para su remoción, mostrando las ventajas del método de adsorción. Después, se trata la síntesis de las OMts obtenidas por intercambio de surfactantes de diferente longitud de cadena alquílica (12-18 carbonos) al 100% de la CIC de la Mt y las BMts, a partir de un hongo presente en aguas contaminadas (*Acremonium sp.*) con dos distintos contenidos de Mt (1% y 5% p/v). Estos materiales se caracterizaron por diferentes técnicas instrumentales (DRX, potencial ζ , Tg/ATD, diámetro aparente, superficie específica, ángulo de contacto, espectroscopia FT-IR, espectroscopia XPS y punto cero de carga) para identificar cambios de las propiedades iniciales respecto de aquellas de la Mt (estructurales, carga eléctrica superficial, estabilidad térmica, hidrofiliadad, humectabilidad, etc.). Los ensayos iniciales de adsorción de Cr(VI) se realizaron en *batch* a pH 3 y relación sólido/líquido de 1 g/L, en busca del adsorbente de mayor capacidad de adsorción de Cr(VI). Posteriormente, se profundizó en el efecto: del pH, de la relación sólido/líquido, de la concentración de Cr(VI) (isotermas), tiempo (cinética), aumento del contenido orgánico, desorción y de la luz sobre la adsorción de Cr(VI) en la organo-montmorillonita obtenida con el surfactante de 18 carbonos (ODMt), como también en su aplicación tecnológica (columnas de filtración y aplicación preliminar en efluentes reales).

Los tratamientos previos de la Mt: térmicos (600 °C -Mt_{600°C} y 950 °C) y mecánico (por molienda 300s -Mt_{300s}), se evaluaron en la síntesis de dos ODMt (50% y 100% de CIC de Mt) para optimizar la remoción de Cr(VI). Los adsorbentes obtenidos también fueron caracterizados por las técnicas instrumentales ya mencionadas, para después relacionar con los estudios de adsorción en *batch* de Cr(VI) a pH 3 y relación sólido/líquido de 1 y 5 g/L.

La capacidad de adsorción y desorción de los metales catiónicos (Cr(III), Ni(II) y Cu(II)) se estudió en las ODMt (con distinto % de intercambio), BMts, Mt_{600°C} y Mt_{300s}, y teniendo como referencia la Mt, de mayor capacidad de adsorción. El pH de

precipitación de cada metal en solución fue el pH limitante de los estudios de adsorción a 1 g/L, utilizándose pH 4, 8 y 6 para soluciones de 50 mg/L de Cr(III), Ni(II) y Cu(II), respectivamente. Los cambios de afinidad encontradas entre los adsorbentes, generados por las modificaciones fisicoquímicas y por los posibles sitios involucrados, como la caracterización después de la adsorción, fueron parámetros definitorios para alcanzar la recuperación tecnológica de los tres metales.

INDICE

AGRADECIMIENTOS.....	I
RESUMEN	III
INDICE	VI
INDICE DE TABLAS.....	X
INDICE DE FIGURAS.....	XIII
CAPITULO 1. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL GENERADA POR LA CONTAMINACIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS	21
1.1 METALES PESADOS Y SU TOXICIDAD EN AGUAS	21
1.1.1 Cromo (Cr).....	25
1.1.2 Níquel (Ni).....	27
1.1.3 Cobre (Cu).....	29
1.2 PANORAMA EN ARGENTINA – RÍO RECONQUISTA.....	30
1.3 MÉTODOS DE REMEDIACIÓN AMBIENTAL PARA TRATAMIENTO DE METALES PESADOS	32
1.3.1 Filtración	33
1.3.2 Electrocoagulación.....	33
1.3.3 Precipitación y coagulación/floculación.....	34
1.3.4 Intercambio iónico.....	35
1.3.5 Adsorción.....	36
1.3.6 Biosorción	37
1.4 MATERIALES ADSORBENTES BASADOS EN ARCILLAS	38
1.5 HIPÓTESIS DE TRABAJO	40
1.6 OBJETIVOS GENERALES	40
1.7 BIBLIOGRAFÍA.....	41
CAPITULO 2. MATERIALES ADSORBENTES EN BASE DE MONTMORILLONITA Y SU CARACTERIZACIÓN	47
2.1 INTRODUCCIÓN.....	47

2.2 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS MONTMORILLONITAS	49
2.2.1 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	51
2.2.2 Organo-montmorillonitas (OMts).....	54
2.2.3 Bio-montmorillonitas (BMts).....	58
2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	59
2.4 MATERIALES Y MÉTODOS	59
2.4.1 Materiales	59
2.4.2 Síntesis de organo-montmorillonitas	60
2.4.3 Síntesis de bio-montmorillonitas	61
2.4.4 Métodos de caracterización	62
2.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	72
2.5.1 Difracción de rayos X (DRX)	72
2.5.2 Movilidad electroforética (Potencial ζ)	75
2.5.3 Diámetro aparente y superficie específica por adsorción de vapor de agua	77
2.5.4 Análisis termogravimétrico (Tg/ATD)	78
2.5.5 Angulo de contacto (AC).....	85
2.5.6 Espectroscopia infrarroja (FT-IR).....	87
2.5.7 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	90
2.5.8 Punto de cero carga (pH _{PZC}).....	92
2.6 CONCLUSIONES PARCIALES	94
2.7 BIBLIOGRAFÍA	96
CAPITULO 3. ADSORCIÓN DE CROMO (VI)	104
3.1 INTRODUCCIÓN	104
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	106
3.3 MATERIALES Y MÉTODOS	107
3.3.1 Materiales	107
3.3.2 Métodos de cuantificación.....	107
3.3.3 Caracterización de los sólidos	108
3.3.4 Estudios de adsorción.....	113
3.3.5 Efecto de la luz en sistema <i>batch</i> y adsorciones consecutivas de Cr(VI).....	123
3.3.6 Adsorción de Cr(VI) en columnas de filtración: Estudio preliminar.....	124

3.3.7 Ensayo de remoción de un efluente real	126
3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	127
3.4.1 Estudios de adsorción	127
3.4.2 Isotermas de adsorción	130
3.4.3 Estudios de desorción	152
3.4.4 Efecto de la luz en sistema <i>batch</i> y adsorciones consecutivas de Cr(VI) en ODMt1 y ODMt2.....	155
3.4.5 Adsorción de Cr(VI) en columnas de filtración: Estudio preliminar	170
3.4.6 Ensayo de remoción de un efluente real	172
3.5 CONCLUSIONES PARCIALES.....	175
3.6 BIBLIOGRAFÍA.....	178
CAPITULO 4. ADSORCIÓN DE CROMO(VI) CON TRATAMIENTO PREVIO DE MONTMORILLONITA	186
4.1 INTRODUCCIÓN.....	186
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	187
4.3 MATERIALES Y MÉTODOS.....	188
4.3.1 Materiales.....	188
4.3.2 Eficiencia de remoción de Cr(VI).....	189
4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	189
4.4.1 Caracterización de los productos.....	189
4.4.2 Eficiencia en la remoción de Cr(VI)	205
4.5 CONCLUSIONES PARCIALES.....	208
4.6 BIBLIOGRAFÍA.....	210
CAPITULO 5. ADSORCIÓN DE CROMO(III)	214
5.1 INTRODUCCIÓN.....	214
5.2 OBJETIVOS.....	215
5.3 MATERIALES Y MÉTODOS.....	216
5.3.1 Materiales.....	216
5.3.2 Método de cuantificación.....	216
5.3.3 Caracterización de los sólidos	216
5.3.4 Estudios de adsorción	217
5.3.5 Estudio de desorción.....	218

5.4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	218
5.4.2	Isotermas de adsorción	221
5.4.3	Caracterización de los sólidos adsorbidos	223
5.4.4	Estudio de desorción	231
5.5	CONCLUSIONES PARCIALES	233
5.6	BIBLIOGRAFÍA	236
CAPITULO 6. ADSORCIÓN DE NIQUEL (II) Y COBRE (II)		239
6.1	INTRODUCCIÓN	239
6.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	240
6.3	MATERIALES Y MÉTODOS	240
6.3.1	Materiales	240
6.3.2	Métodos	241
6.3.3	Métodos de caracterización	241
6.3.4	Estudios de adsorción	242
6.4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	245
6.4.1	Estudios de adsorción	245
6.4.2	Caracterización de los productos de adsorción	259
6.5	CONCLUSIONES PARCIALES	268
6.6	BIBLIOGRAFÍA	271
CAPITULO 7. CONCLUSIONES FINALES		274
ANEXO A		282
ANEXO B		285

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Concentraciones promedio de Cr, Cu, Pb, Zn, As y Cd disueltas en aguas del río Reconquista (Topalián <i>et al.</i> , 1999b).....	32
Tabla 2.1. Propiedades de las sales de alquilamonio o surfactantes empleados para la síntesis de las OMts.....	60
Tabla 2.2. Valores de superficie específica por adsorción de vapor de agua (S_w) y de diámetro aparente (D_{ap}) de partícula para las muestras Mt, OMts y BMts indicadas.	77
Tabla 2.3. Porcentaje de pérdida de masa de las muestras Mt y OMts indicadas. Resultados de los porcentajes intercambio real (%CIC _R) y los asignados a los procesos de Van der Waals (VdW - %CIC _w) e intercambio catiónico (%CIC _C).	80
Tabla 2.4. Porcentaje de las pérdidas masa para la Mt y BMts indicadas.	85
Tabla 2.5. Proporciones atómicas (fracciones molar en %) de cada elemento obtenido para las muestras indicadas.	92
Tabla 3.1. Condiciones y capacidades de adsorción (Q_e) de Cr(VI) en diferentes OMts.	105
Tabla 3.2. Parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos no lineales de Langmuir, Freundlich y Sips, de las isothermas de adsorción de Cr(VI) en ODMt1 a diferente relación sólido/líquido y pH.	132
Tabla 3.3. Porcentaje de pérdida de masa de las muestras Mt y OMts indicadas. Resultados de los porcentajes intercambio real (%CIC _R) y los asignados a los procesos de Van der Waals (VdW - %CIC _w) e intercambio catiónico (%CIC _C).	135
Tabla 3.4. Valores de superficie específica por adsorción de vapor de agua (S_w), diámetro aparente de partícula (D_{ap}) y ángulo de contacto (AC) para las muestras Mt y OMts.	137
Tabla 3.5. Parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos no lineales de Langmuir, Freundlich y Sips, de las isothermas de adsorción de Cr(VI) en las diferentes OMts (relación sólido/líquido=1g/L, pH=3 y temperatura=25 °C en condiciones de oscuridad).....	141
Tabla 3.6. Parámetros de ajustes de las cinéticas de adsorción de ODMt1 y ODMt2 a los modelos de PPO, PSO, Elovich y DIP.	145
Tabla 3.7. Porcentajes de pérdida de masas para las muestras adsorbidas con Cr(VI).....	150

Tabla 3.8. Porcentaje de desorción de Cr(VI) de ODMt1-Cr y ODMt2-Cr con distintos medios (concentración 0,1 M).....	152
Tabla 3.9. Parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos no lineales de Langmuir, Freundlich y Sips, de las isothermas de adsorción de Cr(VI) en ODMt1 y ODMt2 en presencia de luz a relación sólido/líquido de 1g/L y pH inicial 3.	158
Tabla 3.10. Proporción atómica (fracciones molares en %) de cada elemento obtenido para las muestras indicadas.	162
Tabla 3.11. Relación de las especies de las muestras indicadas calculadas de los datos de XPS.	164
Tabla 3.12. Porcentajes de pérdida de masas para las muestras indicadas.	166
Tabla 3.13. Capacidad de adsorción (Q_e) de Cr(VI) de OMTs, en sistema <i>batch</i> y continuo, en condiciones de oscuridad y luz (C_0 de Cr(VI)= 10 mg/L, volumen=200 mL, relación sólido/líquido= 1 g/L y pH 3).	170
Tabla 3.14. Caracterización de los parámetros fisicoquímicos del efluente.....	173
Tabla 4.1. Parámetros hiperfinos Mössbauer de las muestras indicadas. δ y Δ representan el cambio de isómero y la división cuadropolar en mm/s, respectivamente. H es el campo magnético hiperfino en T. RSA (%) es el porcentaje relativo del área del espectro de cada fase de Fe.	193
Tabla 4.2. Porcentaje de pérdida de masa de las muestras Mt, Mt _{300s} , Mt _{600°C} y sus productos con ODTMA. Resultados de los porcentajes de surfactante real (%CIC _R) y los asignados a los procesos de Van der Waals (%CIC _W) e intercambio catiónico (%CIC _C).	197
Tabla 4.3. Valores de diámetro aparente de partícula (D_{ap}), ángulo de contacto (AC) y superficie específica por adsorción de vapor de agua (S_w) para las muestras Mt, Mt _{300a} , Mt _{600°} , Mt _{950°C} y sus productos de intercambio con ODMTA a diferente %CIC.	202
Tabla 4.4. Valores de potencial ζ a pH 5, antes y después de la remoción de Cr(VI) en las muestras indicadas.....	206
Tabla 5.1. Parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos no lineales de Langmuir, Freundlich y Sips, de las isothermas de adsorción de Cr(III) en los adsorbentes indicados.....	222
Tabla 5.2. Porcentaje de pérdida de masa de las muestras indicadas adsorbidas con Cr(III) (C_0 50 mg/L, 1 g/L y pH 3)	228

Tabla 6.1. Factores independientes, niveles reales y codificados, para la optimización de Q de Ni y Cu en la Mt.....	242
Tabla 6.2. Diseño de experimental incluyendo los niveles reales de las factores independientes del estudio de adsorción de Ni(II) y Cu(II) en Mt.....	243
Tabla 6.3. Resultados de Q de Ni(II) en Mt del diseño experimental. Se incluyen los valores del pH final (pH_f), porcentaje de remoción y la Q en meq/g.....	247
Tabla 6.4. Resultados de Q de Cu(II) en Mt del diseño experimental. Se incluyen los valores del pH final (pH_f), porcentaje de remoción y la Q en meq/g.....	247
Tabla 6.5. Concentración y porcentaje de desorción (%) de Ni(II) de los adsorbentes indicados a diferente concentración de HNO_3	254
Tabla 6.6. Concentración y porcentaje de desorción (%) de Cu(II) de los adsorbentes indicados a diferente concentración de HNO_3	255
Tabla 6.7. Parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos no lineales de Langmuir, Freundlich y Sips, de las isothermas de adsorción Ni(II) en los adsorbentes indicados (relación sólido/líquido=1g/L, $pH_i=6,0$ y temperatura=25 °C).....	258
Tabla 6.8. Parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos no lineales de Langmuir, Freundlich y Sips, de las isothermas de adsorción Cu(II) en los adsorbentes indicados (relación sólido/líquido=1g/L, $pH_i=4,0$ y temperatura=25 °C).....	259
Tabla 6.9. Porcentaje de pérdida de masa de las muestras indicadas adsorbidas con Ni(II) y Cu(II) (C_0 50 mg/L).....	266

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Cantidad de publicaciones por año utilizando las palabras claves “heavy metal AND contamination”. Búsqueda realizada 28 de agosto de 2020 en Scopus®Elsevier B.V.....	24
Figura 1.2. Diagrama del potencial de redox (Eh)-pH para el sistema Cr-O ₂ -H ₂ O, asumiendo que la concentración de Cr es 1 x10 ⁻⁶ mol/Kg en los límites sólido/líquido (Barrera-Díaz <i>et al.</i> , 2012; Dhal <i>et al.</i> , 2013).....	26
Figura 1.3. Diagrama del potencial de redox (Eh)-pH para el sistema Ni-O ₂ -H ₂ O. Concentración total del Ni(II) 8,5 x10 ⁻⁴ mol/L. Realizado con el software HSC Chemistry v. 6.0 (Roine, 2006).....	28
Figura 1.4. Diagrama del potencial de redox (Eh)-pH para el sistema Cu-O ₂ -H ₂ O, asumiendo una concentración de Cu 7,9 x10 ⁻⁴ M. Realizado con el software HSC Chemistry v. 6.0 (Roine, 2006).....	30
Figura 1.5. Imagen satelital del Río Reconquista y de su tributario el canal José León Suarez. Fuente: (Porzionato <i>et al.</i> , 2017).....	31
Figura 1.6. Clasificación de los métodos de remoción de metales pesados en aguas.....	33
Figura 2.1. Estructura de la demanda de bentonita en Argentina. Fuente: [Dirección de Minería de San Juan].....	48
Figura 2.2. Estructura laminar de la Mt después de liofilizar.....	49
Figura 2.3. Unidades básicas, tetraedros de Si y octaedros de Al, de la estructura cristalina de Mt. O _b – oxígenos basales; O _a – oxígeno apical.	50
Figura 2.4. Estructura cristalina y formula estructural de una celda unidad para una Mt dioctaédrica. El grado de sustitución isomórfica en la hoja T es representada por x , y en la hoja O por y . La cantidad total de sustituciones es $x + y$	51
Figura 2.5. Representación esquemática de las reacciones ácido/base de los sitios de borde de la Mt, donde S puede ser Al o Si de las respectivas capas.	52
Figura 2.6. Variación del espaciado basal (d_{001}) de alquilamonio montmorillonitas con la longitud de la cadena (Nº carbonos) debido a la formación de monocapa (I), bicapa (I'-II) y pseudotricapa de los surfactantes en el espacio interlaminar (Lagaly <i>et al.</i> , 1976). Esquemas ilustrativos de los distintos arreglos.....	56

Figura 2.7. Modelo de la doble capa de Stern para una partícula con carga superficial negativa.	63
Figura 2.8. Representación esquemática de una gota de un líquido con área de contacto circular en una superficie sólida plana.	68
Figura 2.9. Patrón de DRX de Mt. Las letras indican fases presentes: Mt (montmorillonita), Q (cuarzo) y F (feldespato). Recuadro, deconvolución del pico de reflexión $d001$ para Mt.	72
Figura 2.10. Difractogramas parciales de Mt y OMts obtenidas por el intercambio con distintos surfactantes.	73
Figura 2.11. Incremento en el espaciado interlaminaar de las OMts con el aumento del N° de carbonos de la cadena alquílica del surfactante. Esquemas ilustrativos de los arreglos de los surfactantes en la intercapa, (●) cationes intercambio y (w●) surfactante.	74
Figura 2.12. Difractogramas parciales de Mt y BMts indicadas.	75
Figura 2.13. Curvas de potencial ζ vs pH para los adsorbentes indicados a) OMts y b) BMts. Las líneas son utilizadas para facilitar el seguimiento de las medidas experimentales para cada muestra.	76
Figura 2.14. Curvas Tg, DTg y ATD de Mt y de las OMts. a) Mt, b) DDMt1, c) TDMt1, d) HDMt1, y e) ODMt1.	79
Figura 2.15. Deconvolución matemática de los picos de DTg para las OMts. a) DDMt1, b) TDMt1, c) HDMt1 y d) ODMt1. Los colores de los picos rosados y azules corresponden a pérdidas por VdW y electroestáticas, respectivamente.	82
Figura 2.16. Variación del potencial ζ respecto al %CIC _w a pH 3 para Mt (□) y para las OMts: DDMt1 (Δ), TDMt1 (∇), HDMt1 (◇) y ODMt1 (○).	83
Figura 2.17. Curvas Tg, DTg y DTA de a) BMt5% y b) BMt1%.	84
Figura 2.18. Fotografías de las gotas apoyadas sobre la superficie de los adsorbentes y los correspondientes ángulos de contacto (AC) para las muestras a) Mt, b) DDMt1, c) TDMt1, d) HDMt1, y e) ODMt1.	86
Figura 2.19. Fotografías de las gotas apoyadas sobre la superficie de los adsorbentes y los correspondientes ángulos de contacto (AC) para la a) BMt5% y b) BMt1%.	87
Figura 2.20. Espectro MIR de la muestra Mt entre 4000-400 cm^{-1}	88
Figura 2.21. Espectro MIR de las muestras: (—) Mt, (—) DDMt1, (—) TDMt1, (—) HDMt1 y (—) ODMt1 entre a) 4000-2600 cm^{-1} y b) 1800-1400 cm^{-1}	88

Figura 2.22. Espectro MIR de (—) Mt, (—) BMt5% y (—) BMt1% entre a) 4000-650 cm^{-1} y b) 1800-700.....	89
Figura 2.23. Espectro amplio de fotoelectrones de rayos X de la a) Mt, b) ODMt1 y c) BMt5%.....	91
Figura 2.24. Determinación del pH_{PZC} (símbolos llenos) y medidas de potencial ζ (símbolos vacíos) para: a) Mt y b) ODMt1.	93
Figura 3.1. Etapas del proceso de transporte de un adsorbato durante la adsorción sobre la superficie y a través de los poros de un sólido.	115
Figura 3.2. Diseño y composición de la columna de filtración.	124
Figura 3.3. Disposición del sistema de filtración por columna.	125
Figura 3.4. Adsorción de Cr (VI) en adsorbentes indicados a pH 3 y relación sólido/líquido de 1 g/L, con un tiempo de contacto de 24 hs. Barras beige y verdes indican Cr(VI) y Cr_{Total} , respectivamente.....	128
Figura 3.5. Esquema general de la adsorción de contaminantes aniónicos (●) sobre OMts. Estructura en admicela o bicapa de surfactantes catiónicos (W●) sobre la superficie externa negativa de la Mt. Símbolos (●) y (●) indican iones Na^+ y Br^- , respectivamente.....	129
Figura 3.6. Isotermas de adsorción en oscuridad de Cr(VI) de Mt y ODMt1 a las relaciones sólido/líquido: 1 g/L (símbolos vacíos) y 5 g/L (símbolos rellenos) a pH: a) 3 y b) 5. Los estilos de las líneas indican los ajustes a los modelos: Langmuir (continua), Freundlich (punteada) y Sips (intermitente). Los valores entre Cr(VI) y Cr_{Total} no presentaron diferencia por lo que fueron omitidos para facilitar la interpretación.....	131
Figura 3.7. Caracterización de las OMts obtenidas por intercambio a diferente %CIC de Mt. a) Difractogramas parciales de las muestras indicadas y b) curvas de potencial ζ vs. pH donde las líneas son utilizadas como guía. Los símbolos representan: (□) Mt; (◇) ODMt0,25; (▽) ODMt0,50; (▷) ODMt0,75; (○) ODMt1 y (△) ODMt2.	133
Figura 3.8. Deconvolución matemática de los picos de DTg para las OMts indicadas. Los colores de los picos rosados y azules corresponden a pérdidas por VdW y electroestáticas, respectivamente.	136
Figura 3.9. Fotografías de las gotas apoyadas sobre la superficie de los adsorbentes y los correspondientes ángulos de contacto (AC) para las muestras a) ODMt0,25; b) ODMt0,50; c) ODMt0,75; d) ODMt1; y e) ODMt2.....	138

Figura 3.10. Micrografías electrónicas de transmisión de: a) ODMt0,50; b) ODMt1 y c) ODMt2.	139
Figura 3.11. Isotermas de adsorción en oscuridad de Cr(VI) en (◊) ODMt0,25; (▽) ODMt0,50; (▷) ODMt0,75; (○) ODMt1 y (△) ODMt2, OMTs intercambiadas con ODTMA a distinto porcentaje de CIC. Las líneas indican los ajustes a los modelos: Langmuir (continua), Freundlich (punteada) y Sips (guiones). Las concentraciones adsorbidas de Cr(VI) y Cr _{Total} no presentaron diferencia por lo que fue omitida su representación, a modo de facilitar la interpretación del gráfico.....	140
Figura 3.12. Relación de la capacidad máxima de adsorción de Cr(VI) (Q_{max}) determinada por el modelo de Sips y la cantidad de orgánico unido por VdW en las muestras (◊) ODMt0,25; (▽) ODMt0,50; (▷) ODMt0,75; (○) ODMt1 y (△) ODMt2.....	142
Figura 3.13. Cinética de adsorción de Cr(VI) en Mt (□) y ODMt1 (○) y ODMt2 (○), a pH 3 y a una relación sólido/líquido de 1 g/L. Símbolos llenos y vacíos indican medidas de Cr(VI) y Cr _{Total} , respectivamente.	143
Figura 3.14. Ajustes de los datos experimentales a los modelos a) PPO, b) PSO, c) Elovich y d) DIP, para la ODMt1.	144
Figura 3.15. Ajustes de los datos experimentales a los modelos a) PPO, b) PSO, c) Elovich y d) DIP, para la ODMt2.	144
Figura 3.16. Difractogramas parciales de Mt-Cr (—), ODMt1-Cr (—) y ODMt2-Cr (—). Recuadro: Deconvolución del pico de difracción d_{001} de Mt-Cr.....	146
Figura 3.17. Curvas de Potencial zeta vs pH de (■) Mt-Cr, (●) ODMt1-Cr y (▲) ODMt2-Cr. Las líneas solo son utilizadas como guía.....	148
Figura 3.18. Curvas Tg, DTg y ATD de a) ODTMA, b) ODTMA-Cr, c) Mt-Cr, d) ODMt1-Cr y e) ODMt2-Cr.....	149
Figura 3.19. Espectros FTIR de las muestras indicadas.	151
Figura 3.20. Desorción de Cr(VI) a diferente fuerza iónica con soluciones de KCl para ODMt1-Cr y ODMt2-Cr. Las concentraciones utilizadas de KCl son las indicadas.....	154
Figura 3.21. Isotermas de adsorción expuestas a la luz a pH 3 y relación sólido/líquido de 1 g/L en a) ODMt1 y b) ODMt2. Los símbolos vacíos y rellenos indican, respectivamente, la adsorción de Cr(VI) y Cr _{Total} . Las líneas muestran los ajustes a los modelos: Langmuir (línea continua), Freundlich (línea punteada) y Sips (línea intermitente). Recuadros en cada figura, corresponden a la ampliación de las isotermas a bajas C_e	155

Figura 3.22. Cambios de pH vs tiempo de las adsorciones de Cr(VI) en a) ODMt1 y b) ODMt2, realizadas en oscuridad (línea oscura) y a la luz (línea clara). Las imágenes corresponden a los sólidos obtenidos después de la adsorción en cada condición.	156
Figura 3.23. Cinética de adsorción de Cr(VI) en ODMt1 (○) y ODMt2 (△), a pH 3 y a una relación sólido/líquido de 1 g/L. Símbolos medio llenos y vacíos indican medidas de Cr _{Total} y Cr(VI), respectivamente.....	159
Figura 3.24. Espectro de: a) absorción de Cr(VI) a pH 3; y espectros de ERD de Cr(VI) de la ODMt1-Cr (←) y ODMt2-Cr (→) en b) condiciones de oscuridad y c) en presencia de luz. Recuadros muestran: I) y II) región de absorción entre 500-800 nm para las mismas muestras (eje Y aumentado x20), respectivamente.....	160
Figura 3.25. Espectros XPS de alta resolución del Cr2p _{3/2} para a) ODMt1-Cr* y b) ODMt2-Cr*. Espectros de alta resolución del N1s para c) ODMt1-Cr* y d) ODMt2-Cr*.....	163
Figura 3.26. a) Difractogramas parciales para ODMt1-Cr* (←), ODMt2-Cr* (→). b) curvas de potencial ζ vs. pH de ODMt1-Cr* (C ₀ 50 mg/L (●); C ₀ 100 mg/L (⊙)), ODMt2-Cr* (50 mg/L (▲); C ₀ 100 mg/L (△)), ODMt1-Cr (●) y ODMt2-Cr (▲). Las líneas no presentan significado físico, solo son incluidas para un mejor seguimiento de los datos experimentales.....	165
Figura 3.27. Curvas Tg, DTg y ATD de a) ODMt1-Cr* y b) ODMt2-Cr*.....	166
Figura 3.28. Espectros FT-IR de las muestras indicadas en el rango 1800-650 cm ⁻¹	167
Figura 3.29. Adsorción de Cr(VI) por ciclo. Efecto de la luz sobre la capacidad de adsorción (Q _e) para a) ODMt1 y b) ODMt2, y sobre la capacidad de adsorción total (Q _{Total}) por ciclo para c) ODMt1 y d) ODMt2 de Cr(VI) (C ₀ de 10 mg/L) a pH 3 y relación de 1 g/L. Símbolos llenos y vacíos indican, respectivamente, medidas de Cr(VI) en condiciones de oscuridad y luz. Mientras que, los símbolos claros indican medidas de Cr _{Total} en oscuridad (semi-llenos a la derecha) y a la luz (semi-llenos a la izquierda).....	169
Figura 3.30. Columna de filtración de Cr(VI) rellena con una mezcla de arena-ODMt2 (1%): a) Porcentaje de remoción por volumen filtrado. b) Desorción por volumen filtrado con una solución de KOH 0,1M. C ₀ de la solución de Cr(VI) 10 mg/L a pH 3.....	171
Figura 3.31. Columna de filtración de Cr(VI) rellena con una mezcla de arena-ODMt2 (1%): a) Porcentaje de remoción por volumen filtrado. b) Desorción por volumen filtrado con una solución de KOH 0,1M. C ₀ de la solución de Cr(VI) 10 mg/L a pH 3.....	172

Figura 3.32. Porcentaje de remoción de Cr(VI), presente en un efluente de una industria galvanoplástica, en los adsorbentes indicados a una relación sólido/líquido de 1 g/L a pH 3 (a) y pH 4,7 (b). El color oscuro y claro de las barras indican los valores obtenidos para Cr _{Total} y Cr(VI), respectivamente.....	174
Figura 4.1. Patrones de DRX para las muestras indicadas. Las letras indican las fases presentes: G yeso, Mt montmorillonita, Q cuarzo, C cristobalita, S espinela, H hematita, y F feldespato. El eje Y para Mt _{950°C} fue aumentado a 2x con respecto a las otras muestras.	190
Figura 4.2. Patrones de difracción para a) Mt, b) Mt _{300s} y c) Mt _{600°C} , y sus respectivos productos de intercambio. Recuadros muestran las deconvoluciones de las muestras indicadas.	191
Figura 4.3. Difractogramas de las muestras intercambiadas al a) 50 y b) 100% de la CIC con ODMTA, para Mt (—), Mt _{300s} (—) y Mt _{600°C} (—).....	192
Figura 4.4. Curvas Tg/DTg de Mt (—), Mt _{300s} (····), y Mt _{600°C} (---).....	195
Figura 4.5. Curvas Tg/DTg para las muestras intercambiadas con ODTMA. a) Mt _{300s} y b) Mt _{600°C} . La línea cortada y continua indican, respectivamente, intercambio a 50 y 100% del surfactante.....	196
Figura 4.6. Deconvolución matemática de los picos de DTg para las OMts indicadas. Los colores de los picos rosados y azules corresponden a pérdidas por VdW y electrostáticas, respectivamente.	198
Figura 4.7. Curvas de potencial ζ vs pH de (□) Mt, (○) Mt _{300s} , (△) Mt _{600°C} y (▽) Mt _{950°C}	199
Figura 4.8. Curvas de potencial ζ vs pH de: (□) Mt, (○) Mt _{300s} , (△) Mt _{600°C} y (▽) Mt _{950°C} intercambiadas con 50 % (símbolos semillenos) y 100 % (símbolos llenos) de la CIC.	200
Figura 4.9. Potencial ζ a pH 3 vs la cantidad de surfactante asignada VdW por unidad de área para (□) Mt, (○) Mt _{300s} y (△) Mt _{600°C} intercambiadas a 50% (símbolos medio llenos) y 100 % (símbolos llenos) respecto a la CIC.....	204
Figura 4.10. Remoción de Cr(VI) (colores claros) y Cr _{Total} (colores oscuros) en los adsorbentes indicados, a pH 3 y relación sólido/líquido: a) 1 g/L y b) 5 g/L.....	205
Figura 5.1. Especiación del Cr(III) en fracción molar (%) vs. pH, realizado en el software MINEQL+ v. 4.6 (Schecher <i>et al.</i> , 2003). (C ₀ =50 mg/L).....	219
Figura 5.2. Capacidad de adsorción de Cr(III) en los adsorbentes de indicados.	219

Figura 5.3. Isotermas de adsorción de Cr(III) en a) (□) Mt; (○)Mt _{300s} ; (◐) ODMt0,50 y (●) ODMt1; b) (△) BMt5% y (▽) BMt1%. Las líneas indican los ajustes a los modelos: Langmuir (continua), Freundlich (punteada) y Sips (intermitente).....	222
Figura 5.4. Difractogramas parciales de las muestras indicadas después de la adsorción de Cr (III). Recuadros muestran la deconvolución del pico $d001$ para a) Mt, b) ODMt0,5, c) Mt _{300s} , d) BMt1% y e) BMt5%.....	223
Figura 5.5. Curvas de potencial vs. pH de (□) Mt; (○)Mt _{300s} ; (◐) ODMt0,50; (●) ODMt1; (△) BMt5% y (▽) BMt1% a) antes y b) después de la adsorción de Cr(III).	225
Figura 5.6. Curvas Tg/DTg/ATD para las muestras adsorbidas con Cr(III). a) Mt; b) ODMt0,50; c) ODMt1; d) Mt _{300s} ; e) BMt1% y f) BMt5%.....	227
Figura 5.7. Espectro MIR de las muestras antes (a) y después (b) de la adsorción de Cr(III) entre 4000-2600 cm ⁻¹ y 1900-650 cm ⁻¹ . i) Mt, ii) ODMt0,50, iii) ODMt1, iv) Mt _{300s} , v) BMt5% y vi) BMt1%.	229
Figura 5.8. Desorción de Cr(III) de los adsorbentes indicados a diferentes C ₀ de adsorción (8, 15 y 50 mg/L) con una solución de HNO ₃ 1mM.....	231
Figura 6.1. Especiación en soluciones acuosas de Ni ²⁺ y Cu ²⁺ respecto a la variación del pH. Concentración de cada metal 50 mg/L. Obtenidos por el software MineQL+ v4.6 (Schecher <i>et al.</i> , 2003).....	246
Figura 6.2. Diagrama de Pareto estandarizado de los efectos principales e interacciones de la adsorción de Ni(II) en Mt. Línea vertical roja muestra el nivel de confianza ($p=0,05$). Los colores de las barras, verde y gris indican los efectos positivos y negativos sobre Q	248
Figura 6.3. Diagrama de Pareto estandarizado de los efectos principales e interacciones de la adsorción de Cu(II) en Mt. Línea vertical roja indica el nivel de confianza ($p=0,05$).	249
Figura 6.4. Efecto de los factores principales sobre la Q de Ni(II) en la Mt.....	250
Figura 6.5. Efecto de los factores principales sobre Q de Cu(II) en la Mt.	250
Figura 6.6. Efecto de la interacción del pH y la relación sólido/líquido sobre Q de Ni(II) en la Mt.....	251
Figura 6.7. Efecto de la interacción del pH y la relación sólido/líquido sobre Q de Cu(II) en la Mt.....	251
Figura 6.8. Superficie de respuesta de la adsorción de Ni(II) (superficie verde) y Cu(II) (superficie azul) en Mt para una C ₀ de cada metal de 50 mg/L y a 25 °C.	252

Figura 6.9. Capacidad de adsorción (Q) de a) Ni(II) y b) Cu(II) de los adsorbentes indicados. Condiciones de Ni(II), C_0 de 50 mg/L, relación sólido/líquido de 1 g/L y pH: 6,0. Condiciones para el Cu(II): C_0 de 50 mg/L, relación sólido/líquido de 1 g/L y pH: 4,0.....	253
Figura 6.10. Isotermas de adsorción de a) Ni(II) y b) Cu(II) en (\square) Mt; (∇) ODMt0,50; (\circ) Mt _{300s} y (\diamond) BMt1%. Las líneas indican los ajustes a los modelos: Langmuir (continua), Freundlich (punteada) y Sips (intermitente).	257
Figura 6.11. Difractogramas parciales de las muestras indicadas después de la adsorción de Ni(II). Recuadros muestran la deconvolución del pico $d001$ para a) Mt, b) ODMt0,5, c) Mt _{300s} y d) BMt1%.	260
Figura 6.12. Difractogramas parciales de las muestras indicadas después de la adsorción de Cu(II). Recuadros muestran la deconvolución del pico $d001$ para a) Mt, b) ODMt0,5, c) Mt _{300s} y d) BMt1%.	261
Figura 6.13. Curvas de potencial ζ vs pH de (\square) Mt; (∇) ODMt0,50; (\circ) Mt _{300s} y (\diamond) BMt1%, a) antes de las adsorción y después de la adsorción de b) Ni(II) y c) Cu(II).	262
Figura 6.14. Curvas T_g/DT_g para las muestras adsorbidas con Ni(II). a) Mt, b) ODMt0,50, c) Mt _{300s} , y d) BMt1%.	264
Figura 6.15. Curvas T_g/DT_g para las muestras adsorbidas con Cu(II). a) Mt, b) ODMt0,50, c) Mt _{300s} , y d) BMt1%.	265
Figura 6.16. Espectro MIR de i) Mt, ii) ODMt0,50, iii) Mt _{300s} y iv) BMt1% adsorbidas con (a) Ni(II) y (b) Cu(II) entre 4000-2600 cm^{-1} y 1900-650 cm^{-1}	267

CAPITULO 1. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL GENERADA POR LA CONTAMINACIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS

El desarrollo de la humanidad ha generado un uso indiscriminado de los recursos naturales, para satisfacer sus necesidades inmediatas. Los residuos originados y acumulados, en el aire, agua y suelos, han perturbado de diferentes formas los equilibrios de la naturaleza afectando muchos de ellos de forma irreversible los ecosistemas (Rimoldi *et al.*, 2018). El calentamiento global, cambios climáticos, extinción de animales, escasez de alimentos, son algunas pruebas y consecuencias que se pueden observar hoy en día, del impacto ambiental generado por distintas contaminaciones (Inyinbor Adejumoke *et al.*, 2018). El ser humano tampoco ha escapado a estas contaminaciones, produciendo en general un decaimiento de la calidad de vida, principalmente por el padecimiento de distintas enfermedades (Nieder *et al.*, 2018).

De todos los contaminantes producidos, un caso especial son los residuos que contienen metales pesados por los efectos tóxicos o perjudiciales que generan en la salud humana y de animales a bajas concentraciones (Chowdhury *et al.*, 2016; Uddin, 2017). Por esto es de importancia su control y remediación, principalmente los que se encuentran en el agua, el cual es un recurso indispensable para la vida.

1.1 METALES PESADOS Y SU TOXICIDAD EN AGUAS

El nombre de metales pesados se utiliza generalmente para referirse a un grupo de elementos metálicos o semimetálicos de la tabla periódica que presentan características

similares, como elevado número o peso atómicos, alta densidad, y que además presentan elevada toxicidad o ecotoxicidad. Hay diferencias en los valores específicos, pero algunos autores reportan que este tipo de elementos son aquellos que presentan un peso atómico entre 63,0 y 200,6 u.m.a., y una gravedad específica mayor que 5,0 (Fu *et al.*, 2011). El arsénico (As), cromo (Cr), cadmio, (Cd), cobre (Cu), plomo (Pb), cinc (Zn), níquel (Ni), cobalto (Co), manganeso (Mn) y mercurio (Hg) son elementos considerados metales pesados (Carolin *et al.*, 2017; Chowdhury *et al.*, 2016; Fu *et al.*, 2011). Aunque se mantiene en discusión si este término representa o abarca en forma excesiva los compuestos que realmente muestran un efecto adverso sobre la salud humana, ya que algunos metales pesados son indispensables para determinados procesos biológicos (Duffus, 2002).

Así, algunos metales pesados se encuentran clasificados como oligoelementos, necesarios para mantener el metabolismo de organismos vivos, pero que a partir de un nivel de concentración son tóxicos. Dentro de este grupo se encuentra el Cr (estado de oxidación 3+), Cu, Ni, Mn y Zn (Barrera-Díaz *et al.*, 2012; Chowdhury *et al.*, 2016). Mientras que el resto de los metales pesados se clasifican como xenobióticos, ya que no tienen una función útil dentro de los organismos vivos y/o pueden causar desordenes cuando su exposición es a nivel de trazas (Uddin, 2017). Serían ejemplo de este grupo el Cr (estado de oxidación 6+), As, Cd, Pb, Hg y Co.

La peligrosidad de los metales pesados reside no solo en que estos elementos no pueden ser degradados por vía química y/o biológica, sino, además, por su tendencia a bioacumularse y a biomagnificarse¹ debido a que al utilizar como medio principal de difusión aguas naturales, esto les permite entrar a ciclos globales eco-biológicos (Chowdhury *et al.*, 2016; Volesky, 2007).

La forma en que ingresan los metales pesados a las distintas fuentes de agua puede deberse a dos orígenes principales:

- i. Naturales: De origen litológico o geoquímico, es decir que son producidos a través de la meteorización de los minerales, la erosión y la actividad volcánica. Estos metales pueden ser lixiviados por corrientes de aguas como las lluvias (Ali *et al.*, 2013);

¹ Acumulación en los organismos vivos hasta elevados valores de concentración que superan a los encontrados en los alimentos o en el medioambiente. Se debe a que estas concentraciones aumentan a medida que asciende en la cadena trófica.

- ii. Antropogénicos: Son los productos generados por las distintas actividades humanas. La minería, agricultura, ganadería, residuos domésticos e industriales son algunos ejemplos importantes de estas fuentes de contaminación que presentan dentro de su composición metales pesados (Ali *et al.*, 2013; Rimoldi *et al.*, 2018).

La movilidad, disponibilidad y toxicidad de los metales pesados en el medio acuático depende de varios factores. Por un lado, está la forma molecular (especie) en la cual se encuentra el metal en solución, intrínseca de cada metal. Por otro lado se encuentran los factores ambientales del medio como el pH, potencial redox (E_h), contenido de materia orgánica, presencia de iones inorgánicos, temperatura, entre otros (Islam *et al.*, 2015). Y por último, la biota presente también tiene un rol importante en la disponibilidad y toxicidad de los metales pesados mediante procesos de óxido/reducción, adsorción y bioacumulación (Violante *et al.*, 2010).

El crecimiento de la población mundial ha generado, casi en la misma medida o mayor, un incremento considerable de las actividades antropogénicas, en vía de satisfacer sus necesidades, provocando el aumento de las concentraciones de metales pesados en distintas fuentes de agua de consumo (Islam *et al.*, 2015; Rimoldi *et al.*, 2018; Topalián and Castañé, 1999).

En relación con lo anterior, los estudios sobre metales pesados y los efectos que producen al ambiente y a los organismos vivos han sido objeto de análisis por varias décadas. La Figura 1.1 muestra cómo se ha desarrollado la investigación en esta temática durante los últimos 80 años. Utilizando como parámetros de búsqueda: metales pesados y contaminación y su incumbencia a diferentes áreas temática (Figura 1.1, izquierda), se observa un crecimiento exponencial del número de estudios publicados (Figura 1.1, derecha). Las áreas que presentan mayor cantidad de trabajos de investigación realizados son las ciencias medioambientales, agricultura y biología con un 49% del total. Esto es un indicativo indudable del problema ambiental que han producido los metales pesados, como también es evidencia de la constante búsqueda y desarrollo de nuevas estrategias de remediación.

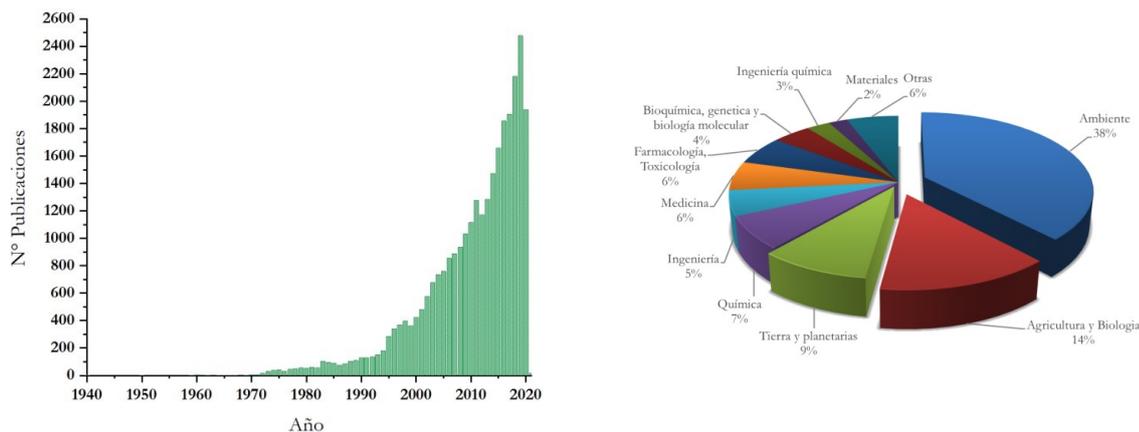


Figura 1.1. Cantidad de publicaciones por año utilizando las palabras claves “heavy metal AND contamination”. Búsqueda realizada 28 de agosto de 2020 en Scopus®Elsevier B.V.

Por lo anterior, diferentes países presentan una legislación bastante rigurosa de las concentraciones de metales permitidas en los residuos sólidos y líquidos derivados de procesos industriales, como asimismo en los distintos cuerpos de agua, especialmente en las que son destinadas para el consumo humano (ERAS, 2007; Uddin, 2017; Wuana *et al.*, 2011).

Estudios en el campo de la toxicología muestran diversos mecanismos a través de los cuales los metales pesados afectan a organismos: rompiendo funciones enzimáticas, reaccionando como catalizadores redox en la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS), destruyendo la regulación de iones o afectando directamente la formación de ADN y proteínas (Igiri *et al.*, 2018). Casos especiales, y que son objeto de estudio en este trabajo, son el cromo (Cr), níquel (Ni) y cobre (Cu), que exhiben una importante relevancia debido a que generalmente se presentan en altas concentraciones relativas en aguas y por sus efectos tóxicos característicos a bajas concentraciones (Chowdhury *et al.*, 2016).

A continuación, se muestran algunos parámetros fisicoquímicos y efectos perjudiciales de estos metales pesados en el ambiente, con énfasis en medios acuosos, que hace necesario un control permanente en todos los medios en donde están presentes.

1.1.1 Cromo (Cr)

El Cr es un elemento metálico de transición del bloque *d* del grupo VIB. Su número atómico 24, peso atómico 52,0, densidad 7,19 g/cm³, punto de fusión de 1873 °C, y punto de ebullición de 2665 °C. Es uno de los metales más disponibles y utilizados en la tierra. Se puede encontrar en la naturaleza en forma de cromita férrica (FeCr₂O₄), crocoíta (PbCrO₄) y ocre de cromo (Cr₂O₃) (Carolin *et al.*, 2017). Siendo la cromita férrica la fuente principal de obtención de Cr debido a su proceso de extracción económico (Dhal *et al.*, 2013). La producción minera mundial total de cromita en 2017 fue de alrededor de 31000 x 10³ ton (peso bruto de mineral de cromita comercializable) y los recursos mundiales son mayores a 12 billones de ton, suficiente para satisfacer la demanda mundial por siglos (Ober, 2018).

El mineral de Cr extraído se destina a tres procesos industriales: metalúrgicos (acero inoxidable, aleaciones de acero, aleaciones no ferrosas), refractarios y fundiciones (hierro y acero, cemento, vidrio, cerámicos, maquinaria y otras) y química (curtido de cuero, galvanoplastia, conservante de madera, metal, pigmentos y otros) (Dhal *et al.*, 2013; Uddin, 2017). Cerca del 80-90% de la producción total es destinada a aplicaciones de la industria metalúrgica (Choppala *et al.*, 2013; Dhal *et al.*, 2013).

Las principales fuentes de contaminación de Cr incluyen la liberación de desechos de procesos de galvanoplastia y de la disposición de residuos que contienen Cr (Wuana *et al.*, 2011). El curtido del cuero genera también importantes residuos de Cr, ya que utiliza entre el 80% y 90% de reactivos químicos de Cr, descargando aproximadamente el 40% del cromo usado en el efluente, con estado de oxidación (6+) y (3+) (Dhal *et al.*, 2013).

En soluciones acuosas el Cr se presenta principalmente en dos estados de oxidación, (6+) y (3+), dependiendo del pH y de las condiciones redox (Figura 1.2) (Choppala *et al.*, 2013; Dhal *et al.*, 2013; Wuana *et al.*, 2011). El Cr en estado de oxidación (+3), Cr(III), es la forma más estable, el cual en condiciones ambientales, de pH neutro, se puede adsorber o retener en las partículas del suelo por lo que disminuye su movilidad y biodisponibilidad (Choppala *et al.*, 2013). En condiciones de pH ácidas fuertes, la principal forma del Cr(III) es un complejo acuoso octaédrico hexacoordinado [Cr(H₂O)₆³⁺] (Choppala *et al.*, 2013; Zhitkovich, 2011). A partir de pH 4, las moléculas de H₂O unidas al Cr(III) comienzan a sufrir hidrólisis que lleva a la formación de oligómeros solubles e insolubles y productos poliméricos (Zhitkovich, 2011). Los modelos termodinámicos sugieren que el Cr(III) puede existir, principalmente, en

medios acuáticos como especies hidroxiladas de Cr(III)^{3+} , Cr(OH)_2^+ , y $\text{Cr(OH)}_3(s)$ (Figura 1.2), donde la última es la especie que precipita (Choppala *et al.*, 2013; Zhitkovich, 2011)

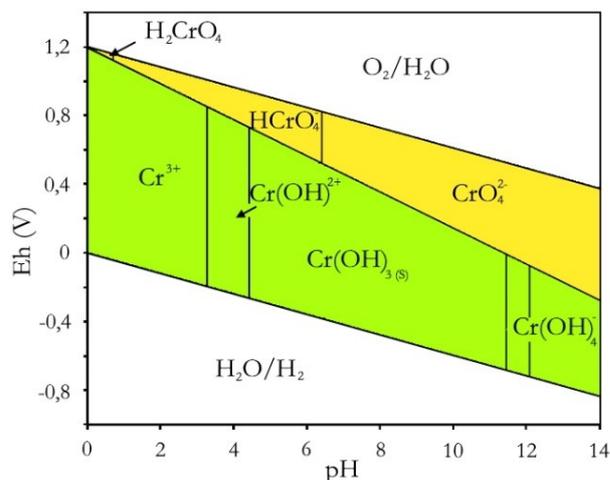
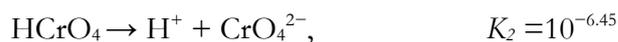
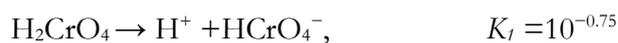


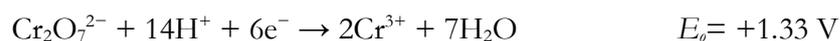
Figura 1.2. Diagrama del potencial de redox (Eh)-pH para el sistema $\text{Cr-O}_2\text{-H}_2\text{O}$, asumiendo que la concentración de Cr es 1×10^{-6} mol/Kg en los límites sólido/líquido (Barrera-Díaz *et al.*, 2012; Dhal *et al.*, 2013)

En condiciones naturales el Cr se presenta casi siempre en forma de Cr(III) y prácticamente el Cr^{6+} , Cr(VI) , existente es generado por las actividades antropogénicas. En soluciones acuosas el Cr(VI) se presenta en diferentes especies aniónicas altamente solubles (H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), dependiendo tanto del pH del medio como de la concentración total del Cr(VI) (Dhal *et al.*, 2013). Entre pH de 1 y 6, HCrO_4^- es la especie predominante, mientras en condiciones neutras a básicas la especie CrO_4^{2-} es la que se presenta en un amplio rango de concentración (Figura 1.2) (Choppala *et al.*, 2013; Dhal *et al.*, 2013). A concentraciones mayores a 520 mg/L el CrO_4^{2-} forma dímeros de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (Choppala *et al.*, 2013)



El Cr(VI) es un potente oxidante en condiciones de pH ácidas altas, y el contacto con moléculas orgánicas con grupos oxidables promueve su reducción a Cr(III) . La

presencia de Fe^{2+} es importante para la reducción de Cr(VI) bajo condiciones anaeróbicas en suelos y en aguas subterráneas (Dhal *et al.*, 2013; Zhitkovich, 2011). Pero el Cr(VI) es un contaminante persistente en muchas fuentes de agua debido a que estas presentan un bajo contenido de materia orgánica y ausencia de suficiente acidez para poder catalizar la reducción a Cr(III) (Zhitkovich, 2011).



El Cr(III) no es tóxico a bajas concentraciones, siendo un micronutriente esencial en la dieta de animales y humanos, indispensable para el normal metabolismo de azúcares, lípidos y proteínas en mamíferos (Carolin *et al.*, 2017; Dhal *et al.*, 2013). Por el contrario, el Cr(VI) es considerado altamente tóxico para todas las formas de vida, produciendo mutaciones en bacterias, además con características carcinogénicas en humanos y animales (Choppala *et al.*, 2013; Dhal *et al.*, 2013). La dosis letal que puede causar la muerte del 50% de una población definida de animal (DL_{50}) por toxicidad oral en ratas es de 50 a 100 mg/Kg para Cr(VI) y de 1900-3000 mg/Kg para Cr(III) (Choppala *et al.*, 2013). Debido a esto, el nivel máximo permitido de Cr(VI) y Cr(III) es de 0,05 y 0,1 mg/L, respectivamente, en aguas destinadas al consumo humano (EPA, 1998; Uddin, 2017).

1.1.2 Níquel (Ni)

El Ni es un elemento de transición con número atómico 28 y peso atómico de 58,69, es un tipo de metal pesado no biodegradable encontrado habitualmente en aguas por su elevado uso (Raval *et al.*, 2016). Entre las aplicaciones industriales más comunes se encuentran las metalurgias, refinерías de plata, manufacturas de baterías, industrias de aleaciones y como catalizador en la producción de aceite combustible (Carolin *et al.*, 2017; Raval *et al.*, 2016; Uddin, 2017). Por esto la demanda mundial de Ni es alta. En 2017 la producción minera fue de aproximadamente 2,1 millones de ton, la cual se vio disminuida en muchos países líderes a causa de las falencias en los estándares ambientales de las operaciones mineras (Ober, 2018).

El Ni en los sistemas acuáticos se presenta en su mayor parte en forma soluble y solo una baja proporción forma complejos poco estables. La Figura 1.3 muestra la especiación de Ni en aguas, donde a pH bajos o ácidos, este metal existe en la forma

catiónica Ni(II) (Raval *et al.*, 2016; Wuana *et al.*, 2011). En soluciones ligeramente alcalinas, precipita como hidróxido de níquel [Ni(OH)₂] que es un compuesto estable (Wuana *et al.*, 2011). Este precipitado puede generar otros compuestos, en condiciones básicas fuertes forma el ion niquelito (HNiO₂), soluble en agua, mientras en condiciones oxidantes y alcalinas forma un compuesto estable níquel-óxido de níquel (Ni₃O₄), soluble en condiciones ácidas (Wuana *et al.*, 2011).

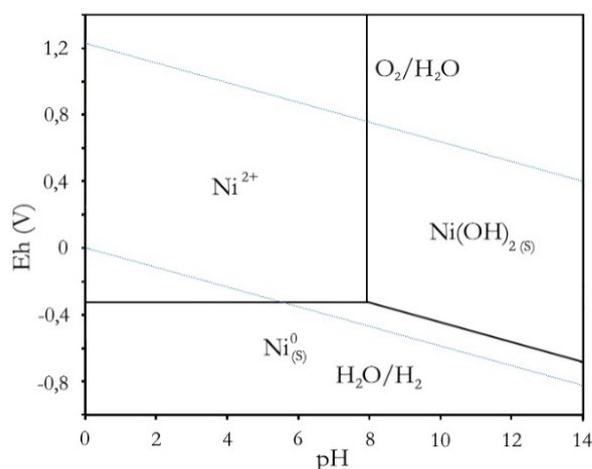


Figura 1.3. Diagrama del potencial de redox (Eh)-pH para el sistema Ni-O₂-H₂O. Concentración total del Ni(II) 8,5 x10⁻⁴ mol/L. Realizado con el software HSC Chemistry v. 6.0 (Roine, 2006).

El Ni solo se produce en el ambiente por meteorización o erosión de la roca en bajas concentraciones y es un elemento esencial en pequeñas dosis en seres vivos, participando en importantes reacciones metabólicas y activador de algunos sistemas enzimáticos (Raval *et al.*, 2016). Sin embargo, cuando se exceden los niveles permitidos en la ingesta puede ser peligroso. Puede causar diferentes tipos de cáncer en varios sitios del cuerpo de animales, inhibición de la actividad de la enzima oxidativa, daño severo a los pulmones (fibrosis pulmonar, cáncer de pulmón) y riñón (edema renal), insuficiencia gastrointestinal (náuseas, vómitos, diarrea) y dermatitis de la piel (Raval *et al.*, 2016; Wuana *et al.*, 2011). Los niveles permitidos de Ni(II) para el agua de consumo humano son 0,02 mg/L y 0,1 mg/L para la HWO (organización mundial para la salud) y para USEPA, respectivamente (Raval *et al.*, 2016; Uddin, 2017).

1.1.3 Cobre (Cu)

El Cu es un metal de transición del período 4 y del grupo IB. Su número atómico es 29, peso atómico 63,5, densidad 8,96 g/mL, punto de fusión y de ebullición de 1083 y 2595 °C, respectivamente. Es el tercer metal más utilizado en el mundo y uno de los más abundantes en la corteza terrestre (Wuana *et al.*, 2011). En el 2017 el consumo de Cu refinado sería aproximadamente de 24 millones de ton (Ober, 2018). Se presenta principalmente en forma de sulfatos, carbonatos, de sulfuros de Fe y Cu calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), cuprita (Cu_2O), malaquita y azurita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.

El Cu se utiliza principalmente en la industria minera, metalurgías, manufacturas de químicos, industria del acero, circuitos de impresión, industrias de galvanoplastia, pinturas, fertilizantes, etc. (Carolin *et al.*, 2017) De los cientos de compuestos fabricados de manera industrial, el más importante es el sulfato de cobre (CuSO_4). Los fertilizantes y pesticidas son, dentro de las fuentes antropogénicas de Cu, los que generan mayor contaminación en aguas (Ali *et al.*, 2013). Estos compuestos utilizan el Cu como el CuSO_4 y/o el oxiclورو de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) que son aplicados al suelo o esparcidos sobre plantas (Wuana *et al.*, 2011).

En soluciones acuosas el Cu se puede presentar en la forma de Cu^{2+} (Cu(II)) o Cu^+ (Cu(I)), siendo la forma Cu(II) la que genera mayores efectos perjudiciales en el ambiente por su movilidad y solubilidad (Carolin *et al.*, 2017). En ausencia de materia orgánica, el Cu(II) precipita como hidróxido ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) al pH que suelen encontrarse las corrientes fluviales. También se puede encontrar como otras especies iónicas: CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$.

El Cu se puede encontrar en aguas de consumo humano aportado por las tuberías de cobre o por compuestos utilizados para el control del crecimiento de algas. La mayor parte del Cu introducido en el ambiente se presenta en formas hidroxiladas que no poseen riesgos para el mismo (Wuana *et al.*, 2011). Este metal puede formar complejos fuertes con la materia orgánica, lo que indica que solo una parte del Cu se encuentra como Cu(II), pero a pH inferior a 5,5 su solubilidad es drásticamente incrementada aumentando su disponibilidad (Figura 1.4) (Wuana *et al.*, 2011). Todas las especies o formas del Cu son altamente tóxicas para las plantas acuáticas y peces de agua dulce. En plantas, inhibe su crecimiento a concentraciones mayores de 0,1 mg/L (Moore *et al.*, 2012). En peces, el rango de concentración del DL_{50} es 0,017 a 1,0 mg/L, aunque las

condiciones de dureza, puede incrementar el valor de DL_{50} a 3,0 mg/L (Moore *et al.*, 2012).

En humanos, la exposición aguda por ingestión del Cu puede producir varios síntomas como dolor de estómago, irritación de nariz, boca y ojos, y dolores de cabeza (Uddin, 2017). Si bien no existe evidencia de efectos cancerígenos del Cu o de sus compuestos por ninguna vía de exposición (Moore *et al.*, 2012), se mantiene un control de su presencia, al igual que para el Cr y Ni, siendo los niveles permitidos de Cu en agua potable en 2,0 mg/L y de 1,3 mg/L, según HWO y USEPA (Uddin, 2017), respectivamente.

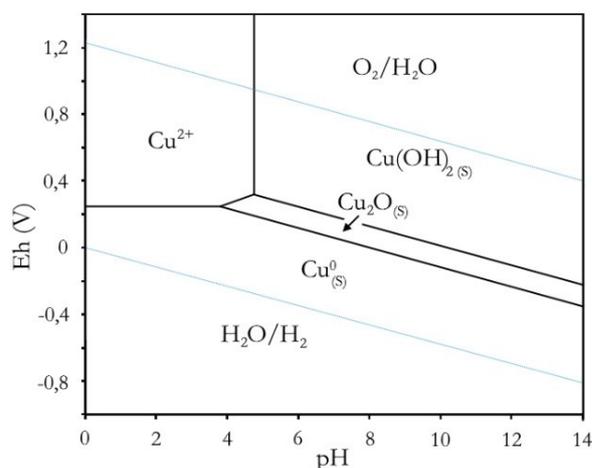


Figura 1.4. Diagrama del potencial de redox (Eh)-pH para el sistema Cu-O₂-H₂O, asumiendo una concentración de Cu $7,9 \times 10^{-4}$ M. Realizado con el software HSC Chemistry v. 6.0 (Roine, 2006).

1.2 PANORAMA EN ARGENTINA – RÍO RECONQUISTA

El río Reconquista se encuentra localizado en al norte de la provincia de Buenos Aires y pertenece a la cuenca más grande del Río de la Plata, es la fuente más importante proveedora de agua dulce para la ciudad Buenos Aires y el entorno urbano. Con 82 Km de longitud atraviesa 18 distritos del “Gran Buenos Aires” densamente poblados (Figura 1.5) (Porzionato *et al.*, 2017).

Aproximadamente el 10% de la población total del país y unas 10000 industrias se encuentran a orillas de este río. El deterioro de la calidad del agua del río Reconquista se debe a desechos de las áreas urbanas e industriales que se liberan al mismo sin tratamiento de las aguas residuales (Topalián *et al.*, 1999b). Sumado a lo anterior, el flujo

bajo que presenta el río genera que su capacidad de dilución y auto-purificación se vean superados.

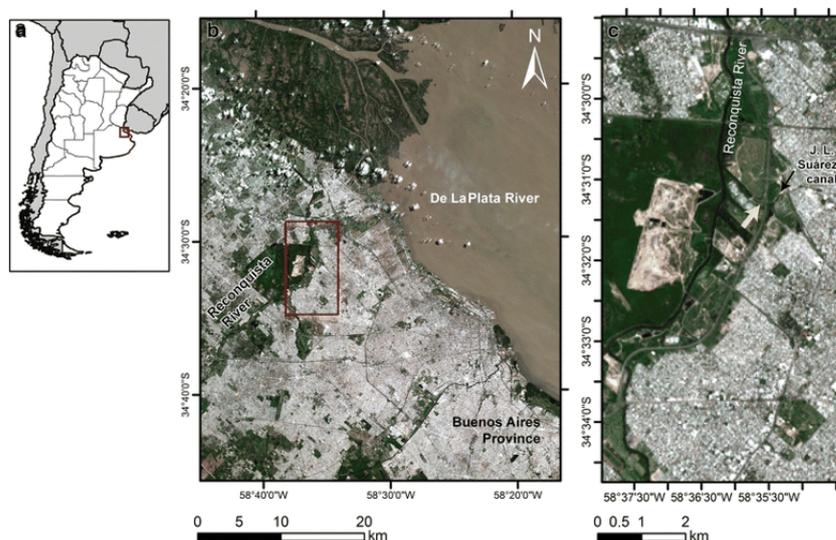


Figura 1.5. Imagen satelital del Río Reconquista y de su tributario el canal José León Suarez. Fuente: (Porzionato *et al.*, 2017)

En particular, el canal José León Suarez, uno de los tributarios del Río Reconquista (Figura 1.5), presenta una capacidad alta de autopurificación reduciendo la cantidad de materia orgánica por incorporación a los sedimentos (Porzionato *et al.*, 2017). La disminución de metales pesados en suspensión también está facilitada en este canal por las condiciones de bajo potencial redox, debido al ambiente anóxico generado, lo cual puede producir la precipitación de los metales pesados en sustancias poco solubles o pueden ser adsorbidos sobre los minerales propios del sedimento (Porzionato *et al.*, 2017). Sin embargo, y a pesar de la contribución positiva en la descontaminación de este tributario, el río Reconquista es uno de los ríos más contaminados de Argentina (Topalián *et al.*, 1999a).

El contenido de varios metales pesados presentes en distintos sitios del río Reconquista, fue analizado por Topalián *et al.* (1999b). Los sitios elegidos fueron puntos críticos cercanos a zonas industriales y urbanas, y rellenos sanitarios provenientes del área metropolitana. Los resultados obtenidos de las concentraciones de metales pesados presentes se resumen en la siguiente tabla:

Los metales pesados analizados, en todas las muestras, presentaron concentraciones superiores a las cantidades máximas permitidas, establecidas por la ley Argentina de

Residuos Peligrosos (N° 24051) (Jacobó *et al.*, 1993). Los resultados evidenciaron que el río Reconquista presenta un alto grado de deterioro de su calidad del agua. Asimismo, indicó que a pesar de que el río de La Plata tiene una alta capacidad de dilución, el aporte de los contaminantes presentes en el río Reconquista, generan valores altos de concentración de Cd, Pb y Cr en el mismo. Debido a que la fuente principal de agua potable, para los residentes de la ciudad de Buenos Aires, proviene del río de La Plata, la presencia y concentración de estos metales genera un riesgo potencial en su calidad.

Tabla 1.1. Concentraciones promedio de Cr, Cu, Pb, Zn, As y Cd disueltas en aguas del río Reconquista (Topalián *et al.*, 1999b).

Metal pesado	Concentración
	[µg/L]
Cr (Total)	7500
Cu (Total)	65000
Zn (Total)	115000
As	200
Cd	200000

1.3 MÉTODOS DE REMEDIACIÓN AMBIENTAL PARA TRATAMIENTO DE METALES PESADOS

Como se mencionó anteriormente, la atención de investigadores ha sido enfocada en mitigar los efectos tóxicos de los metales pesados (Figura 1.1). La remediación de las aguas así contaminadas presenta un gran desafío para limitar su impacto ambiental. Así, diferentes métodos o tecnologías se han empleado para la remediación de aguas residuales contaminadas por metales pesados. Estos se diferencian no solo en las estrategias usadas sino también en los costos necesarios para su implementación (Carolin *et al.*, 2017; Raval *et al.*, 2016; Uddin, 2017).

Entre los métodos disponibles, los que presentan mejores resultados para la remediación de la contaminación por metales en aguas son: intercambio iónico, precipitación química, coagulación/floculación, flotación, filtración, electrocoagulación, y adsorción. Estos métodos pueden ser clasificados en forma general, en tres tipos de retención de los contaminantes: físicos, químicos y biológicos (Figura 1.6) (Carolin *et al.*, 2017; Hashim *et al.*, 2011). La implementación de cada método depende no solo de la

naturaleza del metal que se quiera remediar, sino también de los costos, por lo que cada método presenta sus propias ventajas y desventajas. Estas se tratarán brevemente en las siguientes subsecciones.

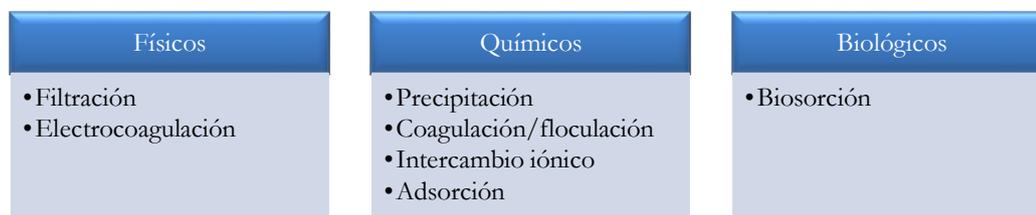


Figura 1.6. Clasificación de los métodos de remoción de metales pesados en aguas

1.3.1 Filtración

La filtración con distintos tipos de membranas es una de las tecnologías de separación por presión que muestra alta eficiencia en la remoción de metales pesados. La separación se puede basar en el tamaño de partícula, concentración de la solución, pH y presión aplicada (Carolin *et al.*, 2017). Las membranas que se utilizan para esta técnica son de distintos tipos: ultrafiltración (UF), líquidas, electrodiálíticas (osmosis), poliméricas, nanofibras, entre otras (Hashim *et al.*, 2011).

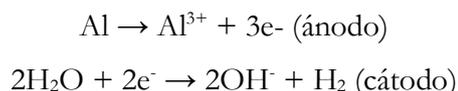
En particular, los iones de Cr(VI), Cu(II) y Ni(II) no son posibles de separar en forma directa por membranas de filtración, por lo que deben acoplarse otros métodos. En el caso de las membranas de ultrafiltración (UF), con tamaño de poro en el rango entre 10 y 100 nm, se utilizan agentes poliméricos complejantes, como el polietilenoimina o el ácido poliacrílico, generando complejos con varios iones metálicos de mayor tamaño molecular y aumentando la eficiencia de la técnica (Carolin *et al.*, 2017; Coman *et al.*, 2013; Hashim *et al.*, 2011).

La filtración por membranas presenta ventajas debido a su eficiencia, fácil operación y al limitado espacio requerido. Sin embargo, su alto costo, originado en las membranas y complejantes necesarios, además de los tratamientos previos, para disminuir los niveles altos de sedimentos y mantener el rendimiento de las membranas, hace que la implementación de esta metodología sea de alto costo (Carolin *et al.*, 2017).

1.3.2 Electrocoagulación

La electrocoagulación es una técnica avanzada de remediación de distintos contaminantes en aguas, entre ellos los metales pesados. Esta técnica combina la

coagulación y la flotación, con técnicas electroquímicas. Este método se basa en la generación de flóculos por especies metálicas hidroxiladas dentro de las aguas residuales por electrodisolución de ánodos solubles compuestos de Al o Fe. La principal reacción ocurre durante la electrocoagulación que genera iones Al^{3+} en el ánodo de sacrificio y los iones de OH^- y $\text{H}_{2(g)}$ en el cátodo.



Los iones generados reaccionan para formar distintas especies monoméricas como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})^4$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{7+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$, que finalmente forman $\text{Al}(\text{OH})_3$ gelatinoso. Este último afecta la coagulación y coprecipitación o flotación de las partículas de la solución por adsorción (Akbal *et al.*, 2011). Los flóculos de hidróxido de aluminio formados son los que actúan como adsorbentes de metales pesados. Además, los OH^- electro generados en el cátodo pueden precipitar los iones metálicos produciendo especies hidroxiladas insolubles (García-Segura *et al.*, 2017).

Aunque es una técnica rápida para remoción de metales presentes en agua, es necesario el acople o un proceso adicional para retirar los lodos generados. Igualmente, los costos de la técnica son elevados debido al uso de electrodos, los cuales son consumidos para la producción de los iones (Moussa *et al.*, 2017).

1.3.3 Precipitación y coagulación/floculación

Estos tres métodos son efectivos y ampliamente empleados en procesos industriales. Se basan en una primera etapa que utiliza la precipitación de metales pesados a través de la formación de compuestos de baja solubilidad como carbonatos, sulfuros e hidróxidos (Carolin *et al.*, 2017; Fu *et al.*, 2011).

En la precipitación se usan directamente NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y $\text{FeS}_{(s)}$. Los dos primeros modifican el pH de la solución a básica (8-11), donde varios hidróxidos metálicos son insolubles; como es el caso del $\text{Cu}(\text{II})$ y el $\text{Ni}(\text{II})$ (Coman *et al.*, 2013). Mientras para el $\text{Cr}(\text{VI})$ es necesario primero su reducción a $\text{Cr}(\text{III})$. La precipitación con $\text{FeS}_{(s)}$, que por descomposición genera $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ en medio ácido, reacciona con un catión metálico para producir sulfuros de baja solubilidad que precipitan (Fu *et al.*, 2011).

Estos métodos presentan desventajas por la elevada cantidad de químicos usados, generación de grandes volúmenes de lodos de baja densidad, bajos rendimientos cuando se presentan agentes complejantes y por la posible generación de gases tóxicos (Fu *et al.*, 2011).

En la coagulación se usan generalmente floculantes inorgánicos como el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y FeCl_3 (Carolin *et al.*, 2017). Estos floculantes desestabilizan a las partículas por neutralización de cargas para luego formar aglomerados de gran tamaño. Los coloides formados quedan atrapados sobre la superficie del metal y luego precipitan. La elevada generación de lodos es también una de las principales desventajas de este método.

La precipitación y coagulación/floculación a pesar de que son técnicas de fácil operación, necesitan del uso de otras metodologías para aumentar la eficiencia de remoción de metales en aguas, como también para el tratamiento de los lodos generados, como la filtración o sedimentación (Moussa *et al.*, 2017).

1.3.4 Intercambio iónico

El intercambio iónico es uno de los métodos más utilizados para remover metales pesados en aguas residuales ya que presenta ventajas como alta capacidad de tratamiento, elevada eficiencia de remoción y cinéticas rápidas (Fu *et al.*, 2011). Para el proceso de intercambio en solución se utilizan diferentes tipos de resina, siendo las más empleadas las resinas sintéticas. Estas resinas están formadas por una matriz polimérica que presenta intercambiadores o grupos funcionales unidos por enlaces covalentes. Los grupos más comunes son los ácidos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) o ácidos carboxílicos ($-\text{COOH}$) que por procesos de desprotonación realizan el intercambio con metales catiónicos.

Para la remoción de Cr(III) , Cu(II) y Ni(II) se han utilizado resinas de intercambio catiónico de distinto tipo, mostrando buenos resultados (Cavaco *et al.*, 2007; Xiong *et al.*, 2011). Mientras que para el Cr(VI) se utilizan resina aniónicas que presenta grupos funcionales del tipo $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (Shi *et al.*, 2009).

A pesar de presentar excelentes resultados de remoción, su costo de fabricación por las matrices poliméricas y la funcionalización hace que este aumente. Otros factores como el pH, la temperatura, concentración inicial del metal y el tiempo de contacto pueden afectar el rendimiento de las resinas de intercambio iónico. Principalmente, cuando se trabaja con concentraciones altas de metales puede ocurrir el ensuciamiento o

fouling de la matriz, siendo esta una desventaja de las resinas sintéticas. Por otro lado, la regeneración de las resinas de intercambio iónico produce un aumento en los costos de operación. Todo lo anterior hace que su implementación para el tratamiento de aguas residuales a gran escala sea inviable (Carolin *et al.*, 2017).

1.3.5 Adsorción

El método de adsorción es reconocido como un proceso efectivo y económico (*low-cost*) para la remediación de metales pesados presentes en aguas. El proceso de la adsorción se produce cuando el adsorbato (metal pesado) es transferido desde el efluente contaminado a los sitios activos del adsorbente, por interacciones físicas o químicas. Este método es una alternativa de los métodos antes mencionados, debido a su flexibilidad para el diseño y operación, y en muchos casos produce una alta calidad del efluente tratado. Además, como el proceso de adsorción es a veces reversible, el adsorbente puede ser regenerado a través de un adecuado proceso de desorción. Por esto, el proceso de adsorción es ambientalmente aceptado para el tratamiento de efluentes.

Varios tipos de adsorbentes se han desarrollado para el tratamiento de metales pesados de aguas residuales (Fu *et al.*, 2011). Los carbones activados y nanotubos de carbono son materiales que presentan excelentes resultados para la remoción de metales pesados, pero son de mayor costo debido a su síntesis y/o activación, generando en algunos casos residuos no deseados (Al-Omair *et al.*, 2007; Karnib *et al.*, 2014; Mallakpour *et al.*, 2019). Las arcillas son adsorbentes naturales que presentan elevada afinidad por metales pesados catiónicos, siendo materiales de bajo costo por su abundancia (Yuan *et al.*, 2013). Además, son materiales fácilmente modificables por distintas vías (físicas/químicas), lo que permite aumentar la remoción de metales y su rango de aplicación, como se mencionará más adelante.

La selección del adsorbente adecuado dependerá de la rentabilidad y de la tecnología para su aplicación. Asimismo, la eficiencia del proceso de adsorción dependerá de las propiedades del material como el área superficial, porosidad, grupos funcionales, polaridad o carga superficial (Carolin *et al.*, 2017). Así, una caracterización profunda del material ayuda a comprender el proceso de adsorción involucrado en la remoción de los metales pesados.

1.3.6 Biosorción

La biosorción es un proceso innovador y alternativo al uso de los materiales y técnicas indicadas anteriormente para la remoción de metales pesados. La biomasa utilizada puede ser del tipo no viable (seca/muerta) o viable (viva), las cuales permiten adsorber y concentrar metales pesados hasta los encontrados en soluciones acuosas diluidas (Volesky, 2007). Este método es ampliamente utilizado tanto *ex situ* (desarrollo de técnicas en laboratorio, planta piloto, etc.) como *in situ* (plantas, macro- y micro-algas, etc.) (Ali *et al.*, 2013; Brinza *et al.*, 2007; Gavrilesco, 2004; Jobby *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 1999).

Entre los biosorbentes más utilizados se encuentra la biomasa fúngica, la cual tiene las ventajas de ser de fácil producción y de bajo costo (Volesky, 2007). El inconveniente principal de la aplicación tecnológica de la biomasa fúngica para los procesos de biosorción es encontrar soportes adecuados para su inmovilización, de forma tal que permita su fácil separación del sistema acuoso. La inmovilización de la biomasa en soportes de esferas de alginato se postula como una posible solución a este problema (Wang *et al.*, 2019). Igualmente, las arcillas naturales han sido utilizadas como soportes inorgánicos de biomasa fúngica para remover metales, facilitando su separación de la solución (Olivelli *et al.*, 2013).

La biosorción se produce por distintos grupos funcionales que se encuentran en las paredes celulares de la biomasa utilizada, provenientes de polisacáridos, proteínas, glicoproteínas y/o glicolípidos que la conforman. Estos pueden ser -OH (hidroxilo), -C=O (carbonilo de cetona), -COOH (carboxilo), -SH (sulfhídrido o tiol), -SO₃ (sulfonato), -NH₂ (amina), -CONH₂ (amidas), -PO₃H₂ (fosfonato), entre otros (Volesky, 2007). El proceso de biosorción del contaminante metálico involucra procesos de adsorción, intercambio catiónico, coordinación y complejación a través de los grupos funcionales superficiales de la biomasa muerta, inactiva o viva (Jobby *et al.*, 2018).

En particular, la biosorción de Cr(VI), Cr(III), Cu(II) y Ni(II) en distintas biomazas ha sido ampliamente estudiada y caracterizada por diversos autores (Alothman *et al.*, 2020; do Nascimento *et al.*, 2019; Gavrilesco, 2004; Jobby *et al.*, 2018; Kang *et al.*, 2007; Priyantha *et al.*, 2019; Razmovski *et al.*, 2008).

Como los métodos anteriores, la disposición final del material cargado con las especies metálicas es un punto importante para tener en cuenta. En tal caso, la

biosorción también plantea la regeneración del biosorbente y la recuperación del metal, el cual presenta un alto valor económico y/o comercial (Volesky, 2007).

1.4 MATERIALES ADSORBENTES BASADOS EN ARCILLAS

Para eliminar los riesgos en la salud y en el ambiente, generados por la contaminación con metales pesados del agua, es necesario encontrar una metodología de tratamiento que combine su eliminación y su posterior recuperación. Esto posibilitaría la reducción de los costos operativos, haciéndola atractiva tecnológicamente. Como fue mencionado, las arcillas son materiales adsorbentes naturales de bajo costo debido a su elevada abundancia. En la naturaleza, las arcillas controlan y/o regulan los micronutrientes necesarios para las plantas evitando que sean lixiviados por las lluvias o corrientes de agua. Además, ayudan a la regulación del pH y a mantener la humedad relativa de los suelos. Debido a lo anterior, este tipo de material ha sido probado como material adsorbente, mostrando elevada afinidad por distintos metales pesados catiónicos (Yuan *et al.*, 2013).

Diferentes tipos de arcillas se han utilizado para la remoción de metales pesados en aguas, como las caolinitas (Bhattacharyya *et al.*, 2008; Jiang *et al.*, 2010), bentonitas (Donat *et al.*, 2005; Tahir *et al.*, 2007), zeolitas (Erdem *et al.*, 2004), montmorillonitas (Bhattacharyya *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2015; Zhu *et al.*, 2011b), vermiculitas (Abollino *et al.*, 2008; Dultz *et al.*, 2012), illitas (Gu *et al.*, 2007), etc. En particular, las bentonitas de gran pureza en montmorillonitas sódicas son de interés en esta tesis doctoral debido a su importante abundancia en distintos yacimientos del territorio argentino (SEGEMAR-UNSAM, 2007). Entre las propiedades de las montmorillonitas que se destacan para la remoción de metales pesados son: su alta capacidad de intercambio, baja permeabilidad, habilidad de hinchamiento, estabilidad química y mecánica y una gran área superficial específica (Bergaya *et al.*, 2013).

Las fuertes interacciones entre los metales pesados y las montmorillonitas hacen que se requieran condiciones drásticas de recuperación del sorbato metálico del mineral arcilloso, punto clave para su aplicación tecnológica. Las modificaciones de la montmorillonita, por distintas vías (físicas/químicas), han permitido remover efectivamente diferentes contaminantes metálicos de soluciones acuosas (Uddin, 2017). Así, la modificación de la montmorillonita con surfactantes catiónicos para generar organo-montmorillonitas ha permitido la retención de metales pesados de naturaleza

aniónica (Qurie *et al.*, 2013; Thanos *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2013). Contrariamente, las organo-montmorillonitas han recibido poco interés para la remoción de metales pesados catiónicos debido a que las moléculas orgánicas catiónicas logran competir con los metales por los sitios de adsorción sobre la superficie de la montmorillonita (Uddin, 2017).

El uso de la montmorillonita como soporte para el crecimiento de biosorbentes logra modificar superficialmente la arcilla y mejorar su separación de sistemas acuosos. En particular, el *Acremonium sp.* es una especie fúngica que ha sido soportado sobre la montmorillonita para producir un complejo llamado bio-montmorillonita, la cual evidenció un aumento en la capacidad de la adsorción de uranio respecto al obtenido por cada uno de sus componentes independientemente (Olivelli *et al.*, 2013).

Al igual que las anteriores, las modificaciones físicas (mecánica y térmica) de la montmorillonita producen cambios estructurales (Fernández *et al.*, 2013), generando un aumento en la remoción de metales pesados en sistemas acuosos (Aytas *et al.*, 2009; Martínez Stagnaro *et al.*, 2012; Padilla-Ortega *et al.*, 2020; Zhu *et al.*, 2011a).

En base a lo anterior, en esta tesis se plantean distintas modificaciones a una montmorillonita nacional con surfactantes catiónicos, un biosorbente fúngico (*Acremonium sp.*) y tratamientos físicos (térmico y mecánico) para la remoción de metales pesados en aguas. Las modificaciones pueden generar un aumento de la capacidad de adsorción de metales pesados que ampliaría el rango de aplicación de la montmorillonita, al igual que su valor agregado. Contrariamente si la competencia por los sitios de adsorción entre el surfactante y/o especie fúngica y las especies metálicas, generara disminución de la capacidad de adsorción y/o menor afinidad de las especies metálicas y el adsorbente, la posibilidad de recuperación de los metales pesados de forma más sencilla podría plantearse como tratamiento tecnológico más atractivo al disminuir los costos para su aplicación y evitar riesgos ambientales por una contaminación secundaria.

1.5 HIPÓTESIS DE TRABAJO

Las siguientes hipótesis de trabajo fueron las planteadas para el desarrollo de esta tesis:

a) El proceso de sorción de metales pesados en materiales de bajo costo es una de las condiciones más importantes para su uso potencial en el tratamiento de efluentes líquidos.

b) El desarrollo de nuevos materiales económicamente aplicables y con buena capacidad de adsorción y propiedades que permitan una más eficiente separación de estos de la solución, es el paso fundamental para el desarrollo y optimización de la recuperación de los metales pesados.

c) El proceso de lixiviación y concentración de metales a partir del adsorbente “cargado” es una alternativa económica y eficiente para la recuperación final de los metales, evitando la generación de grandes volúmenes de lodos contaminados (contaminación secundaria).

1.6 OBJETIVOS GENERALES

- Producir conocimiento de las propiedades de los adsorbentes generados a partir de una arcilla nacional.
- Sintetizar organo-montmorillonitas, matrices montmorillonita/biomasa (bio-montmorillonitas) y productos de tratamiento térmico o mecánico, a partir de la arcilla natural argentina.
- Evaluar la capacidad de adsorción de metales pesados: Cr(VI), Cr(III), Ni(II) y Cu(II) en los adsorbentes previamente obtenidos.
- Caracterizar los complejos obtenidos y evaluar la desorción del metal.
- Generar conocimiento del uso de los adsorbentes sintetizados para el tratamiento de efluentes, de origen industrial.

1.7 BIBLIOGRAFÍA

- Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M., & Mentasti, E. (2008). Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. [Article]. *Applied Clay Science*, 38(3-4), 227-236. doi: 10.1016/j.clay.2007.04.002
- Akbal, F., & Camcı, S. (2011). Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 269(1-3), 214-222.
- Al-Omair, M., & El-Sharkawy, E. (2007). Removal of heavy metals via adsorption on activated carbon synthesized from solid wastes. *Environmental technology*, 28(4), 443-451. doi: 10.1080/09593332808618808
- Ali, H., Khan, E., & Sajad, M. A. (2013). Phytoremediation of heavy metals—concepts and applications. *Chemosphere*, 91(7), 869-881. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.01.075
- Allothman, Z. A., Bahkali, A. H., Khiyami, M. A., Alfadul, S. M., Wabaidur, S. M., Alam, M., & Alfarhan, B. Z. (2020). Low cost biosorbents from fungi for heavy metals removal from wastewater. *Separation Science and Technology*, 55(10), 1766-1775. doi: 10.1080/01496395.2019.1608242
- Aytas, S., Yurtlu, M., & Donat, R. (2009). Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2), 667-674. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.049
- Barrera-Díaz, C. E., Lugo-Lugo, V., & Bilyeu, B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 223, 1-12. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.054
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013) General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. *Vol. 5. Developments in Clay Science* (pp. 1-19).
- Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140(2), 114-131. doi: 10.1016/j.cis.2007.12.008
- Brinza, L., Dring, M. J., & Gavrilescu, M. (2007). MARINE MICRO AND MACRO ALGAL SPECIES AS BIOSORBENTS FOR HEAVY METALS. *Environmental engineering & management journal*, 6(3).
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(3), 2782-2799. doi: 10.1016/j.jece.2017.05.029
- Cavaco, S. A., Fernandes, S., Quina, M. M., & Ferreira, L. M. (2007). Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 144(3), 634-638. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.087

- Chen, C., Liu, H., Chen, T., Chen, D., & Frost, R. L. (2015). An insight into the removal of Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) by Na(I)-montmorillonite and Ca(II)-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 118, 239-247. doi: 10.1016/j.clay.2015.09.004
- Choppala, G., Bolan, N., & Park, J. H. (2013). Chromium Contamination and Its Risk Management in Complex Environmental Settings. *Advances in Agronomy*, 120, 129-172. doi: 10.1016/B978-0-12-407686-0.00002-6
- Chowdhury, S., Mazumder, M. J., Al-Attas, O., & Husain, T. (2016). Heavy metals in drinking water: occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of the total Environment*, 569, 476-488.
- Coman, V., Robotin, B., & Ilea, P. (2013). Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 73, 229-238.
- Dhal, B., Thatoi, H., Das, N., & Pandey, B. (2013). Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 250, 272-291.
- do Nascimento, J. M., de Oliveira, J. D., Rizzo, A. C. L., & Leite, S. G. F. (2019). Biosorption Cu (II) by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology Reports*, 21, e00315. doi: 10.1016/j.btre.2019.e00315
- Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E., & Cetisli, H. (2005). Thermodynamics of Pb 2+ and Ni 2+ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *Journal of colloid and Interface Science*, 286(1), 43-52.
- Duffus, J. H. (2002). " Heavy metals" a meaningless term?(IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 74(5), 793-807.
- Dultz, S., An, J.-H., & Riebe, B. (2012). Organic cation exchanged montmorillonite and vermiculite as adsorbents for Cr(VI): Effect of layer charge on adsorption properties. *Applied Clay Science*, 67-68, 125-133. doi: 10.1016/j.clay.2012.05.004
- EPA, U. S. (1998). Toxicological review of hexavalent chromium Retrieved 20 September 2018, from https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0144tr.pdf
- ERAS. (2007). Normas mínimas de calidad de agua producida y distribuida. Anexo I. *Ente Provincial del Agua y Saneamiento*.
- Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 309-314. doi: 10.1016/j.jcis.2004.08.028
- Fernández, M., Alba, M. D., & Torres Sánchez, R. M. (2013). Effects of thermal and mechanical treatments on montmorillonite homoionized with mono- and polyvalent cations:

Insight into the surface and structural changes. [Article]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 423, 1-10. doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.01.040

Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.

Garcia-Segura, S., Eiband, M. M. S., de Melo, J. V., & Martínez-Huitle, C. A. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 267-299.

Gavrilescu, M. (2004). Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Engineering in Life Sciences*, 4(3), 219-232. doi: 10.1002/elsc.200420026

Gu, X., & Evans, L. J. (2007). Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(2), 317-325. doi: 10.1016/j.jcis.2006.11.022

Hashim, M. A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J. N., & Sengupta, B. (2011). Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. [Review]. *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2355-2388. doi: 10.1016/j.jenvman.2011.06.009

Igiri, B. E., Okoduwa, S. I., Idoko, G. O., Akabuogu, E. P., Adeyi, A. O., & Ejiogu, I. K. (2018). Toxicity and Bioremediation of Heavy Metals Contaminated Ecosystem from Tannery Wastewater: A Review. *Journal of Toxicology*, 2018.

Inyinbor Adejumo, A., Adebisin Babatunde, O., Oluyori Abimbola, P., Adelani Akande Tabitha, A., Dada Adewumi, O., & Oreofe Toyin, A. (2018). Water pollution: effects, prevention, and climatic impact. In M. Glavan (Ed.), *Water Challenges of an Urbanizing World* (Vol. 33): IntechOpen.

Islam, M. S., Ahmed, M. K., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M., & Islam, M. K. (2015). Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators*, 48, 282-291.

Jacobo, G., & Rougès, C. (1993). *Régimen legal de los residuos peligrosos (ley 24.051), decreto reglamentario 831/93*: Depalma.

Jiang, M.-q., Jin, X.-y., Lu, X.-Q., & Chen, Z.-l. (2010). Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, 252(1), 33-39. doi: 10.1016/j.desal.2009.11.005

Jobby, R., Jha, P., Yadav, A. K., & Desai, N. (2018). Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review. *Chemosphere*, 207, 255-266. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.05.050

- Kang, S.-Y., Lee, J.-U., & Kim, K.-W. (2007). Biosorption of Cr(III) and Cr(VI) onto the cell surface of *Pseudomonas aeruginosa*. *Biochemical Engineering Journal*, *36*(1), 54-58. doi: 10.1016/j.bej.2006.06.005
- Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., & Olama, Z. (2014). Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. *Energy Procedia*, *50*, 113-120. doi: 10.1016/j.egypro.2014.06.014
- Mallakpour, S., & Khadem, E. (2019). 8 - Carbon Nanotubes for Heavy Metals Removal. In G. Z. Kyzas & A. C. Mitropoulos (Eds.), *Composite Nanoadsorbents* (pp. 181-210): Elsevier.
- Martinez Stagnaro, S. Y., Volzone, C., & Rueda, M. L. (2012). Influence of thermal treatment on bentonite used as adsorbent for Cd, Pb, Zn retention from mono-solute and poly-solute aqueous solutions. *Materials Research*, *15*, 549-553. doi: 10.1590/S1516-14392012005000074
- Moore, J. W., & Ramamoorthy, S. (2012). *Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment*: Springer Science & Business Media.
- Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M., & Al-Marri, M. J. (2017). A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, *186*, 24-41.
- Nieder, R., Benbi, D. K., & Reichl, F. X. (2018). Health Risks Associated with Organic Pollutants in Soils. In R. Nieder, D. K. Benbi & F. X. Reichl (Eds.), *Soil Components and Human Health* (pp. 575-657). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Ober, J. A. (2018). Mineral commodity summaries 2018: US Geological Survey.
- Olivelli, M. S., Curutchet, G. A., & Torres Sánchez, R. M. (2013). Uranium uptake by montmorillonite-biomass complexes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *52*(6), 2273-2279.
- Padilla-Ortega, E., Medellín-Castillo, N., & Robledo-Cabrera, A. (2020). Comparative study of the effect of structural arrangement of clays in the thermal activation: Evaluation of their adsorption capacity to remove Cd(II). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(4), 103850. doi: 10.1016/j.jece.2020.103850
- Porzionato, N., Tufo, A., Candal, R., & Curutchet, G. (2017). Metal bioleaching from anaerobic sediments from Reconquista River basin (Argentina) as a potential remediation strategy. *Environmental Science and Pollution Research*, *24*(33), 25561-25570.
- Priyantha, N., & Kotabewatta, P. A. (2019). Biosorption of heavy metal ions on peel of *Artocarpus nobilis* fruit: 1—Ni(II) sorption under static and dynamic conditions. *Applied Water Science*, *9*(2), 37. doi: 10.1007/s13201-019-0911-2

- Qurie, M., Khamis, M., Manassra, A., Ayyad, I., Nir, S., Scrano, L., . . . Karaman, R. (2013). Removal of Cr (VI) from aqueous environments using micelle-clay adsorption. *The Scientific World Journal*, 2013. doi: 10.1155/2013/942703
- Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2016). Adsorptive removal of nickel (II) ions from aqueous environment: a review. *Journal of Environmental Management*, 179, 1-20.
- Razmovski, R., & Šćiban, M. (2008). Biosorption of Cr(VI) and Cu(II) by waste tea fungal biomass. *Ecological Engineering*, 34(2), 179-186. doi: 10.1016/j.ecoleng.2008.07.020
- Rimoldi, F., Peluso, L., Rossini, G. B., Ronco, A. E., & Demetrio, P. M. (2018). Multidisciplinary approach to a study of water and bottom sediment quality of streams associated with mixed land uses: Case study Del Gato Stream, La Plata (Argentina). *Ecological Indicators*, 89, 188-198.
- Roine, A. (2006). HSC Chemistry (Version 6.0). Pori, Finland.
- SEGEMAR-UNSAM. (2007). Bentonita (pp. 85). Buenos Aires: SEGEMAR-UNSAM.
- Shi, T., Wang, Z., Liu, Y., Jia, S., & Changming, D. (2009). Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2), 900-906. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.041
- Tahir, S. S., & Naseem, R. (2007). Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay. *Separation and Purification Technology*, 53(3), 312-321. doi: 10.1016/j.seppur.2006.08.008
- Thanos, A. G., Katsou, E., Malamis, S., Psarras, K., Pavlatou, E. A., & Haralambous, K. J. (2012). Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions. [Article]. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 77-88. doi: 10.1016/j.ccej.2012.08.086
- Topalián, M., Rovedatti, M., Castañé, P., & Salibián, A. (1999a). Pollution in a lowland river system. A case study: the Reconquista river (Buenos Aires, Argentina). *Water, Air, and Soil Pollution*, 114(3-4), 287-302.
- Topalián, M. L., Castañé, P., Rovedatti, M., & Salibián, A. (1999b). Principal component analysis of dissolved heavy metals in water of the Reconquista River (Buenos Aires, Argentina). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 63(4), 484-490.
- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462. doi: 10.1016/j.ccej.2016.09.029
- Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A., & Pigna, M. (2010). Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *Journal of soil science and plant nutrition*, 10(3), 268-292.

- Volesky, B. (2007). Biosorption and me. *Water Research*, 41(18), 4017-4029. doi: 10.1016/j.watres.2007.05.062
- Wang, B., Wan, Y., Zheng, Y., Lee, X., Liu, T., Yu, Z., . . . Gao, B. (2019). Alginate-based composites for environmental applications: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(4), 318-356. doi: 10.1080/10643389.2018.1547621
- Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *Isrn Ecology*, 2011.
- Xiong, C., & Yao, C. (2011). Ion exchange recovery of nickel (II) on macroporous weak acid resin (D151 resin).
- Yang, J., & Volesky, B. (1999). Removal and concentration of uranium by seaweed biosorbent *Process metallurgy* (Vol. 9, pp. 483-492): Elsevier.
- Yuan, G. D., Theng, B. K. G., Churchman, G. J., & Gates, W. P. (2013) Clays and Clay Minerals for Pollution Control. *Vol. 5. Developments in Clay Science* (pp. 587-644).
- Zhitkovich, A. (2011). Chromium in drinking water: sources, metabolism, and cancer risks. *Chemical research in toxicology*, 24(10), 1617.
- Zhou, Q., Pan, G., & Shen, W. (2013). Enhanced sorption of perfluorooctane sulfonate and Cr(VI) on organo montmorillonite: Influence of solution pH and uptake mechanism. [Conference Paper]. *Adsorption*, 19(2-4), 709-715. doi: 10.1007/s10450-013-9496-5
- Zhu, J., Cozzolino, V., Fernandez, M., Sánchez, R. M. T., Pigna, M., Huang, Q., & Violante, A. (2011a). Sorption of Cu on a Fe-deformed montmorillonite complex: Effect of pH, ionic strength, competitor heavy metal, and inorganic and organic ligands. [Article]. *Applied Clay Science*, 52(4), 339-344. doi: 10.1016/j.clay.2011.03.012
- Zhu, J., Cozzolino, V., Pigna, M., Huang, Q., Caporale, A. G., & Violante, A. (2011b). Sorption of Cu, Pb and Cr on Na-montmorillonite: competition and effect of major elements. *Chemosphere*, 84(4), 484-489. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.03.020

CAPITULO 2. MATERIALES ADSORBENTES EN BASE DE MONTMORILLONITA Y SU CARACTERIZACIÓN

2.1 INTRODUCCIÓN

La montmorillonita (Mt) es un mineral arcilloso que pertenece al grupo de las esmécticas. Es comercializada como arcilla bentonita la cual presenta un alto porcentaje de montmorillonita o beidelita, acompañada de otros minerales minoritarios (cuarzo, feldespato, mica, illita o caolín) (Hevia, 2007). La importancia comercial de las montmorillonitas es debido a las amplias aplicaciones tecnológicas que presentan, principalmente, por sus propiedades fisicoquímicas, además de su bajo costo, abundancia y versatilidad (Harvey *et al.*, 2013).

Argentina cuenta con varios yacimientos de material bentonítico ubicados en las provincias de Río Negro, La Pampa, San Juan, Neuquén y Mendoza. Estos depósitos de bentonita son de abundancia importante y elevada pureza en Mt sódica, aunque también se puede encontrar Mt cálcica. La producción total de bentonita en Argentina en el 2016, según el Censo Nacional a la Actividad Minera del 2017, fue de 193.619 tn (I.N.D.E.C, 2018). La provincia de Río Negro es la principal productora de bentonita con un 55% de la producción nacional, seguida por la provincia de San Juan con un 35%. La alta producción de bentonita en Argentina la posicionan en el 13 puesto a nivel mundial y en el segundo en Latinoamérica.

De la producción nacional, un gran porcentaje de la bentonita es utilizada en la industria petrolera como aditivo en lodos de perforación. En la industria de la fundición,

como aglutinante en arena de moldeo y pelletización de minerales de hierro. En la industria cerámica por su plasticidad, contracción y poder emulsionante. En ingeniería civil como material de sellado por su capacidad de hinchamiento. Y en la industria alimenticia debido a su capacidad de adsorción, por su elevada superficie específica, es utilizada como decolorante, clarificante, depurante, etc. (SEGEMAR-UNSAM, 2007). La distribución de los usos de la producción de bentonitas en Argentina se resume en la Figura 2.1.

La aplicación de Mt en técnicas de remediación ambiental es importante, no solo como material para adsorber compuestos inorgánicos u orgánicos (Yuan *et al.*, 2013), sino también como material soporte de distintos compuestos. Las transformaciones así originadas en su superficie, han permitido ampliar su campo de aplicación y mejorar desventajas de la Mt natural, entre otras, su separación de sistemas acuosos: por aplicación de campos magnéticos con el recubrimiento de la Mt natural por nanopartículas de magnetita (Barraqué *et al.*, 2018), por coagulación con la generación de carbón hidrotérmico en Mt (Soulé *et al.*, 2020).

Debido a la alta disponibilidad de este mineral en Argentina, este estudio pretende impulsar el análisis de las propiedades de adsorción y posibles aplicaciones para dar valor agregado a las montmorillonitas nacionales mediante la modificación con moléculas orgánicas, biológica y/o por tratamiento térmico o mecánico.

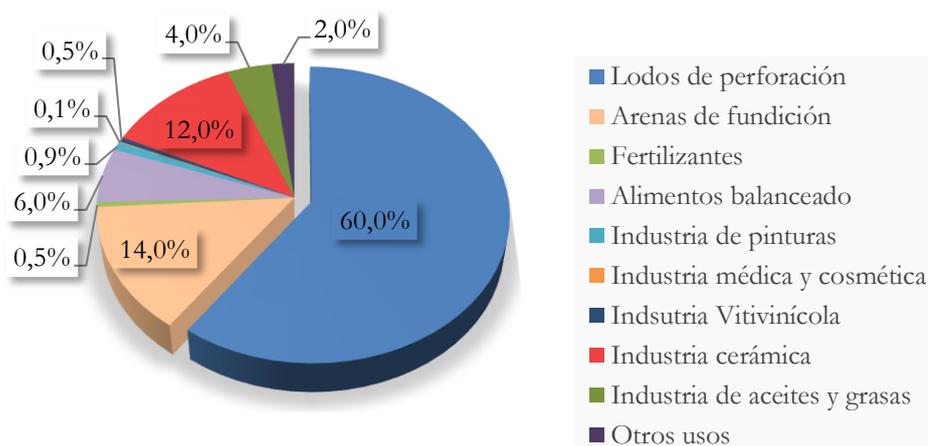


Figura 2.1. Estructura de la demanda de bentonita en Argentina. Fuente: [Dirección de Minería de San Juan].

Las propiedades de las montmorillonitas que las caracterizan son el tamaño coloidal de las partículas ($< 2\mu\text{m}$), estructura laminar con dimensiones nanométricas ($\sim 1\text{ nm}$) en la dirección cristalográfica c , anisotropía de las láminas, existencia de varios tipos de superficie (basal o externa, de borde e interna o interlaminar), elevada superficie específica, capacidad de intercambio catiónico, elevada capacidad de hinchamiento interlaminar en agua y fácil intercambio de sus cationes interlaminares por moléculas orgánicas y macromoléculas catiónicas (Bergaya *et al.*, 2013).

2.2 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS MONTMORILLONITAS

Las montmorillonitas se encuentran clasificadas como filosilicatos debido a su estructura laminar (*phyllos* = hoja). La estructura laminar se puede observar a simple vista cuando el mineral arcilloso es dispersado en agua y después sometido a un proceso de liofilización (Figura 2.2). Este proceso genera una expansión de las láminas debido a la congelación del agua presente, que por sublimación es eliminada permitiendo la conservación y visualización de la estructura laminar.



Figura 2.2. Estructura laminar de la Mt después de liofilizar.

La estructura cristalina de la Mt es un arreglo de apilamientos de láminas que se forman por unión de dos hojas tetraédrica (T) y una octaédrica (O) en una disposición TOT (2:1). Cada hoja T se compone de tetraedros de Si^{4+} $[\text{SiO}_4]^{4-}$, donde sus tetraedros adyacentes están unidos a través de sus tres esquinas (oxígenos basales - O_b), formando una red hexagonal bidimensional a lo largo de las direcciones cristalográficas a y b . A su vez, la hoja O se conforma por la unión entre bordes de octaedros de Al^{3+} del tipo gibbsita $[\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3]$, con coordinación a cuatro oxígenos y dos hidroxilos (-OH),

formando también una red bidimensional (Figura 2.3). En las montmorillonitas, cuando dos terceras partes de las posiciones en la hoja O son ocupadas por Al^{3+} son denominadas dioctaédricas, mientras que cuando todas las posiciones son ocupadas por iones divalentes, como el Mg^{2+} , son trioctaédricas (Schoonheydt *et al.*, 2018).

Las tres hojas se condensan, para formar la lámina de Mt, por medio de los oxígenos apicales libres (O_a) de la hoja T con los oxígenos de la hoja O. El plano de unión entre las hojas se encuentra formado por los grupos $-\text{OH}$ de la hoja O, centrado en un hexágono formado por 6 O_a (Figura 2.4). Esto genera una hoja O intercalada entre dos hojas T, con fórmula química $[\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ por celda unidad o $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ para media celda unidad (Schoonheydt *et al.*, 2018).

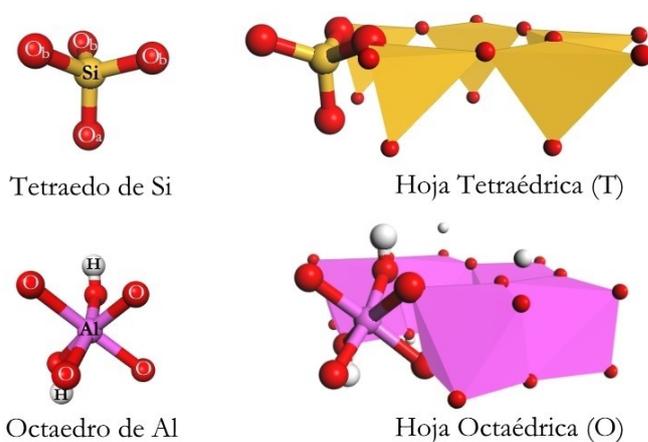


Figura 2.3. Unidades básicas, tetraedros de Si y octaedros de Al, de la estructura cristalina de Mt. O_b – oxígenos basales; O_a – oxígeno apical.

Las montmorillonitas, por sus procesos de génesis, presentan sustituciones isomórficas de los cationes estructurales por cationes de igual o menor carga y aproximadamente del mismo tamaño. El Si^{4+} de la hoja T puede ser sustituido por el Al^{3+} o Fe^{3+} , mientras el Al^{3+} de la hoja O por Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} o Mn^{2+} . Cuando las sustituciones son por cationes de menor carga (i.e. R^{2+} , en la hoja T, o R^{3+} , en la hoja O) se genera una descompensación de cargas en las láminas que produce un exceso de carga negativa sobre los O_b y O_a . Estas cargas negativas son del tipo permanentes e independientes de cambios de pH. El exceso de carga negativa de la estructura es neutralizado por cationes inorgánicos (M^+ , generalmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+}) que se ubican en el espacio interlamilar o espacio existente entre dos láminas (Figura 2.4).

Estos cationes naturalmente hidratados, varían su esfera de hidratación con el tipo catión, son intercambiables y les confieren a las montmorillonitas su carácter hidrofílico.

El espaciado basal de la estructura de la Mt es el espacio, a lo largo de la dirección c , que comprende el espesor de la lámina y el espacio interlaminar (Figura 2.4). A través del análisis por difracción de rayos X (DRX) se puede determinar la variación del espacio interlaminar por los cambios introducidos en el espaciado basal (plano de reflexión d_{001}). Mientras que, el espesor de la lámina (0,96 nm) es determinada por la eliminación del agua de hidratación o colapso de la intercapa por tratamiento térmico (Emmerich *et al.*, 2001).

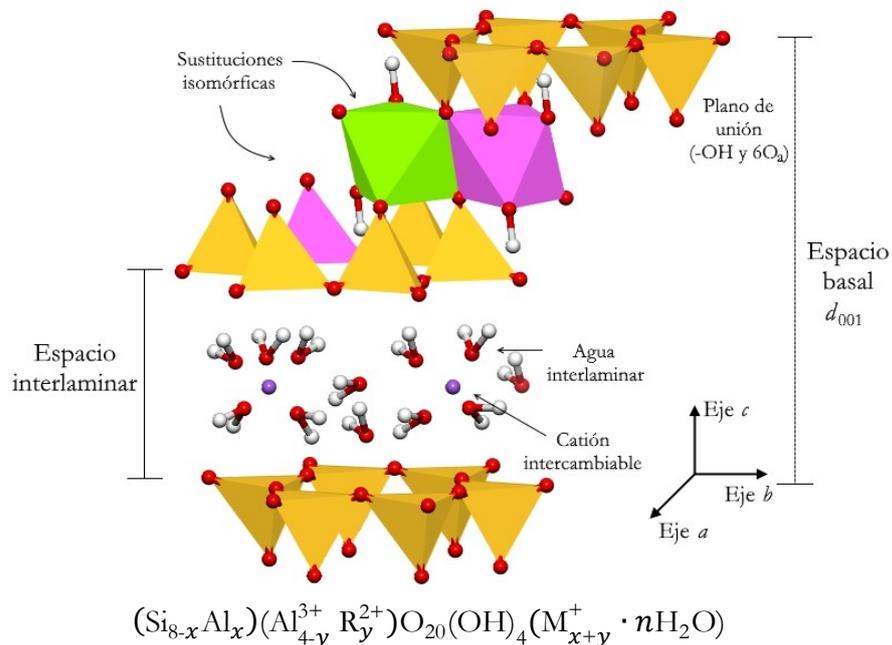


Figura 2.4. Estructura cristalina y formula estructural de una celda unidad para una Mt dioctaédrica. El grado de sustitución isomórfica en la hoja T es representada por x , y en la hoja O por y . La cantidad total de sustituciones es $x + y$.

2.2.1 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Como se mencionó previamente, las sustituciones isomórficas en las montmorillonitas generan la presencia de cationes inorgánicos intercambiables en el espaciado interlaminar. Esto les confiere la habilidad de intercambiar sus especies catiónicas con las del medio, denominada capacidad de intercambio catiónico (CIC) (Brigatti *et al.*, 2013). Debido a la presencia de esmécticas en suelos, la evaluación de la CIC de los mismos se ha utilizado como herramienta importante en estudios de erosión,

retención de contaminantes y desechos, mecánica del suelo y han permitido la aplicación eficiente de nutrientes (NPK) y calcáreo (Aprile *et al.*, 2012). Las unidades de CIC han sido expresadas en el ambiente agronómico en centimoles de carga positiva por kilogramo de mineral arcilloso seco (cmol^+/Kg), siendo en la actualidad también expresadas en sus unidades equivalentes de miliequivalentes por 100 g de mineral arcilloso ($\text{meq}/100 \text{ g}$). El intercambio entre los cationes del espacio interlaminar y los cationes de la solución muestran las siguientes características generales (Brigatti *et al.*, 2013):

- Reversible;
- Controlado por difusión (paso limitante de velocidad);
- El intercambio es estequiométrico;
- Selectividad de un catión sobre otro.

En teoría, la CIC puede ser obtenida de la cantidad de sustituciones isomórficas, como se muestra en la formula estructural de la celda unidad (Figura 2.4). Lo cual indica que la CIC es independiente del pH (Schoonheydt *et al.*, 2018).

En los sitios de borde de la montmorillonita, los átomos de O se encuentran coordinados de manera no saturada con Al o Si de las capas respectivas y pueden captar protones de la solución acuosa, formando grupos -OH superficiales (silanoles, y/o aluminoles). Estos grupos de borde presentan reacciones de protonación o deprotonación, de forma que los bordes pueden estar cargados positiva o negativamente, dependiendo de las condiciones de pH (carga variable o carga pH dependiente) (Tombácz *et al.*, 2004). El pH en el cual la carga en el borde es cero, es llamado punto de cero cargas de bordes ($\text{pH}_{\text{PZC, borde}}$). Así, a pH ácidos o por debajo del $\text{pH}_{\text{PZC, borde}}$, los bordes adquieren carga positiva; mientras que a pH básico o por arriba del $\text{pH}_{\text{PZC, borde}}$, adquieren carga negativa. Las reacciones ácido/base que presentan los bordes pueden ser esquematizadas de la siguiente manera:

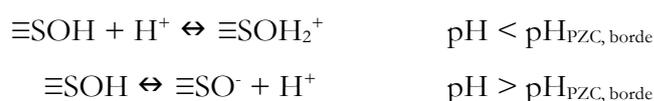


Figura 2.5. Representación esquemática de las reacciones ácido/base de los sitios de borde de la Mt, donde S puede ser Al o Si de las respectivas capas.

El valor del $\text{pH}_{\text{PZC, borde}}$ depende de varios factores como: la composición del mineral arcilloso, el tamaño de partícula, presencia de impurezas o el método por el cual es determinado (Schoonheydt *et al.*, 2018). Históricamente el $\text{pH}_{\text{PZC, borde}}$ se refirió al determinado por el modelo de heterocoagulación cara-borde, con un valor de pH 7-8 (Van Olphen, 1963), mientras que a través de titulaciones ácido/base el valor alcanzado fue de pH 6,5 (Tombácz *et al.*, 2004) y más recientemente Pecini *et al.* (2013) reportaron valores de $\text{pH}_{\text{PZC, borde}}$ entre 4,0 – 5,3 para una Mt sódica intercambiada con azul de metileno, determinado por medidas de movilidad electroforética.

Debido a las reacciones que presentan los sitios de borde (Figura 2.5), los H^+ pueden ser intercambiados, por lo que la carga dependiente del pH aumenta con el pH. Esto contribuye a un aumento de la CIC total, por lo que es considerada como una CIC pH-dependiente, que se ve afectada por el tamaño de partícula, grado de hinchamiento y el tipo de catión presente en la intercapa. De modo que la CIC total que presentan las montmorillonitas es el resultado de la suma de la CIC independiente (estructural) y la CIC pH-dependiente (bordes) (Schoonheydt *et al.*, 2018).

Los métodos experimentales que existen no permiten medir directamente la carga eléctrica de la Mt, así que se utilizan métodos indirectos para estimarla. La microelectroforesis o movilidad electroforética es uno de dichos métodos, el cual da una medida aproximada de la carga eléctrica superficial de un sólido en suspensión de acuerdo a su movilidad cuando es sometido a un campo eléctrico (Bhattacharjee, 2016). Mediante las medidas de microelectroforesis se puede determinar el potencial zeta (ζ), a través de la ecuación de Smoluchowsky (Pecini *et al.*, 2013), magnitud que indica el grado de repulsión entre las partículas y por tanto de la estabilidad de las dispersiones coloidales.

Otros parámetros importantes de caracterización de la superficie de los minerales arcillosos son el punto de cero de carga superficial (pH_{PZC}) y el punto isoeléctrico (IEP). El pH_{PZC} es el pH al cual la carga neta superficial se encuentra neutralizada. El IEP es el pH donde la movilidad electroforética o el potencial ζ de la Mt es cero.

En las montmorillonitas la carga estructural permanente, debida a las sustituciones isomórficas, excede en magnitud a la carga dependiente del pH originada por la diferencia entre dichas superficies, ya que la superficie del borde equivale solo el 3% de la superficie total (Nelson *et al.*, 1943). Esto implica que las propiedades electrocinéticas de las montmorillonitas son dominadas por la carga estructural, exhibiendo un potencial

ζ negativo en todo el rango de pH (2-12) (Pecini *et al.*, 2013; Thomas *et al.*, 1999; Zadaka *et al.*, 2010). De ahí que el IEP no puede obtenerse a partir del valor del potencial ζ . Lombardi *et al.* (2003a) determinó el IEP de la Mt a través de la medición del potencial de difusión, el cual correspondió a un valor de pH comprendido entre 3,0 y 4,8. El valor del IEP coincide con el pH_{PZC} cuando no se presentan adsorciones específicas en los óxidos (Tschapek *et al.*, 1979). Al contrario, cuando hay adsorciones específicas, el pH_{PZC} difiere del IEP, siendo necesario determinar el pH_{PZC} por titulaciones potenciométricas y el IEP por potencial de difusión. (Torres Sánchez *et al.*, 2001).

La modificación de la superficie de las montmorillonitas ha recibido gran atención científica porque permite la creación de nuevos materiales y de igual forma nuevas aplicaciones. Como fue mencionado, el intercambio catiónico en las montmorillonitas presenta selectividad de un catión respecto a otro, donde la preferencia está dada por la carga del catión y por la concentración en solución (serie liotrópica o de Hofmeister) (Havlin, 2013; Underwood *et al.*, 2016). Esta propiedad permite obtener organo-montmorillonitas por intercambio de los cationes inorgánicos naturales por cationes orgánicos, como las sales de amonio cuaternario. El ingreso de las moléculas del amonio cuaternario genera una expansión de la intercapa debido a su mayor tamaño respecto de los iones inorgánicos, planteando la posibilidad de la exfoliación de las láminas cuyo eje cristalográfico c tiene ordenes nanométricos (Goldstein *et al.*, 2004). Las organo-montmorillonitas presentan diferentes propiedades superficiales y de carga eléctrica a las exhibidas por las montmorillonitas naturales. El control que ejerce la superficie cargada eléctricamente de las montmorillonitas en la interacción con otros iones del medio, moléculas, polímeros, microorganismos y partículas, ha permitido ampliar la aplicación tecnológica como adsorbentes de contaminantes orgánicos y/o aniónicos (Flores *et al.*, 2020; Flores *et al.*, 2017; Gamba *et al.*, 2015). Estos procesos son de fundamental importancia en la química de suelos y tienen además diversas aplicaciones tecnológicas.

2.2.2 Organo-montmorillonitas (OMts)

La modificación de la superficie de las montmorillonitas por intercambio catiónico, de sus cationes inorgánicos por orgánicos de la solución, ha sido por varios años el método más usado para obtener organo-montmorillonitas (OMts) (de Paiva *et al.*, 2008). Con el objetivo de ampliar sus aplicaciones las montmorillonitas también han sido modificadas a través de diferentes interacciones y/o métodos: adsorción, unión en los

bordes de aniones inorgánicos y orgánicos, *grafting* de compuestos orgánicos, reacción con ácidos, pilareado con diferentes tipos de cationes poli-(hidroxo) metálicos, polimerización inter- e intra-partícula, deshidroxilación y calcinación, delaminación y re-agregación de montmorillonitas y por tratamientos físicos como liofilización, ultrasonido y plasma (Bergaya *et al.*, 2001).

Entre los compuestos orgánicos utilizados para la modificación de montmorillonitas se destacan los iones de alquilamonio, siendo ampliamente usados los cationes de alquilamonio cuaternario para aplicaciones industriales (de Paiva *et al.*, 2008; Lagaly *et al.*, 2013). En particular, los iones de alquilamonio cuaternarios, son elegidos entre otros, por su baja desorción debido a la ausencia de hidrólisis (Favre *et al.*, 1991). Además, la afinidad entre los iones de alquilamonio y las montmorillonitas sigue el orden: $R_3NH^+ > R_2NH_2^+ > RNH_3^+$ (Nir *et al.*, 2001), lo cual marca también la importante selección de los iones de amonio cuaternario. Las OMts tienen significativas aplicaciones prácticas, como adsorbentes de contaminantes orgánicos (Flores *et al.*, 2017; Gamba *et al.*, 2015; Orta *et al.*, 2019) y como componentes en la formación de nanocompuestos poliméricos (Bergaya *et al.*, 2011).

El ingreso en la intercapa de la Mt de cationes de alquilamonio cuaternario (surfactantes) genera cambios en su espaciado basal (Figura 2.4), que como se indicó previamente, resulta en un incremento del plano d_{001} el cual puede ser evaluado por DRX. Los surfactantes pueden adoptar diferentes configuraciones dentro del espaciado interlaminar, que no solo depende de la naturaleza del surfactante y especialmente de la longitud de su cadena alquílica, sino también depende de la densidad de la carga laminar de la Mt (relacionada directamente con el valor de la CIC) y de la cantidad de surfactante adicionado o intercambiado (Bergaya *et al.*, 2011). Las configuraciones que adoptan las cadenas alquílicas pueden ser paralelas a la superficie de las láminas como monocapa y bicapa; o inclinadas como pseudotricapa o parafínica (de Paiva *et al.*, 2008). El valor del d_{001} , obtenido por DRX, permite caracterizar la configuración que adopta la cadena, donde valores aproximados de 1,4 nm indican estructuras en monocapa y de 1,8 nm para bicapa. Mientras que valores superiores a 1,8 nm equivalen a arreglos del tipo pseudotricapa o parafina. En el caso de las montmorillonitas, que presentan baja carga laminar (o CIC), el cambio de una configuración a otra se debe principalmente al aumento del largo de la cadena alquílica. Esto es debido a que cambia la relación del área equivalente en la interlamina (área disponible para cada molécula en monocapa- A_c) y el

área de la molécula de surfactante (A_c – área requerida por surfactante en monocapa y N° de carbonos en la cadena) (Bergaya *et al.*, 2011). Así, para una concentración correspondiente al 100% de la CIC, los surfactantes de cadena corta (N° carbonos < 8) presentan arreglo en monocapa, entre 8 y 14 N° carbonos en arreglo de bicapa; y de cadena larga (N° carbonos ≥ 16) en arreglos de pseudotricapa o parafina (Figura 2.6).

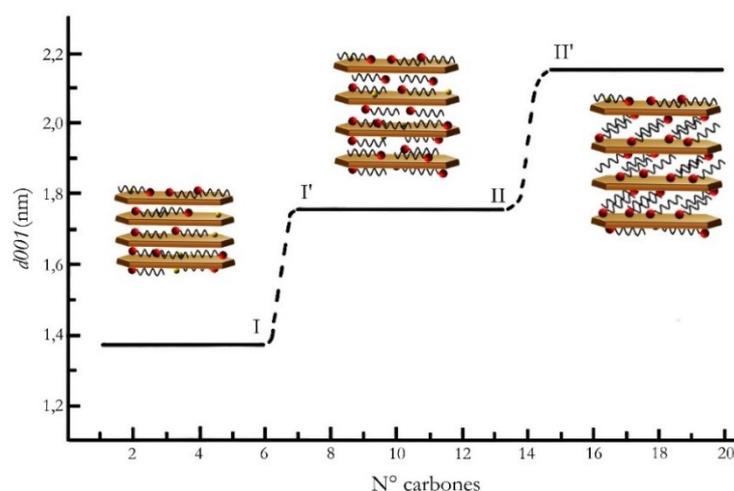


Figura 2.6. Variación del espaciado basal (d_{001}) de alquilamonio montmorillonitas con la longitud de la cadena (N° carbonos) debido a la formación de monocapa (I), bicapa (I'-II) y pseudotricapa de los surfactantes en el espacio interlaminar (Lagaly *et al.*, 1976). Esquemas ilustrativos de los distintos arreglos.

Al igual que en la superficie interlaminar de la Mt, en la superficie externa también se presentan cambios de las propiedades debido al intercambio y/o adsorción de los surfactantes. Esto genera variación de las propiedades de la Mt de hidrofílica a lipofílica (hidrofóbica), disminución de la carga eléctrica superficial negativa, aumento del diámetro aparente, humectabilidad, estabilidad térmica y área superficial específica, entre otras (Fernández Solarte *et al.*, 2019; Gamba *et al.*, 2015; Orta *et al.*, 2019). Propiedades que pueden ser seguidas a través de diferentes técnicas instrumentales, objeto de estudio en esta tesis.

Es conocido que el intercambio de los surfactantes por debajo del valor de la CIC de la Mt se debe principalmente a interacciones electroestáticas, mientras que la adsorción con valores superiores al de la CIC, está originada además por interacciones hidrofóbicas o de Van der Waals (VdW) entre los cationes orgánicos adsorbidos (Zadaka *et al.*, 2010). En agua, las cadenas alquílicas de los surfactantes tienden a

asociarse entre sí, fenómeno que es controlado por fuerzas de VdW, de tal forma que el contacto entre el agua y las regiones hidrofóbicas es mínimo. Similar fenómeno puede ocurrir en la superficie de la Mt, donde el incremento de la longitud de la cadena del alquilamonio resulta en una mayor contribución de fuerzas de VdW a la adsorción. (Nir *et al.*, 2001). Así se puede presentar la formación de estructuras de bicapa o micelares² (*ver* Anexo A, Figura A 1. Imágenes de micelas del OD'TMA de diferente tamaño obtenidos a través de un microscopio óptico.). La capacidad de formar micelas para cada surfactante es conocido como la capacidad micelar crítica (CMC) (Rosen *et al.*, 2012). La presencia de estas estructuras puede evaluarse por la inversión de carga eléctrica superficial, a través del potencial ζ , cuando el intercambio es en concentraciones cercanas a los valores de la CIC (Zadaka *et al.*, 2010).

Recientemente se observó que la interacción de los surfactantes con las superficies interna (intercapa) o externa de la Mt ocurre simultáneamente (Yarza *et al.*, 2020), variando su proporción en función de la cantidad de surfactante respecto a la CIC de la Mt. La interacción simultánea con las dos superficies de la Mt coincide con lo evidenciado previamente en la adsorción de otras moléculas orgánicas, como el herbicida glifosato y el fungicida benzimidazol (Khoury *et al.*, 2010; Torres Sánchez *et al.*, 2011). Las distintas interacciones que presentan los surfactantes con las diferentes superficies de la Mt y entre ellos mismos, ha sido estudiado por análisis termogravimétrico. El aumento en la temperatura de descomposición del surfactante en la OMt respecto a la obtenida para su estado puro, se asigna a la fuerte unión del surfactante a la superficie de la Mt (Xi *et al.*, 2007b), correspondiente al mecanismo de intercambio iónico, que ocurre principalmente en la intercapa (o superficie interna). Asimismo, las descomposiciones a menor temperatura respecto de aquella producida por interacciones de intercambio iónico son asignadas a interacciones electroestáticas y a interacciones de VdW (Fernández Solarte *et al.*, 2019; Orta *et al.*, 2019), las cuales ocurren predominantemente en la superficie externa de la Mt. En consecuencia, el análisis termogravimétrico permite evidenciar las distintas fuerzas intervinientes en el proceso de adsorción de los surfactantes, aun cuando el intercambio del surfactante se produzca en cantidades por debajo del valor de la CIC.

² Estructuras esféricas donde las cabezas catiónicas polares (entorno hidrofílico) se encuentran dirigidas hacia la solución y las colas alquílicas hacia el interior (centro hidrofóbico).

El intercambio de las sales de amonio cuaternario en la Mt fue analizado en este capítulo, a través de distintas técnicas como difracción de rayos X (DRX), medidas de potencial ζ , diámetro aparente (Dap), análisis termogravimétrico, superficie específica, ángulo de contacto, espectroscopias infrarroja (FT-IR) y de fotoelectrones de rayos X (XPS).

2.2.3 Bio-montmorillonitas (BMts)

Las interacciones entre los microorganismos y los minerales arcillosos se presentan de forma habitual en la naturaleza. En los suelos, las arcillas proporcionan naturalmente nutrientes y un hábitat para los microorganismos, logrando intervenir en el crecimiento de estos (Li *et al.*, 2019). Entre los microorganismos, los hongos son uno de los componentes principales de la biota del suelo, especialmente en suelos ácidos ($\text{pH} < 5,5$). Estos han generado históricamente interés científico por su elevada capacidad de bioadsorción, fácil crecimiento de microorganismos y altos rendimientos de biomasa (Fomina *et al.*, 2003). En particular, el *Acremonium sp.* es una especie fúngica acidófila que crece naturalmente en ambientes de cultivos contaminados de bacterias (acidófilas) y de uranio -U(VI), por lo que presenta la capacidad de adsorber, entre otros metales, al U(VI) (Gargarello *et al.*, 2008). Esta especie es ascomicete mitospórico, con reproducción asexual (mitótica) mediante la producción de conidios que generan mitosporas. Es acidófilo resistente al uranio, aeróbica y quimio-organotrófica. El *Acremonium sp.* fue aislado en el Laboratorio de Análisis Ambiental de la ECyT UNSAM en 2005. Su cinética de crecimiento fue estudiada alcanzando su fase exponencial tardía a los 6 días y la estacionaria a los 7 días de cultivo (Gargarello, 2009).

Esta especie fúngica tiene la capacidad de adsorber en su forma viva al U(VI), pero se ha evidenciado un aumento importante en la capacidad de adsorción de U(VI) cuando la biomasa es secada, que puede ser debida a cambios conformacionales en el proceso de secado que generan la exposición de otros grupos funcionales (Gargarello *et al.*, 2008). La adsorción del U(VI) se produce por mecanismos fisicoquímicos, al igual que lo reportado para biomasa de algas, hongos y bacterias (Kalin *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 1999).

Tecnológicamente, la utilización de biomasa libre en procesos de adsorción presenta dificultades en su posterior separación de las suspensiones acuosas. Esto ha llevado a la utilización de Mt como soporte de crecimiento para el hongo, mejorando así las

propiedades de coagulación del sistema y facilitando la separación del sólido con el adsorbato de la solución (Olivelli *et al.*, 2013). La alta afinidad que ha demostrado la biomasa por el U(VI), metal catiónico en solución (Kalin *et al.*, 2005), genera un interés particular para evaluarla en otros metales como el cromo (Cr^{3+}), cobre (Cu^{2+}), níquel (Ni^{2+}) y en particular el cromo hexavalente - Cr(VI), metal pesado aniónico de elevada toxicidad.

Al igual que las OMts, las BMts fueron caracterizadas en este capítulo por las técnicas instrumentales ya mencionadas, con el objeto de evidenciar cambios originados por la retención de los metales pesados en las distintas superficies de la Mt y determinar los sitios involucrados.

2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Los objetivos específicos de este capítulo:

- Sintetizar organo-montmorillonitas (OMts) a partir de una Mt nacional mediante intercambio catiónico con diferentes sales de alquilamonio de distinta longitud de cadena alquílica.
- Obtener matrices biomasa-Mt (BMts) con el hongo *Acremonium sp.* con distinto contenido de Mt.
- Caracterizar la estructura y superficie de los sólidos obtenidos mediante el uso de distintas técnicas.

2.4 MATERIALES Y MÉTODOS

2.4.1 Materiales

La arcilla utilizada en este estudio es una bentonita sódica de la Provincia de Río Negro, provista y comercializada por la empresa Castiglioni Pes. y Cia. El análisis mineralógico de la bentonita, por el método cuantitativo de Rietveld, indicó que está constituida mayoritariamente por montmorillonita sódica (84%) (Mt, pureza >99%) con cuarzo y feldespato como impurezas (Magnoli *et al.*, 2008). La Mt fue previamente caracterizada, presentando un IEP = 2,7, superficie específica 34 m²/g y superficie específica total 621 m²/g (Lombardi *et al.*, 2003b). La Mt tiene una fórmula estructural $[(\text{Si}_{3,89}\text{Al}_{0,11})(\text{Al}_{1,43}\text{Fe}^{3+}_{0,27}\text{Mg}_{0,30})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]\text{-Na}^{+}_{0,30}\text{Ca}_{0,09}\text{K}_{0,01}$, determinada en la Mt purificada (Magnoli *et al.*, 2008). La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de 0,825

mmol/g arcilla, fue determinada por el método de Cu-trietilentetramino (Gamba *et al.*, 2015).

Para la síntesis de las distintas OMts se utilizaron sales de aminas cuaternarias (surfactantes) de diferente longitud de cadena alquílica. Las propiedades de las sales se resumen en la Tabla 2.1. Todas las sales fueron adquiridas en Sigma Aldrich, de pureza >99% (G.A).

Tabla 2.1. Propiedades de las sales de alquilamonio o surfactantes empleados para la síntesis de las OMts.

Sal	Formula química	Peso molecular (g/mol)	Concentración micelar crítica ^a (CMC- mol/L)
Bromuro de dodecil trimetil amonio (DDTMA)	C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ Br	308,35	1,5 x10 ⁻²
Bromuro de tetradecil trimetil amonio (TDTMA)	C ₁₄ H ₂₉ N(CH ₃) ₃ Br	336,42	4,5 x10 ⁻³
Bromuro de hexadecil trimetil amonio (HDTMA)	C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br	364,45	9,8 x10 ⁻⁴
Bromuro de octadecil trimetil amonio (ODTMA).	C ₁₈ H ₃₇ N(CH ₃) ₃ Br	392,5	3,4 x10 ⁻⁴

^aDatos obtenidos de Rosen *et al.* (2012).

2.4.2 Síntesis de organo-montmorillonitas

Las OMts intercambiadas con aminas cuaternarias al 100% de la CIC de Mt se sintetizaron mediante el siguiente procedimiento y manteniendo una relación de Mt de 10 g/L (sólido/líquido):

1. En un batch con 1 L de agua se agregó la cantidad equivalente del correspondiente surfactante para intercambiar 10 g de Mt al 100% de su CIC.
2. Se calentó la suspensión a 60 °C para solubilizar el surfactante³. Se agregó en pequeñas porciones y lentamente la Mt, para evitar la formación de grumos y se agitó en forma continua mediante agitador magnético por 2 hs.

³ La solubilidad de los surfactantes depende de la longitud de la cadena alquílica. Los surfactantes de cadena corta no necesitaron calentamiento, como es el caso del DDTMA. La temperatura máxima (60 °C) fue necesaria para solubilizar el HDTMA y el ODTMA.

3. Se dejó enfriar y decantar el batch con la OMT. Se centrifugó la suspensión (12000 r.p.m durante 10 min.) y se lavó sucesivamente con agua destilada hasta eliminar el exceso de surfactante no intercambiado y los bromuros libres en solución. Para comprobar la eliminación de los bromuros se realizó el ensayo de Mohr (Dick, 1979), con el agregado de una gota de una solución de AgNO_3 (0,1 N).
4. Se liofilizó el sólido obtenido y luego se molió con un mortero de ágata. Cada sólido obtenido fue nombrado como DDMt1, TDMt1, HDMt1, y ODMt1, donde las dos primeras letras corresponden al surfactante utilizado para la síntesis, mientras el 1 indica la equivalencia en 100% del valor de intercambio respecto a la CIC de Mt.

2.4.3 Síntesis de bio-montmorillonitas

La síntesis de BMt se realizó de acuerdo con la metodología indicada por Olivelli *et al.* (2013), utilizando como género fungi el *Acremonium sp.* y a dos relaciones respecto de la Mt de 5 % y 1 % (p/v).

La metodología utilizada para sintetizar las BMts fue la siguiente:

1. Se hicieron crecer cultivos axénicos de *Acremonium sp.* durante 5 días en medio P5 (*ver* Anexo A, Tabla A 1 y Tabla A 2).
2. Se esterilizó por calor seco la Mt durante 2 hs a 150 °C; transcurrido este período, se mantuvo por 24 hs a 80 °C y luego fue colocada en desecador hasta su utilización.
3. Se generaron biopolímeros en *batch* conteniendo 5% o 1% de Mt (p/v). Para cada caso se colocaron en un erlenmeyer 5 g o 1 g de Mt estéril, respectivamente. Después se agregaron 100 mL de medio de cultivo P5 y se inoculó con 1 mL del cultivo de 5 días (fase exponencial) de la especie fúngica. Después de 5 días de crecimiento en agitación a temperatura constante de 25 °C, los biopolímeros generados fueron recuperados por centrifugación (20 minutos a 2200 g, a 4 °C) y lavados 2 veces con agua destilada.
4. Las muestras fueron secadas en estufa a 80 °C y después molidas con mortero de ágata y se etiquetaron como BMt5% y BMt1%, respectivamente, indicando el contenido de Mt presente.

2.4.4 Métodos de caracterización

2.4.4.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica utilizada para la caracterización de sólidos cristalinos que permite determinar, de forma cualitativa y cuantitativa, la composición mineralógica a partir de la interacción de los átomos con los rayos X.

La estructura cristalina de los sólidos presenta un ordenamiento tridimensional que puede ser reproducido a través de la repetición periódica de la celda unidad. Los rayos X que inciden en un ángulo θ sobre el cristal, recorren caminos ópticos de diferente longitud y luego son dispersados por los átomos, de cada celda unidad, en un ángulo 2θ . Debido a la diferencia de longitud del camino óptico, solo las ondas difractadas que se encuentren en fase generan un aumento de la amplitud de la onda resultante (interferencia constructiva). Mientras que las ondas que no están en fase se anulan (interferencia destructiva).

La condición para que se produzca la interferencia constructiva entre ondas, está relacionada en la ecuación (2.1) conocida como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Ecuación 2.1}$$

donde, n es un número entero, λ la longitud de onda y d_{hkl} es la distancia entre planos equivalente. Por lo que, $n\lambda$ refiere a la diferencia en el camino óptico de las ondas difractadas por átomos en posiciones o planos equivalentes de distintas celdas unidad. Mediante la Ecuación 2.1 se puede calcular la distancia entre planos equivalentes.

En Mt, el plano de reflexión característico es el d_{001} , que corresponde al espaciado basal a lo largo del eje cristalográfico c (Figura 2.4). La variación del espesor del espaciado interlaminar puede ser evaluado a través del cambio en la posición del d_{001} en el difractograma. Un aumento del espesor del espaciado interlaminar de la Mt se ve reflejado en un corrimiento del d_{001} hacia ángulos más bajos de 2θ , que podría ser producido por un aumento en la esfera de hidratación o intercambio de los cationes naturales por otros de mayor tamaño. Caso contrario, evidenciaría la contracción de la intercapa, por ej. por pérdida de agua de hidratación (Emmerich *et al.*, 2001).

Los espectros de DRX se obtuvieron por el método de polvos cristalinos que permite la identificación de fases cristalinas en muestras policristalinas. Para esto, cada sólido fue homogeneizado por molienda y una pequeña porción fue colocada sobre un

portamuestras de aluminio. Los difractogramas fueron realizados en un equipo Phillips PW 1710 con radiación de Cu K_{α} , operado a 30 mA y 40 kV, con un barrido entre 3-70° (2θ), con tamaño de paso 0,02° (2θ) y tiempo de conteo 1 seg/paso.

2.4.4.2 Movilidad electroforética (Potencial zeta ζ)

Las montmorillonitas cuando son dispersadas en un medio acuoso producen sistemas coloidales debido al tamaño microscópico de las partículas ($< 2 \mu\text{m}$). Las partículas de la Mt se mantienen en suspensión debido a las repulsiones electrostáticas entre partículas y es debida a la carga eléctrica negativa permanente que presentan. La repulsión se explica a través del modelo de la doble capa eléctrica, donde alrededor de la superficie de la partícula se origina una capa rígida por contraiones positivos, conocida como la capa de Stern. Otros contraiones son también atraídos por la carga superficial negativa, siendo repelidos por la carga positiva de la capa de Stern. Así, se produce un equilibrio dinámico que origina la formación de otra capa llamada capa difusa. La capa de Stern y la difusa es la que se conoce como la doble capa eléctrica y el espesor de esta depende la concentración y del tipo de iones en solución (Lyklema, 2005).

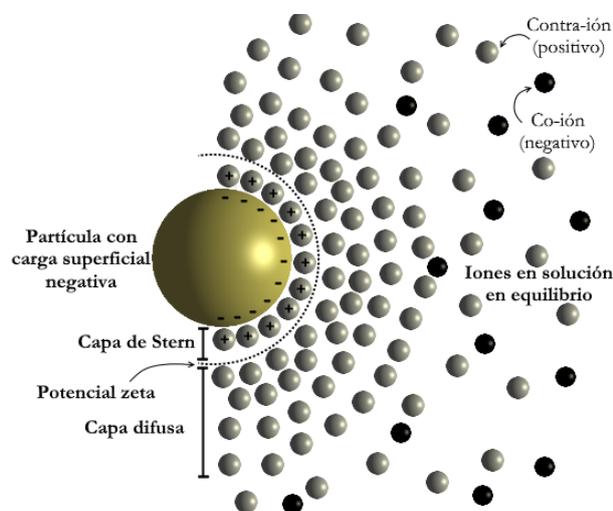


Figura 2.7. Modelo de la doble capa de Stern para una partícula con carga superficial negativa.

La formación de la doble capa eléctrica genera un potencial eléctrico relativo a la concentración de los iones en solución, mayor cerca de la superficie y con disminución exponencial dentro de la capa difusa hasta llegar a cero. El potencial donde se une la

capa de Stern y la capa difusa es denominado potencial zeta (potencial ζ), que da un valor cercano al potencial eléctrico en la superficie del sólido (Figura 2.7).

La movilidad electroforética (μ_e), microelectroforesis para coloides, es una técnica que permite medir el potencial ζ mediante el comportamiento de las partículas coloidales frente a un campo eléctrico (E). Las partículas cargadas migran hacia el polo opuesto a su carga a una velocidad promedio (V). Cuando el campo aplicado es bajo, μ_e puede ser definido por la Ecuación 2.2 y puede relacionarse con el potencial ζ mediante la ecuación de Smoluchowski (Ecuación 2.3) (Giese *et al.*, 2002).

$$\mu_e = V/E \quad \text{Ecuación 2.2}$$

$$\zeta = \frac{6\pi\eta}{\epsilon_r\epsilon_0} \mu_e f(\kappa a); \quad \kappa a \gg 1 \quad \text{Ecuación 2.3}$$

donde, η es la viscosidad del fluido, ϵ_r es la permitividad eléctrica en el vacío, ϵ_0 constante dieléctrica del fluido y $f(\kappa a)$ es la función de Henry que relaciona el ancho de la doble capa (longitud de Debye, $1/\kappa$) y el radio de la partícula a . La teoría de Smoluchowski es válida para una doble capa delgada y mucho más pequeña que el radio de la partícula ($f(\kappa a) = 1,5$) (Giese *et al.*, 2002).

Para la determinación de la movilidad electroforética se utilizó un equipo Brookhaven 90Plus/Bi-MAS, donde los valores de movilidad se transforman automáticamente a potencial ζ a través de la ecuación de Smoluchowski. Las curvas del potencial ζ en función de pH, se generaron dispersando 40 mg de la muestra en 40 mL de KCl 10^{-3} M como electrolito soporte. El pH de la dispersión se ajustó mediante el agregado de gotas de HCl o KOH de diferente concentración hasta alcanzar el equilibrio (~ 10 min).

2.4.4.3 Diámetro aparente de partícula (Dap)

Una de las propiedades que presentan los coloides es el efecto producido cuando interactúan con la luz. Los coloides que difunden libremente en una suspensión están en continuo movimiento browniano y al interactuar con la luz la dispersan, en todas las direcciones, cuya intensidad fluctúa en el tiempo dependiendo del tamaño de la partícula, la viscosidad de la muestra y de la temperatura. La difusión de la luz es inversa a al tamaño de las partículas. La velocidad del movimiento browniano es definido por el

coeficiente de difusión y permite calcular el tamaño de las partículas involucradas usando la ecuación Stoke-Einstein (Bhattacharjee, 2016). El tamaño de las partículas obtenido por dispersión de la luz es el tamaño hidrodinámico, considerado para partículas esféricas, por lo que, para estructuras laminares como la Mt, se mide un diámetro aparente de partícula (D_{ap}).

El equipo empleado fue el mismo utilizado para determinar potencial ζ , pero con la función tamaño de partícula, operando a $\lambda = 635$ nm, láser de estado sólido 15 mW, ángulo de dispersión de 90° y temperatura = 25°C . Las determinaciones en este caso se realizaron suspendiendo la muestra en KCl 10^{-3} M (1 g/L), al pH natural con un tiempo de medida de 10 min.

2.4.4.4 Superficie específica total (S_w) por adsorción de vapor de agua

Como se indicó previamente, los cationes que se encuentran en el espacio interlaminar de la Mt le confieren carácter hidrofílico debido su capacidad de hidratación. El método de adsorción de N_2 es la técnica más utilizada para la determinación de la superficie específica total en sólidos, llamada también superficie específica BET (Rouquerol *et al.*, 1999). Aunque, debido a la naturaleza no polar de la molécula de N_2 esta no logra penetrar en la región interlaminar de la Mt que esta hidratada, los valores de superficie específica obtenidos por este método son inferiores a los calculados de forma teórica por distintas metodologías ($700\text{-}850\text{ m}^2/\text{g}$) (Michot *et al.*, 2013). El método adsorción de vapor de agua a humedad controlada es un método utilizado para la determinación de la superficie específica total (S_w) en la Mt debido a la afinidad del agua con sus sitios hidrofílicos (Torres Sánchez *et al.*, 1997).

Para la determinación de la superficie específica total (S_w) de los adsorbentes se secaron 2 g de cada sólido en una estufa a 80°C durante 24 hs, de manera de eliminar el agua fisisorbida. Después, se lleva a un desecador y se deja hasta alcanzar temperatura ambiente – 2 hs. Luego, se pesan, 500 mg del sólido seco en pesa filtro tarado previamente por triplicado, y se colocan en un desecador acondicionado a una humedad relativa (rh) de 0,56, mediante solución sobresaturada de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$. Se registró el peso periódicamente (24 hs) hasta obtener un peso constante. Los valores obtenidos son transformados a S_w mediante la siguiente ecuación:

$$S_w = \frac{(g_w - g_m) \cdot N_A \cdot A \cdot 10^{-18}}{g_m \cdot M} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

donde, g_w es el peso del agua adsorbida (g), g_m es el peso de la muestra seca (g), N_A es el número de Avogadro, A es el área de una molécula de agua y M es la masa molecular del agua (g).

2.4.4.5 Análisis termogravimétrico (Tg/ATD)

El análisis térmico es un conjunto de técnicas que se utilizan para analizar el comportamiento térmico de algunas propiedades de los materiales. Un análisis de la pérdida de masa o la diferencia de temperatura en función de la temperatura, en atmosfera controlada, cuando se somete el sólido a un programa de calentamiento controlado, son conocidos como análisis termogravimétrico (Tg) y térmico diferencial (ATD), respectivamente.

Cuando se realiza un análisis simultaneo de Tg y ATD, la muestra es puesta sobre una termobalanza en una cámara donde se encuentra una referencia (material inerte que no presenta modificaciones en el programa de calentamiento). Al aplicar el programa de calentamiento, la muestra y referencia se mantienen a igual temperatura hasta que se produce algún tipo de transformación en la muestra (reacciones de oxidación, fusión, transición de fase, etc.). Las transformaciones que involucran pérdida de peso son analizadas por Tg y por ATD y son asignadas a un tipo de proceso, endotérmico (disminución de temperatura) o exotérmicos (aumento de temperatura); mientras que los procesos que no implican variación en el peso son asignadas a transiciones de fase. La primera derivada de la curva de Tg (DTg) fue utilizada en este trabajo de tesis para determinar los puntos de inflexión e identificar la temperatura a la cual ocurren las pérdidas de masa.

La combinación de estas técnicas térmicas (Tg/DTg/ATD) a través de la aparición de las pérdidas de masa, picos endotérmicos o exotérmicos, se utilizaron para determinar los diferentes procesos que ocurren en las muestras Mt, OMt y BMt.

Para el análisis térmico se asignaron tres rangos de temperatura de acuerdo con las curvas de DTg, donde se identificaron pérdidas de masas características para Mt y las muestras orgánicas (OMts y BMts). El rango I <150 °C, rango II entre 150-500 °C y rango III >500 °C (Orta *et al.*, 2019). En el rango I, se presentan las pérdidas por

deshidratación del agua fisisorbida y/ó coordinada a los cationes interlaminares, que son identificas en el ATD por picos endotérmicos. En el rango II, se producen reacciones de oxidación de la materia orgánica con el aire de la atmósfera, que involucran procesos exotérmicos en el ATD. Y en el rango III, se presentan dos pérdidas de masa: por el agua estructural de la deshidroxilación de la muestra Mt y por parte de la materia orgánica no oxidada en el rango II, asignados a procesos endotérmicos y exotérmicos, respectivamente. En este último rango se presenta la formación de nuevas fases como espinela, cristobalita y mulita, no involucrando esta pérdida de masa (Hedley *et al.*, 2007)

Para la determinación de la cantidad de surfactante real intercambiado, relativa a la CIC, para cada muestra OMT se utilizó la Ecuación 2.5, teniendo como base el trabajo Xi *et al.* (2007a). El cálculo se realizó a partir de las pérdidas de masa entre 150 – 1000 °C de los Tg, transformando, previamente, los valores a peso seco considerando los porcentajes de humedad que presentó la correspondiente muestra (30-150 °C). El factor de corrección (*f*) (Ecuación 2.6) es un factor que rectifica el cálculo de la Ecuación 2.5 para las muestras OMTs debido al proceso de deshidroxilación, que es relativo al contenido de Mt y proporcional al residuo inorgánico obtenido a 1000 °C (considerando la oxidación completa del orgánico en una atmósfera de aire).

$$\%CIC = \frac{1000 \cdot (S_o - Mt_o \cdot f)}{CIC \cdot PM} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

$$f = \frac{(100 - S_o)}{(100 - Mt_o)} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

donde S_o y Mt_o son los porcentajes de pérdida de masa para la OMT (pérdida de surfactante) y la Mt (pérdida de deshidroxilación), respectivamente, entre 150 -1000°C.

Las temperaturas a las cuales suceden los procesos de oxidación del surfactante catiónico intercambiado pueden ser asignadas al tipo de interacción presente. Los de mayor temperatura, son asignados a interacciones electroestáticas entre el catión orgánico y la superficie de la Mt; mientras que los de más bajas temperaturas, a interacciones de Van der Waals (VdW) entre las cadenas alquílicas y/o al surfactante libre. (Fernández Solarte *et al.*, 2019; Orta *et al.*, 2019). Las deconvoluciones de los picos de la primera derivada del Tg (DTg) fueron realizados entre 150-1000 °C a través de un

ajuste matemático con funciones gaussianas para asignar las posibles interacciones entre los surfactantes y la muestra Mt.

Los análisis termogravimétricos (Tg) y térmico diferencial (ATD) se realizaron en un equipo RIGAKU Tg 8121 Thermo plus EVO2 utilizando alúmina como referencia. 20 mg de la muestra se colocaron en un crisol de alúmina y fueron calentados desde 30 hasta 1000 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de aire. Los intervalos de los procesos de pérdidas de masa se asignaron teniendo en cuenta la curva del DTg.

2.4.4.6 Angulo de contacto (AC)

El ángulo de contacto (AC, θ_c), de forma general, puede ser definido como el ángulo que forma la superficie de un líquido cuando está en contacto con la superficie de un sólido (Figura 2.8). El AC depende principalmente de las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y de las fuerzas cohesivas del propio líquido. La capacidad de generar una interfase cuando un líquido está en contacto con un sólido se define como la mojabilidad y está determinada por el valor de AC. Cuando se tiene un sistema con $\theta_c = 0^\circ$ (Figura 2.8) se dice que el líquido moja completa o perfectamente al sólido, si el sistema presenta $\theta_c < 90^\circ$ el líquido moja al sólido, mientras que si $\theta_c > 90^\circ$ se dice que en el sistema el líquido no moja al sólido.

Así, por medio de la variación del valor de AC, determinado respecto del sólido que constituye la Mt, se pudieron relacionar la mojabilidad de los sistemas de estudio con el cambio de las propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas de los sólidos (Açışlı *et al.*, 2017; Schampera *et al.*, 2016; Shah *et al.*, 2013).

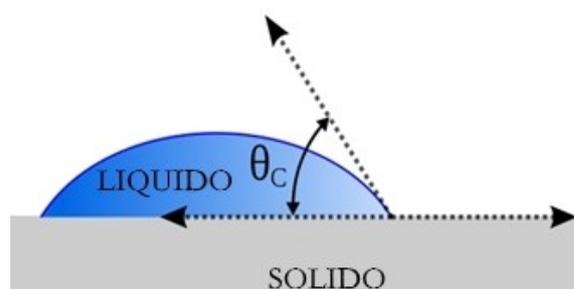


Figura 2.8. Representación esquemática de una gota de un líquido con área de contacto circular en una superficie sólida plana.

Las determinaciones de AC se llevaron a cabo mediante el método de la gota apoyada. Brevemente, una gota de agua fue colocada sobre la superficie del sólido y mediante fotografías se obtuvieron las imágenes de la gota y se determinaron las dimensiones del perfil por medio de software. Para obtener los sólidos, los polvos de las muestras Mt, OMts y BMts fueron prensados a 350 Kg/cm² en una probeta cilíndrica, obteniendo discos de 1,5 cm de diámetro con 1,5 mm de espesor. Después se depositaron 30 µL de agua sobre la superficie del disco y se tomaron fotografías en distintas zonas con la cámara de un dilatómetro óptico (L74PT1600 Linseis), a temperatura ambiente. Las fotografías obtenidas fueron analizadas en el software libre *ImageJ v. 4.6* (Rasband, 2012), a través del complemento (*plugin*) *Drop analysis-Drop Snake* desarrollado por Stalder *et al.* (2010).

2.4.4.7 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja (FT-IR) estudia los fenómenos relacionados con la interacción de la materia y con la radiación electromagnética en la región del infrarrojo (12800-10 cm⁻¹). Las moléculas que presentan momento dipolar (activas en el IR) se encuentran vibrando en un estado basal (modo vibracional) y al absorber energía de una determinada longitud de onda en el IR, son excitadas generando cambios en las intensidades de vibración (aumento en la frecuencia). La energía para producir una transición vibracional depende del tipo de átomos y del enlace que los une (Skoog *et al.*, 2008). Los modos vibracionales que puede presentar las moléculas son del tipo tensión (simétrica y asimétrica), flexión en el plano: simétrica (tijereteo y balanceo) y asimétrica; flexión fuera del plano: simétrica (torsión) y asimétrica (aleteo) (Skoog *et al.*, 2008). El análisis por IR, en particular IR con transformada de Fourier (FTIR) se ha utilizado para la determinación cualitativa de grupo funcionales en moléculas, siendo posible la cuantificación en determinadas condiciones (Bosch-Reig *et al.*, 2017).

En minerales arcillosos, la región más utilizada es el IR medio (MIR) (4000-400 cm⁻¹) donde aparecen las vibraciones características de estiramiento (ν) y flexión (δ) de los distintos grupos correspondientes a estos minerales (Petit *et al.*, 2013). Para las muestras Mt, intercambiada con sales de aminas cuaternarias o con biomasa (OMts o BMts, respectivamente), el análisis MIR se ha utilizado para confirmar el ingreso de los cationes orgánicos, organización de las cadenas alquílicas, la ausencia de los cationes de la interlamina o la determinación de grupos funcionales de la biomasa (Eren *et al.*, 2008;

Petit *et al.*, 2013; Xi *et al.*, 2005). Además, los desplazamientos en los números de onda de las bandas de grupos funcionales del surfactante o de la biomasa en las muestras Mt, OMts y BMts permiten detectar las interacciones de estos con distintos contaminantes, orgánicos o inorgánicos, como los evaluados en esta tesis (Gamba *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2011).

Los FTIR de las muestras se registraron en un espectrómetro FTIR Nicolet 8700 (Thermo Scientific) equipado con módulo de reflexión total atenuada (ATR) con cristal de SeZn y detector DTGS. Para el análisis, se colocó el sólido directamente sobre el cristal del módulo ATR y se prensó con la torre de alta presión. Se realizaron 64 barridos a una resolución de 4 cm^{-1} en un rango de número de onda de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

2.4.4.8 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones (XPS) permite determinar la energía de unión de los electrones más cercanos al núcleo de un átomo, por excitación con rayos X y evaluación de su decaimiento, permitiendo así caracterizar el estado de oxidación de los átomos de la superficie de un sólido.

La técnica de XPS utiliza como fuentes de excitación las líneas $K_{\alpha 1,2}$ de Mg o Al que tienen energías de 1253,6 y 1486 eV, respectivamente. Los haces de rayos X que generan dichas fuentes penetran la muestra, a una profundidad de entre 1-100 μm , provocando la expulsión de fotoelectrones. La energía cinética de los fotoelectrones emitidos se mide a través de varias técnicas, aunque la más común es mediante analizadores electrostáticos o magnéticos. La diferencia entre la energía de los rayos X y la energía cinética del fotoelectrón emitido es la energía de enlace, característica del electrón del átomo y del orbital que lo expulsa (Skoog *et al.*, 2008).

Las aplicaciones más importantes de la técnica XPS se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con el núcleo es muy fuerte y las energías cinéticas de los electrones emitidos son bajas ($\leq 1,5\text{ keV}$) o energía de enlace altas. Solo electrones emitidos o que han interactuado en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por esto, la técnica XPS es superficial ($\sim 10\text{ nm}$). El análisis cualitativo por XPS de una superficie de un sólido proporciona información de los elementos presentes, a excepción del H y He, y en concentraciones mayores al 0,1 %. De modo que, el análisis semicuantitativo de la superficie del sólido puede realizarse con

un error $< \pm 10\%$ (Seyama *et al.*, 2013). Esta técnica fue utilizada en este trabajo para la caracterización superficial de la Mt y de las OMts sintetizadas.

El análisis de XPS se realizó en un espectrómetro Physical Electronics PHI 5700, en el modo de conteo de pulsos a una energía de paso de 50 eV usando una radiación de MgK_{α} no monocromática (300 W, 15 kV, 1253,6 eV). Las energías cinéticas de los fotoelectrones se midieron usando un analizador de electrones semiesférico que trabaja en el modo de energía de paso constante.

Las muestras en polvo se prensaron en pequeños portamuestras de acero inoxidable de 4 mm de diámetro interno y 0,5 mm de profundidad, montados en un soporte multi-muestra. La presión de la cámara de análisis fue de 10^{-7} Pa durante la adquisición de datos. Los datos XPS se promediaron en la señal con al menos 200 barridos y se tomaron en incrementos de 0,07 eV con tiempos de permanencia de 40 ms. El componente C- (C, H) del pico de carbono $C1s$ se fijó a 284,8 eV para establecer la escala de energía de unión. La tasa aplicada para corregir el efecto de carga estuvo entre 2,8 y 3,5 eV (Moulder *et al.*, 1995). Se utilizó el software de análisis PHI ACCESS ESCA-V6.0F para la adquisición de datos. Se obtuvieron envolventes espectrales de alta resolución mediante el ajuste de curvas de componentes de picos sintéticos utilizando el software del equipo de XPS. Los datos brutos se usaron sin suavizado preliminar. Se usaron funciones de producto simétricas gaussianas-lorentzianas para aproximar las formas de línea de los componentes de ajuste. Las fracciones molares se calcularon usando las áreas de los picos normalizadas en base a los parámetros de adquisición, luego de substraer la línea de base (*background*).

2.4.4.9 Punto de cero cargas (pH_{PZC})

La metodología usada es la reportada por Putra *et al.* (2009) con modificaciones. Brevemente, se vertió 50 mL de KCl (0.01M) en nueve frascos de vidrio de color ambar, ajustando cada uno a un pH comprendido entre 1 y 8, mediante el agregado de HCl (0.1M) o KOH (0.1M). Luego, se adicionaron 150 mg de Mt a cada frasco y se mantuvieron en agitación constante para homogenizar la suspensión. Transcurridas 48 hs, se midió el pH. El pH_{PZC} se define como el valor de pH para el cual la curva de pH_{final} vs. $pH_{inicial}$ corta la curva $pH_{final}=pH_{inicial}$, o el ΔpH es cero.

2.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 2.9 se puede observar el patrón de DRX para la muestra Mt y en las Figura 2.10 y Figura 2.12, los difractogramas parciales de los productos de intercambio de la Mt con los diferentes surfactantes y con el crecimiento de la biomasa, respectivamente.

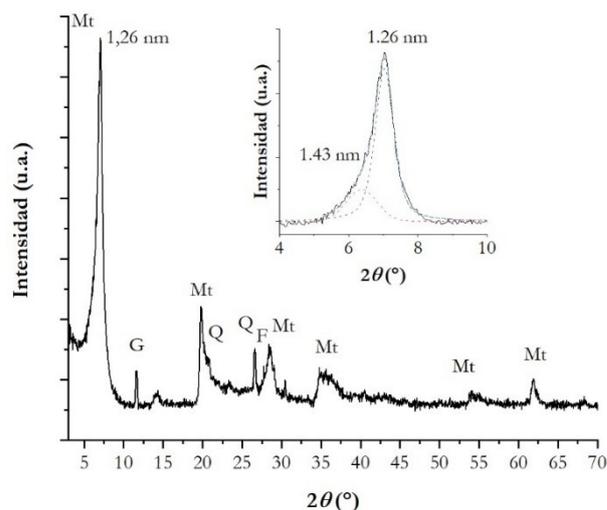


Figura 2.9. Patrón de DRX de Mt. Las letras indican fases presentes: Mt (montmorillonita), Q (cuarzo) y F (feldespato). Recuadro, deconvolución del pico de reflexión $d001$ para Mt.

En el patrón de la muestra Mt (Figura 2.9), se pueden observar los picos de difracción de los distintos planos de la Mt, al igual de las fases de impurezas: cuarzo (Q), feldespato (F) y yeso (G), como fue reportado previamente (Magnoli *et al.*, 2008). El pico de difracción $d001$ que caracteriza el espaciado basal, se encuentra en $7,0^\circ$ (2θ). La deconvolución de este pico de reflexión, con un ajuste de R^2 de 0,99, evidenció dos valores de espaciado basal, uno a 1,26 nm y otro a 1,43 nm (Recuadro Figura 2.9). Estos fueron asociados a la presencia de Na^+ y Ca^{2+} , respectivamente (Ferrage *et al.*, 2005), con una relación de áreas $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+} = 3.33$ indicando una mayor presencia de Na^+ que de Ca^{2+} , de acuerdo a lo indicado previamente por la formula estructural.

El corrimiento del pico $d001$ de las muestras OMts a valores menores de $^\circ 2\theta$ con respecto al de la Mt evidenció el aumento del espaciado basal (Figura 2.10), causado por el intercambio catiónico de los distintos surfactantes por los cationes inorgánicos (Na^+ y Ca^{2+}). La diferencia entre el ancho de la lámina de Mt (0,97 nm) y los espaciados basales

encontrados, muestran el efecto de ensanchamiento de la intercapa que produce la longitud de la cadena alquílica del surfactante, con la misma cantidad respecto a la CIC para cada uno de ellos (Figura 2.11).

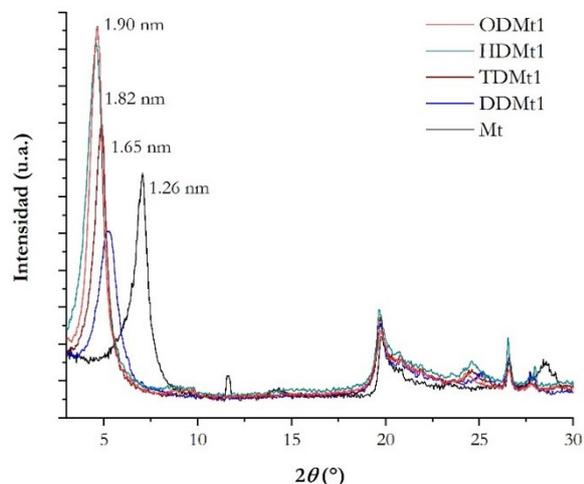


Figura 2.10. Diffractogramas parciales de Mt y OMTs obtenidas por el intercambio con distintos surfactantes.

El aumento del espaciado interlaminares siguió el orden: DDMt1 (0,68 nm) < TDMt1 (0,85 nm) < HDMt1 = ODMt1 (0,93 nm), valores directamente relacionados con el número de carbonos de la cadena alquílica de los distintos surfactantes. Los valores encontrados son asignados a distintas configuraciones que adoptan los surfactantes dentro del espacio interlaminares, que depende de la longitud de la cadena alquílica y además de la densidad de carga laminar (Lagaly *et al.*, 2013). Así que cuando el área del surfactante excede el área disponible por sitio de carga, la molécula es obligada a adquirir una configuración alterna dentro de la intercapa. Por lo tanto, según los valores obtenidos del espaciado interlaminares, para DDMt1 y TDMt1 se asignaron arreglos del tipo bicapa y para HDMt1 y ODMt1 arreglos del tipo pseudotricapa (Figura 2.11) (He *et al.*, 2006; He *et al.*, 2014; Lagaly *et al.*, 2013).

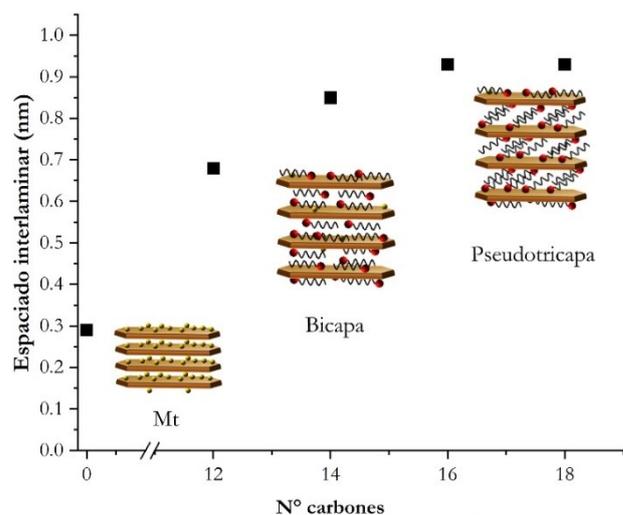


Figura 2.11. Incremento en el espaciado interlamilar de las OMts con el aumento del N° de carbonos de la cadena alquílica del surfactante. Esquemas ilustrativos de los arreglos de los surfactantes en la intercapa, (●) cationes intercambio y (wavy line ●) surfactante.

El crecimiento de la biomasa (*Acremonium s.p.*) sobre la Mt originó pequeños cambios en la estructura cristalina de la Mt ($d001$) (Figura 2.12). En la BMt1% el plano $d001$ alcanzó un valor de 1,28 nm, indicando una ligera expansión de la intercapa. Mientras que la BMt5% evidenció una contracción del espaciado basal (1,24 nm). Los resultados encontrados son similares a los encontrados previamente (Olivelli *et al.*, 2013). Olivelli *et al.* (2013) asignó este efecto a la fuerza iónica del medio de cultivo (P5) (~0,2 M) que remueve moléculas de agua del espacio interlamilar generando la contracción de la intercapa, caso de la BMt5%. En tanto, el crecimiento de la biomasa evita la contracción de la intercapa, donde la interacción con los cationes interlaminares provoca su expansión. Efecto que aún es tema de investigación.

Las intensidades relativas de la Figura 2.12 evidencian cambios en los dominios coherentes o tamaño de cristalito⁴ originados por la variación de la relación de Mt. La muestra BMt5%, que presenta una mayor cantidad relativa de Mt, presenta dominios cristalinos de Mt más pequeños (<8,8) lo cual indicaría una mayor dispersión de Mt a causa del crecimiento de la biomasa. Para BMt1%, se obtuvo una intensidad relativa menor del pico $d001$ que indicó la menor cantidad de Mt en esta muestra. Esto dificultó

⁴ Corresponde a las dimensiones de la región que genera la dispersión coherente de los rayos X, esto sería igual al número de planos (hkl) separados a una distancia d que conforman el dominio. Para la Mt sódica la cantidad de láminas que conforman el cristal es en promedio 8,8 (Orta *et al.*, 2019).

llegar a una conclusión por DRX. Aunque, Olivelli *et al.* (2013) a través de imágenes de microscopía electrónica (SEM), observó que la biomasa en la BMt5% está distribuida de forma uniforme con respecto a la Mt, en tanto que en la BMt1% la biomasa está agrupada en sectores.

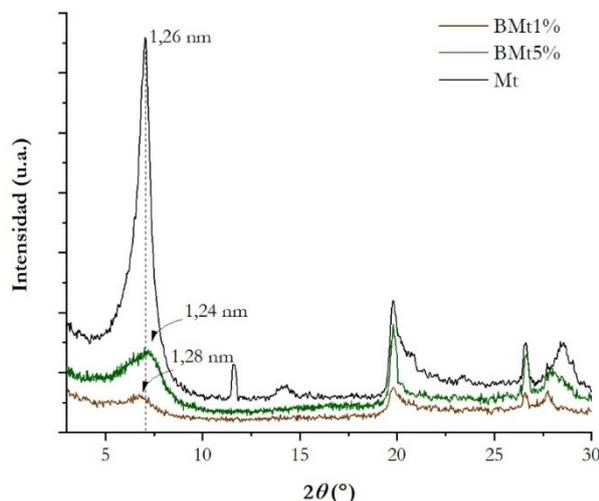


Figura 2.12. Difractogramas parciales de Mt y BMts indicadas.

Así, los resultados de DRX obtenidos para las BMts evidencian que la biomasa no tiene la capacidad de crecer en la superficie interlamilar de la Mt. Además, el crecimiento cambia los dominios coherentes de la Mt, generando una delaminación de esta a bajo contenido de biomasa (BMt5%).

2.5.2 Movilidad electroforética (Potencial ζ)

El estudio del potencial ζ respecto al pH evidencian cambios de la carga eléctrica superficial de la muestra Mt, por el intercambio de las sales cuaternarias o el crecimiento de la biomasa (Thomas *et al.*, 1999) (Figura 2.13).

La Mt muestra un potencial ζ negativo (~ -35 mV) en todo el rango del pH debido a las sustituciones isomórficas que genera una carga eléctrica negativa permanente, como fue reportado previamente (Bianchi *et al.*, 2013). Para las OMTs, el intercambio con las sales cuaternarias evidenció cambios en el potencial ζ originados en la disminución de la carga eléctrica superficial negativa de la Mt (Figura 2.13a).

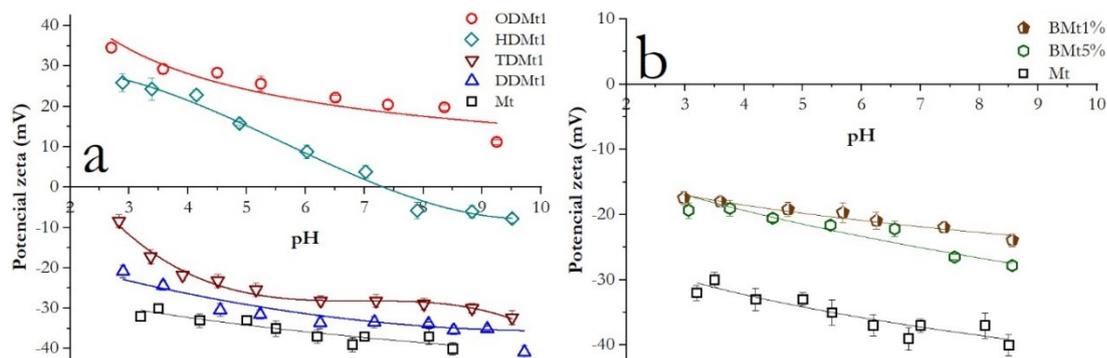


Figura 2.13. Curvas de potencial ζ vs pH para los adsorbentes indicados a) OMTs y b) BMts. Las líneas son utilizadas para facilitar el seguimiento de las medidas experimentales para cada muestra.

En particular, las muestras DDMt1 y TDMt1 disminuyeron su valor del potencial ζ negativo respecto al de la Mt en ~ 5 y ~ 10 mV, respectivamente. Por el contrario, HDMt1 y ODMt1 presentaron inversión de la carga eléctrica superficial respecto de la Mt, a +20 y +30 mV, respectivamente (Bianchi *et al.*, 2013). La variación de los valores de potencial ζ presenta una relación directa con la cantidad de intercambio realizado, cuando este es inferior al valor de la CIC (Zadaka *et al.*, 2010). Conociendo que la cantidad adicionada de cada surfactante fue el equivalente para un intercambio del 100% de la CIC de Mt, los valores de potencial ζ para cada OMT podrían indicar un orden respecto a la cantidad de cationes orgánicos en la superficie externa de la Mt de acuerdo con: DDMt1 < TDMt1 < HDMt1 < ODMt1. Además, el orden encontrado presenta relación a la CMC de cada surfactante (Tabla 2.1). Por lo que los surfactantes con un mayor número de carbonos en la cadena alquílica se adsorben más que los de cadena corta (Ersoy *et al.*, 2003). Igualmente, pueden generar estructuras complejas sobre la superficie de la Mt del tipo bicapa o micelar (Zadaka *et al.*, 2010).

En el caso de las BMts, ambas muestras presentan una disminución de los valores de potencial ζ negativo de 10 mV (Figura 2.13B). Estos resultados levemente más negativos que los reportados previamente (Olivelli *et al.*, 2013), probablemente por tratarse de otro *batch* de biomasa. La biomasa de estudio (*Acremonium sp.*) presenta valores de potencial ζ entre -10 y -20 mV (Holder *et al.*, 2007). Los valores obtenidos experimentalmente (Figura 2.13b) son similares a los obtenidos para la biomasa sola, evidenciando el crecimiento del hongo en la superficie externa de la Mt.

Las disminución en los valores de potencial ζ , tanto en OMts y BMts, a partir de un pH cercano a 5,3 ($\text{pH}_{\text{PZC, borde}}$) puede asignarse a la deprotonación de los sitios de borde (Pecini *et al.*, 2013).

2.5.3 Diámetro aparente y superficie específica por adsorción de vapor de agua

En la Tabla 2.2 se pueden observar los valores obtenidos de diámetro aparente (D_{ap}) y de superficie específica por adsorción de vapor de agua (S_{w}) para la muestra Mt y sus productos de intercambio con distintos surfactantes (OMts) o biomasa (BMts).

Tabla 2.2. Valores de superficie específica por adsorción de vapor de agua (S_{w}) y de diámetro aparente (D_{ap}) de partícula para las muestras Mt, OMts y BMts indicadas.

Muestra	S_{w} (m^2/g)	D_{ap} (nm)
Mt	387 ± 40	972 ± 32
DDMt1	126 ± 10	1777 ± 201
TDMt1	118 ± 7	2564 ± 442
HDMt1	86 ± 1	2339 ± 472
ODMt1	84 ± 3	3752 ± 487
BMt5%	333 ± 4	653 ± 78
BMt1%	216 ± 9	784 ± 92

El intercambio con los surfactantes produjo la disminución de la superficie específica respecto a la Mt ($387 \pm 40 \text{ m}^2/\text{g}$). Este comportamiento fue asignado a las fuertes interacciones de los surfactantes producida por los distintos arreglos en el espacio interlaminar (DRX) y en la superficie externa (Potencial ζ) (Bianchi *et al.*, 2013). Lo cual originó también una disminución del carácter hidrofílico de la Mt debido al intercambio de los cationes inorgánicos por los orgánicos, generando un aumento de la hidrofobicidad en las OMts. La disminución de la superficie específica entre las OMts puede asignarse al aumento de la longitud de la cadena alquílica la cual se correlacionó directamente con el grado de hidrofobicidad (Shah *et al.*, 2013). Por lo que, la DDMt1 es la OMt que presentó la mayor S_{w} con $126 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que la ODMt1 la menor S_{w} con $84 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Los valores de Dap (Tabla 2.2) indicaron un aumento del tamaño de los agregados en las muestras OMts respecto a la Mt, mientras que la variación del valor de S_w presentó un comportamiento inverso, ambos dependientes de la longitud de la cadena alquílica y en consecuencia relacionado también con el valor del CMC de cada surfactante (Tabla 2.1). Como fue indicado en la sección de potencial ζ , las interacciones entre las moléculas de surfactante pueden generar agregados más voluminosos por formación de micelas en solución y recubriendo la superficie externa de la Mt (Bianchi *et al.*, 2013), lo cual explica que el aumento de tamaño de los valores de Dap obtenidos sean inversos a los de S_w .

En las muestras BMts se observó una disminución de los valores S_w , siendo menor el obtenido para BMt1% ($216 \pm 9 \text{ m}^2/\text{g}$) que el de BMt5% ($333 \pm 4 \text{ m}^2/\text{g}$). Este comportamiento puede relacionarse a dos factores: i) a la diferencia en el contenido de Mt presente en cada muestra (mayor para la BMt5%); y/o ii) el contenido orgánico y estructura de la biomasa presente que puede exponer una menor cantidad de grupos hidrofílicos sobre la superficie de la Mt adoptando una conformación estructural diferente (Olivelli *et al.*, 2013).

Los Dap menores obtenidos para las muestras BMts concuerdan con el análisis de los resultados de DRX (sección 2.4.4.1). La muestra BMt5% presentó tamaños cristalinos menores y homogeneidad en el crecimiento de la biomasa (Olivelli *et al.*, 2013), lo cual podría haber generado la disminución del Dap ($653 \pm 78 \text{ nm}$) respecto al obtenido para la muestra Mt. Por el contrario, la muestra BMt1%, debido al crecimiento heterogéneo de la biomasa, explicaría el menor valor del Dap ($784 \pm 92 \text{ nm}$) respecto al obtenido para la muestra BMt5%, pero más cercano al valor de Dap de la muestra Mt ($972 \pm 32 \text{ nm}$).

2.5.4 Análisis termogravimétrico (Tg/ATD)

Los análisis termogravimétricos (Tg/DTg) y térmicos diferenciales (ATD) de las muestras Mt y de las OMts se muestran en la Figura 2.14, mientras que aquellos para las BMts en la Figura 2.17.

En la Tabla 2.3 se resumen los porcentajes de pérdida de masa de las curvas Tg para las muestras Mt y OMts, y en la Tabla 2.4 para las BMts. En estas tablas, la descomposición térmica de las muestras fueron analizadas en tres rangos de temperatura, rango I $<150 \text{ }^\circ\text{C}$,

rango II entre 150-500 °C y rango III >500 °C (Orta *et al.*, 2019), como fue detallado en la sección de materiales y métodos (sección 2.4.4.5).

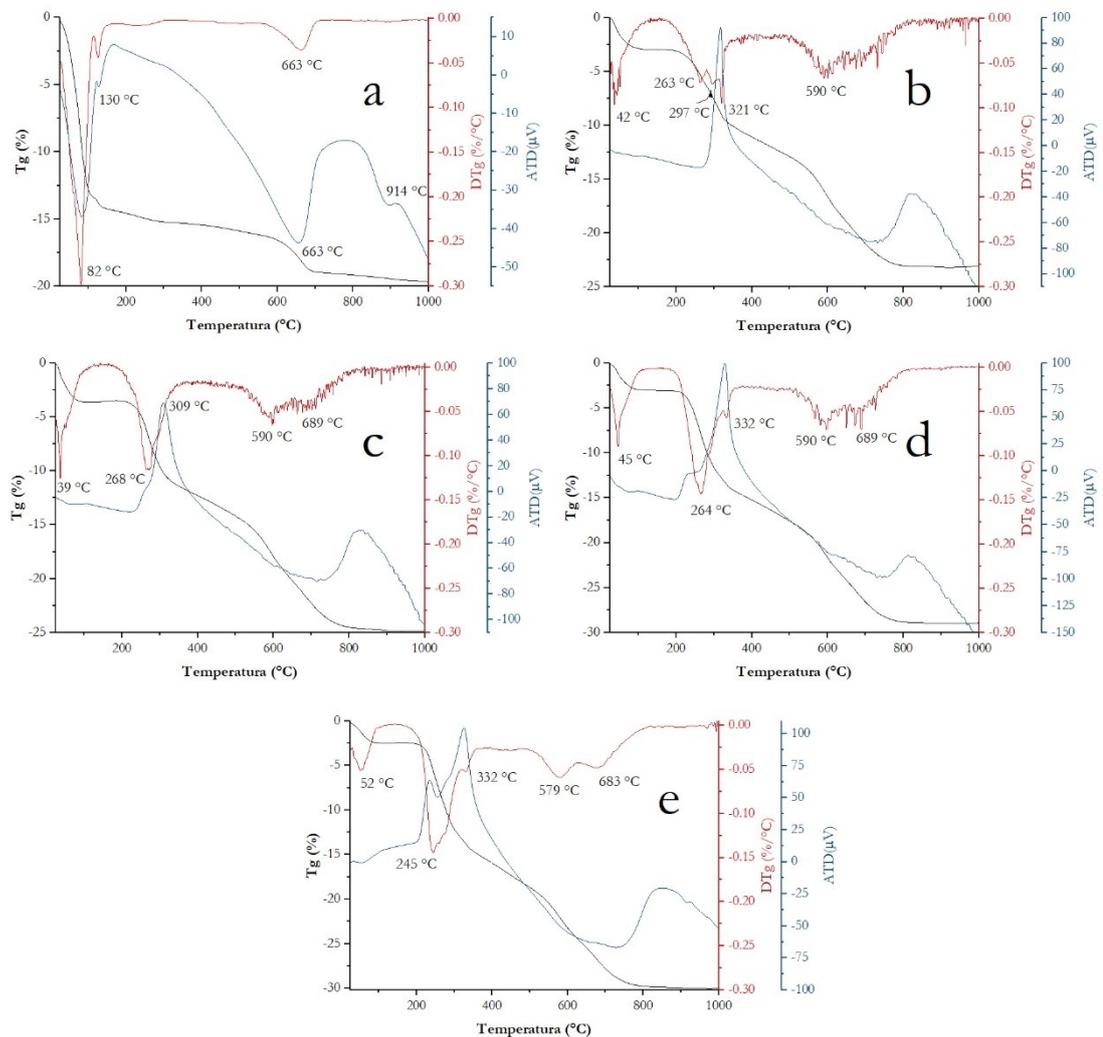


Figura 2.14. Curvas Tg, DTg y ATD de Mt y de las OMts. a) Mt, b) DDMt1, c) TDMt1, d) HDMt1, y e) ODMT1.

Para la muestra Mt, la pérdida de masa <150 °C (14,3%), evidencia dos picos centrados a 82 y 130 °C en la curva DTg (Figura 2.14a), asociados a procesos endotérmicos en el mismo rango de temperatura en la curva de ATD, atribuidos a la deshidratación de moléculas de agua fisisorbida y coordinada a los cationes interlaminares, respectivamente (Orta *et al.*, 2019). Para las muestras OMts, en este mismo rango de temperatura, se evidenció una disminución del porcentaje de pérdida de masa (3,6%) respecto al obtenido para la Mt de (14,3%) (Tabla 2.3), siendo el menor valor entre las OMts el obtenido para la ODMt1 (2,6%). Las distintas pérdidas de masa

entre las muestras OMts, generaron una disminución de la temperatura del pico de DTg (inferiores a 52 °C), asignado al intercambio de los cationes inorgánicos hidratados (Na^+ y Ca^{2+}) de la Mt por los distintos cationes orgánicos (surfactante) de las OMts (Figura 2.14b-e). La disminución del porcentaje de pérdida de agua obtenido en este rango de temperatura evidencia el aumento de la hidrofobicidad entre las OMts, como ya fue discutido con los resultados de S_w (sección 2.5.3) y como se analizará a continuación con las mediciones del ángulo de contacto (sección 2.5.5).

Tabla 2.3. Porcentaje de pérdida de masa de las muestras Mt y OMts indicadas. Resultados de los porcentajes intercambio real (%CIC_R) y los asignados a los procesos de Van der Waals (VdW - %CIC_w) e intercambio catiónico (%CIC_c).

Muestra	Rango (°C)			Surfactante intercambiad o real (%CIC _R)	VdW (%CIC _w)	Intercambio catiónico (%CIC _c)	R ²
	I	II	III				
	25-150 (%)	150-500 (%)	500-1000 (%)				
Mt	14,3	1,9	4,4	-	-	-	-
DDMt1	3,0	10,2	10,5	82	29	53	0,969
TDMt1	3,6	11,0	11,1	80	36	44	0,980
HDMt1	3,0	15,0	11,7	93	48	45	0,998
ODMt1	2,6	16,6	11,6	91	50	41	0,996

El segundo paso de la pérdida de masa ocurre en el rango II (150 y 500 °C), ausente en la Mt (Figura 2.14a), y atribuido en la sección 2.4.4.5 a la descomposición de los surfactantes en cada OMt y registrados como picos exotérmicos en las curvas de ATD correspondientes (Figura 2.14b-e). Los porcentajes de pérdida de masa obtenidos en este rango II fueron 10,2%, 12,2%, 15,0% y 16,6% para las muestras DDMt1, TDMt1, HDMt1 y ODMt1, respectivamente. El incremento en las pérdidas de masa está relacionado al aumento del contenido de masa de orgánico que es proporcional a la longitud de la cadena alquílica y/o su peso molecular (Tabla 2.1).

La región (III) de pérdida de masa (500-1000 °C) fue producida por la disminución del agua estructural de la Mt por deshidroxilación en sus láminas octaédricas (Figura 2.14a). La pérdida de masa encontrada para la muestra Mt fue de 4,4% asociada al pico de DTg a 663 °C y a un proceso endotérmico por ATD. El intercambio con los

surfactantes en las muestras OMts generó un corrimiento en los picos DTg hacia temperaturas más bajas, 590 °C para DDMt1, TDMt1 y HDMt1 (Figura 2.14c-d) y 579 °C para ODMt1 (Figura 2.14e). Esta disminución de la temperatura fue asignado a la penetración del surfactante en la cavidad ditrigonal de la Mt permitiendo su interacción con los grupos -OH de la capa octaédrica de la Mt (Liu *et al.*, 2008). Asimismo, los picos hallados para las muestras OMts a temperaturas entre 683-689 °C en las curvas de DTg, fueron asignados al proceso de oxidación de la materia orgánica residual procedente de la región II (Yariv, 2003). El aumento de la pérdida de masa entre 10,5 - 11,7% para las OMts respecto al determinado para la muestra Mt (4,4%), en este rango III, fue asociado con los dos fenómenos previos confirmando la unión entre las moléculas orgánicas y la superficie de la Mt.

La deconvolución matemática de los picos encontrados en las curvas DTg para las OMts entre 150-1000 °C (región II y III) (Figura 2.15), permitió asignar diferentes interacciones entre la superficie de la muestra Mt y los surfactantes (Fernández Solarte *et al.*, 2019; Orta *et al.*, 2019; Xi *et al.*, 2007a). En la región II, la unión del surfactante a los sitios superficiales de la muestra Mt mediante interacciones de intercambio catiónico generó un pico a temperatura >300 °C, mientras que la cabeza catiónica del surfactante unido a la superficie de Mt por interacciones electrostáticas produjo un pico alrededor de 286 °C y las interacciones de Van der Waals (VdW) entre las moléculas del surfactante adsorbidas en la superficie de la Mt, crearon un tercer pico a aproximadamente 258 °C. El pico a temperatura más baja, alrededor de 230 °C, fue asignado a la presencia de surfactante libre (Xi *et al.*, 2007b).

El valor real de surfactante intercambiado en las OMt respecto a la CIC de Mt se determinó a partir de los resultados de Tg, en los rangos de temperatura II y III, siguiendo el cálculo descrito en la sección 2.4.4.5 (Ecuación 2.5 y 2.6). Los valores obtenidos de intercambio fueron 82, 80, 93 y 91% para DDMt1, TDMt1, HDMt1 y ODMt1, respectivamente (Tabla 2.3). Estos resultados evidencian el efecto del largo de la cadena alquílica sobre la eficiencia en el intercambio, siendo mayor para los surfactantes de cadena más larga debido al aumento de las interacciones de VdW, generando un aumento en la concentración de las moléculas orgánicas en la superficie externa de la Mt, como fue indicado por los resultados de potencial ζ (sección 2.5.2) (Açışlı *et al.*, 2017).

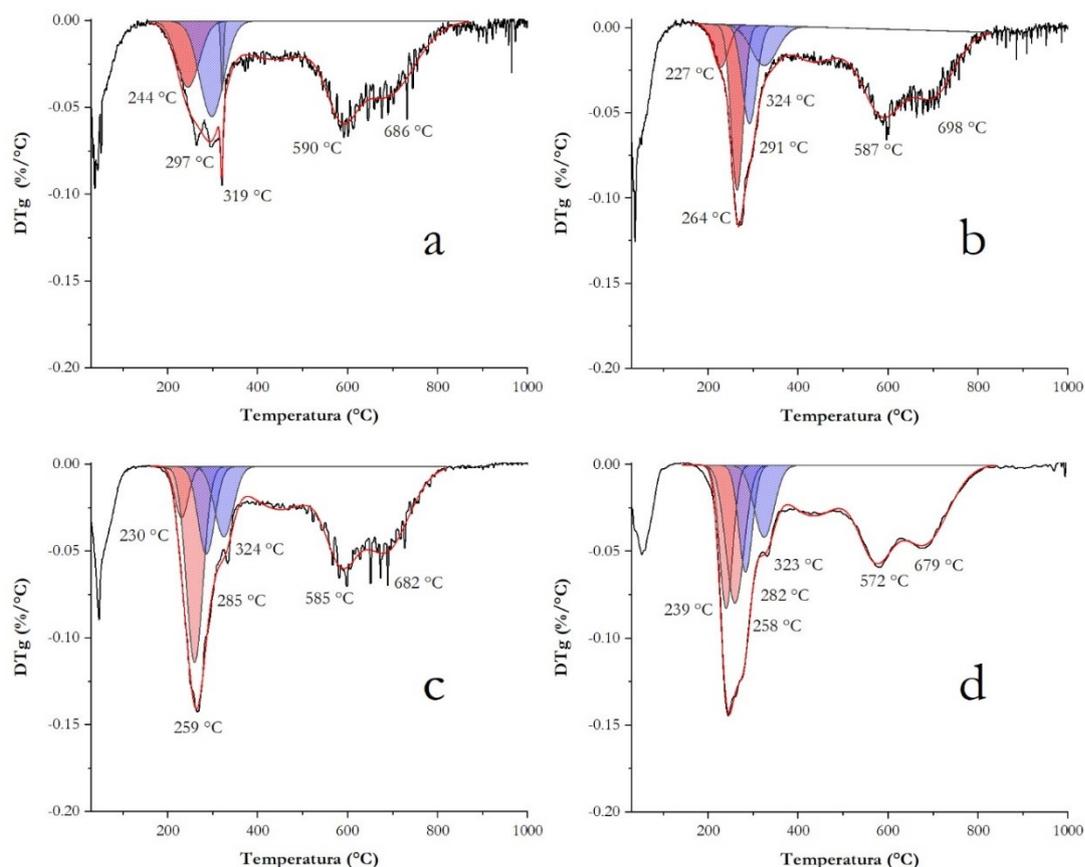


Figura 2.15. Deconvolución matemática de los picos de DTg para las OMts. a) DDMt1, b) TDMt1, c) HDMt1 y d) ODMt1. Los colores de los picos rosados y azules corresponden a pérdidas por VdW y electrostáticas, respectivamente.

A partir de las áreas relativas obtenidas de las deconvoluciones realizadas en la región II (150-500 °C), y teniendo en cuenta los valores de intercambio real de surfactante (%CIC_R) (Tabla 2.3), se asignó un porcentaje de intercambio relativo a la CIC_R debidas a las interacciones electrostáticas y al intercambio catiónico (%CIC_C) dadas por las áreas de los picos de DTg a mayor temperatura. Mientras que, el porcentaje relativo debido a las interacciones de VdW (%CIC_W) fue determinado por las áreas de los picos de menor temperatura. Para las muestras DDMt1 y TDMt1, que presentan un arreglo de tipo bicapa en el espaciado interlamilar de la Mt determinado por DRX (Figura 2.11) y que presentan %CIC_R similares (82 y 80%, respectivamente), la muestra DDMt1 mostró mayor %CIC_C (53%) respecto al obtenido para la TDMt1 (44%). A su vez, el valor de %CIC_W fue mayor para TDMt1 (36%) que para DDMt1 (29%). Así que, la interacción en la Mt con los surfactantes de cadena corta es principalmente por intercambio catiónico e interacciones

electroestáticas por los valores de $\%CIC_C$ más altos relativos al $\%CIC_R$ (Açışlı *et al.*, 2017). Los resultados encontrados para las muestras HDMt1 y ODMt1, con arreglo del tipo pseudotricapa en la intercapa y con $\%CIC_R$ de 93 y 91%, respectivamente, muestran un aumento del $\%CIC_W$. La muestra HDMt1 presentó un $\%CIC_C$ de 45% y $\%CIC_W$ de 48%, mientras que la ODMt1 un $\%CIC_C$ de 41% y $\%CIC_W$ de 50%. El aumento del $\%CIC_W$ evidencian el aumento de este tipo de interacción y de la eficiencia, como fue mencionado anteriormente.

Los valores obtenidos de $\%CIC_W$ pueden relacionarse con los valores encontrados de potencial ζ a pH 3, donde se evidencia como el aumento de la cantidad del porcentaje de surfactante en la superficie externa genera una disminución de la carga eléctrica superficial negativa de la Mt (Figura 2.16), como fue indicado en secciones previas. La pérdida de linealidad indicaría las aglomeraciones de los surfactantes de cadena larga por formación de estructuras del tipo micelar adsorbidas o admicelas (Atkin *et al.*, 2003; Zadaka *et al.*, 2010).

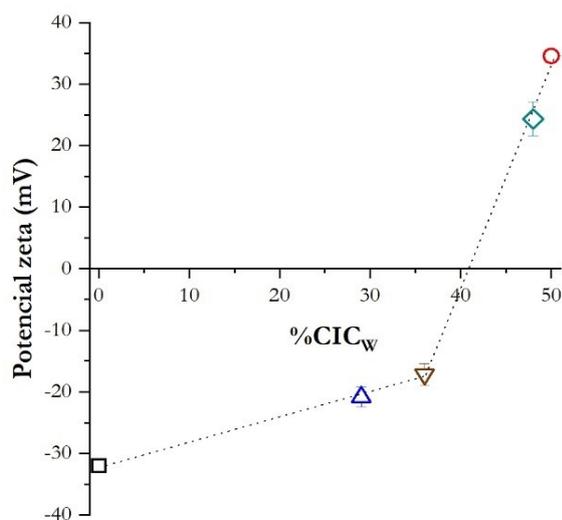


Figura 2.16. Variación del potencial ζ respecto al $\%CIC_W$ a pH 3 para Mt (\square) y para las OMts: DDMt1 (\triangle), TDMt1 (∇), HDMt1 (\diamond) y ODMt1 (\circ).

Las curvas de los análisis termogravimétricos de las muestras con biomasa, BMt5% y BMt1%, se muestran en la Figura 2.17, y las pérdidas de masa correspondientes se resumen en la Tabla 2.4.

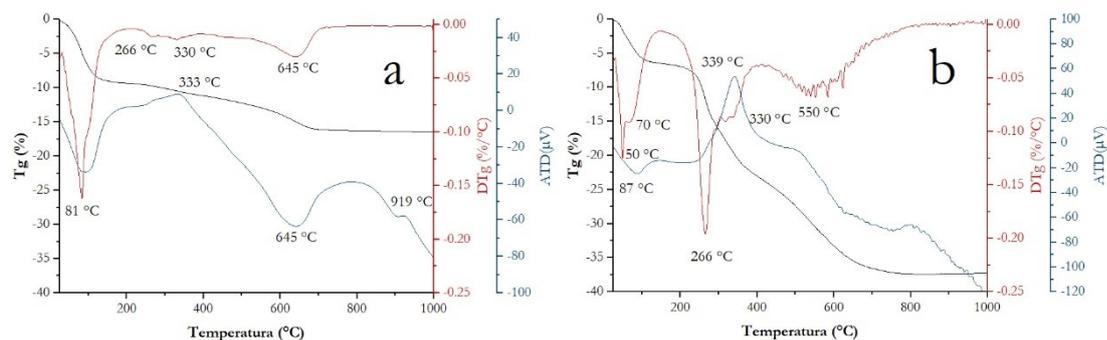


Figura 2.17. Curvas Tg, DTg y DTA de a) BMt5% y b) BMt1%.

En el rango I de temperatura (<150 °C), se observaron picos en el DTg a temperaturas cercanas de 80 °C, indicadas previamente y correspondientes a procesos endotérmicos por pérdida de agua fisisorbida. La disminución de los porcentajes de humedad a 9,0% para BMt5% y 6,5% para BMt1%, respecto a la Mt (14,3%), se correlaciona con el distinto contenido de Mt en cada BMt, el cual es menor para BMt1% que para BMt5%. Lo cual concuerda también con el contenido de Mt en cada muestra evaluado en la curva de Tg por el porcentaje de residuo inorgánico al final del proceso de calentamiento y por los valores de S_w obtenidos previamente (Tabla 2.2).

En el rango II (150-500 °C), región de combustión de la materia orgánica, ambas muestras presentaron dos picos a 262 °C y 330 °C que envuelven procesos de exotérmicos en el ATD entre 200-350 °C. Los porcentajes de pérdida de masa obtenidos fueron de 3,6 y 22,3% para BMt5% y BMt1%, respectivamente (Tabla 2.4). Al igual que para las muestras OMts, las curvas termogravimétricas de las BMts evidencian diferentes interacciones de la biomasa con la superficie de la Mt que generan pérdidas de masa a diferente temperatura (DTg). Unas interacciones de mayor energía (330 °C), posiblemente electrostáticas; y de menor energía propias a la combustión de la biomasa ubicada sobre la superficie de Mt.

En el rango III (500-1000 °C), se observaron cambios importantes en las temperaturas de deshidroxilación respecto al determinado para la muestra Mt (663 °C, Figura 2.14a). El pico de DTg disminuyó a 645 °C para la BMt5% (Figura 2.17a) y a 550 °C para BMt1% (Figura 2.17b). Además, los porcentajes de pérdida de masa en este rango de temperatura fueron de 4,7% y de 10,6 % para BMt5% y BMt1%, respectivamente. Esto evidencia la importante interacción entre la biomasa que creció

en la superficie y los grupos -OH de los sitios de borde o de las cavidades siloxánicas de la superficie externa de la Mt.

Tabla 2.4. Porcentaje de las pérdidas masa para la Mt y BMts indicadas.

Muestra	Rango (°C)		
	I	II	III
	25-150 (%)	150-500 (%)	500-1000 (%)
Mt	14,3	1,9	4,4
BMt5%	9,0	3,6	4,7
BMt1%	6,5	22,3	10,6

2.5.5 Angulo de contacto (AC)

La evaluación del ángulo de contacto (AC) mediante el método de la gota apoyada fue utilizado para determinar cambios en las propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas a nivel superficial de los materiales con intercambio surfactantes o biomasa respecto al de la muestra Mt.

En la Figura 2.18 se observan las imágenes de los perfiles de las gotas apoyadas y de los AC determinados para las muestras Mt y OMts.

Particularmente para la Mt, el AC obtenido fue de 56 ± 2 , valor que es comparable y cercano a lo reportado por otros autores, medido por un equipo comercial "contact angle microscope" (Schampera *et al.*, 2016). El valor de AC obtenido para la muestra Mt evidencia su carácter hidrofílico, que es debido a la presencia de los cationes inorgánicos hidratados, a la carga permanente sobre la hoja T y a los sitios de borde (Schoonheydt *et al.*, 2018). Sin embargo, también indica una parcial hidrofobicidad de la superficie debida a sitios superficiales siloxánicos neutros. Sitios que no presentan cerca cationes de intercambio hidratados o sitios de sustitución isomórfica y que no tienen la capacidad de interactuar fuertemente con el agua (Schoonheydt *et al.*, 2018).

La presencia de los surfactantes en la superficie externa de la Mt generó un aumento de los valores de AC indicando un aumento de la hidrofobicidad para las OMts. El orden creciente de los valores de AC, según el largo de la cadena alquílica, evidencia el aumento de la hidrofobicidad para las OMts: DDMt1 ($65 \pm 1^\circ$), TDMt1 ($69 \pm 1^\circ$),

HDMt1 ($74 \pm 1^\circ$) y ODMt1 ($79 \pm 1^\circ$). Los valores de AC obtenidos están en consonancia con la disminución con el contenido orgánico de los valores de S_w detallados en la Tabla 2.2; y también con los porcentajes asignados a las interacciones de VdW (%CIC_w, Tabla 2.3), que indican una relación directa con el contenido de orgánico en la superficie.

De las medidas de los AC con agua para las OMts se puede deducir la humectabilidad de las muestras, que es la velocidad con se dispersa el agua sobre la superficie. Shah *et al.* (2013) concluyó que la humectabilidad en las OMts está determinada por la superficie externa de la OMt y no con la variación del espaciado interlaminar. Así, la humectabilidad en las OMts tiene una relación inversa con los valores de AC obtenidos.

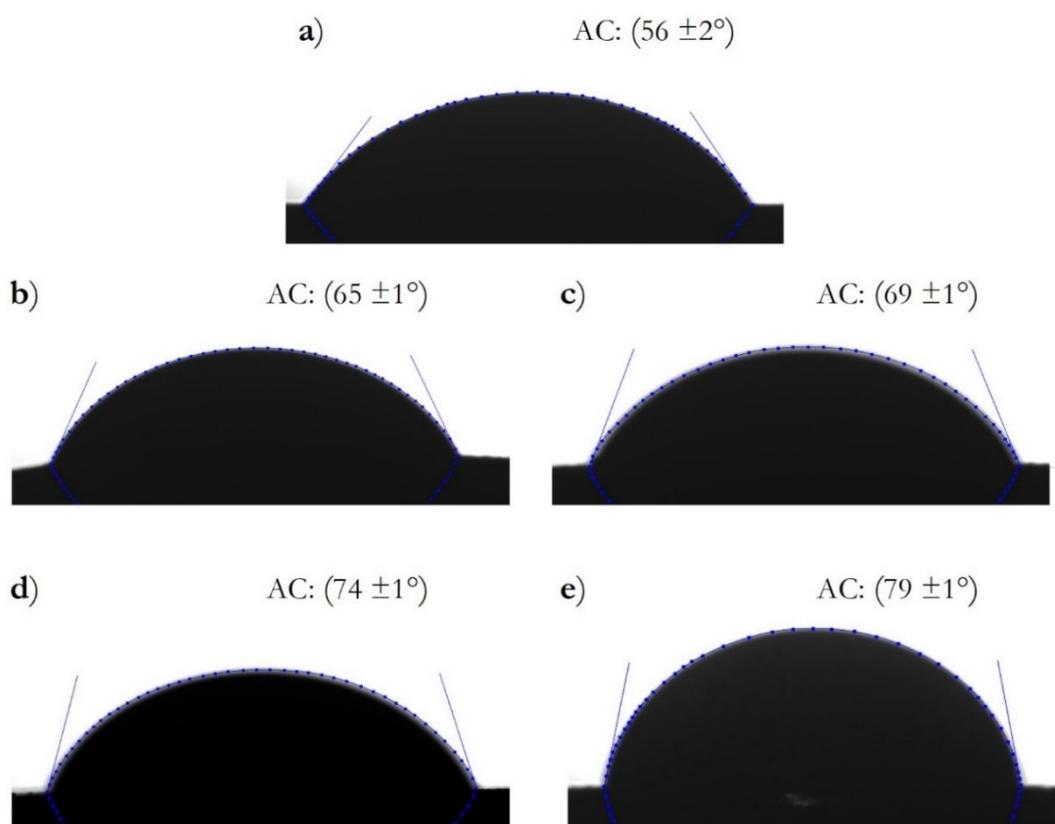


Figura 2.18. Fotografías de las gotas apoyadas sobre la superficie de los adsorbentes y los correspondientes ángulos de contacto (AC) para las muestras a) Mt, b) DDMt1, c) TDMt1, d) HDMt1, y e) ODMt1.

El perfil de las gotas apoyadas y el valor de AC determinado para las BMts se muestran en la Figura 2.19. El perfil de la gota para BMt5% (AC a $35 \pm 2^\circ$) evidencia

una disminución importante respecto al obtenido para la muestra Mt ($56 \pm 2^\circ$) (Figura 2.18a), lo que indica cambios en la superficie externa a causa de la presencia de biomasa. Como indicaron los análisis de DRX, el crecimiento de la biomasa sobre la Mt fue homogéneo, por lo que la disminución en el valor de AC obtenido para la muestra BMt5% puede asociarse a una interacción propia entre la biomasa y el agua. En el caso de la BMt1%, el valor de AC obtenido de $57 \pm 1^\circ$ no presentó un cambio significativo respecto al obtenido para la muestra Mt. Esto indica que la superficie externa de la Mt se encuentra más expuesta, a pesar de que la BMt1% presente mayor contenido relativo de biomasa, respecto de la muestra BMt5%. Estos resultados evidencian al mismo tiempo una mayor humectabilidad de las muestras con menor contenido de biomasa (BMt5%).

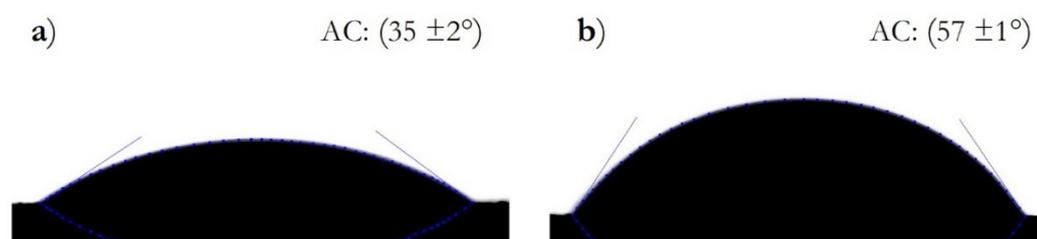


Figura 2.19. Fotografías de las gotas apoyadas sobre la superficie de los adsorbentes y los correspondientes ángulos de contacto (AC) para la a) BMt5% y b) BMt1%.

2.5.6 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

El espectro IR de la muestra Mt se detalla en la Figura 2.20, donde las bandas observadas son asignadas a vibraciones características de los grupos estructurales: νAlOHAl a 3622 cm^{-1} , νSiO a 1117 y 1017 cm^{-1} , δAlOH a 914 cm^{-1} , $\delta\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$ a 885 cm^{-1} , $\delta\text{AlMg}^{2+}\text{OH}$ a 843 cm^{-1} y de δAlOSi a 517 cm^{-1} (Petit *et al.*, 2013; Xi *et al.*, 2005). Además, el agua adsorbida muestra bandas a 3429 y 1633 cm^{-1} asignadas a vibraciones νOH y δOH , respectivamente (Petit *et al.*, 2013).

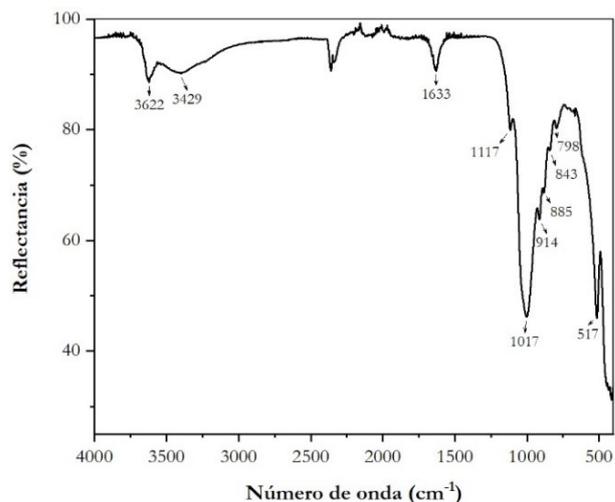


Figura 2.20. Espectro MIR de la muestra Mt entre 4000-400 cm^{-1} .

La modificación de la Mt con las sales de amonio cuaternario generó cambios respecto al espectro MIR de la muestra Mt en dos zonas específicas (Figura 2.21). La primera zona, está relacionada con los grupos -OH y al agua adsorbida ($3800\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ y 1633 cm^{-1} , respectivamente) y una segunda zona es característica de los grupos presentes en los surfactantes ($3050\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ y $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$).

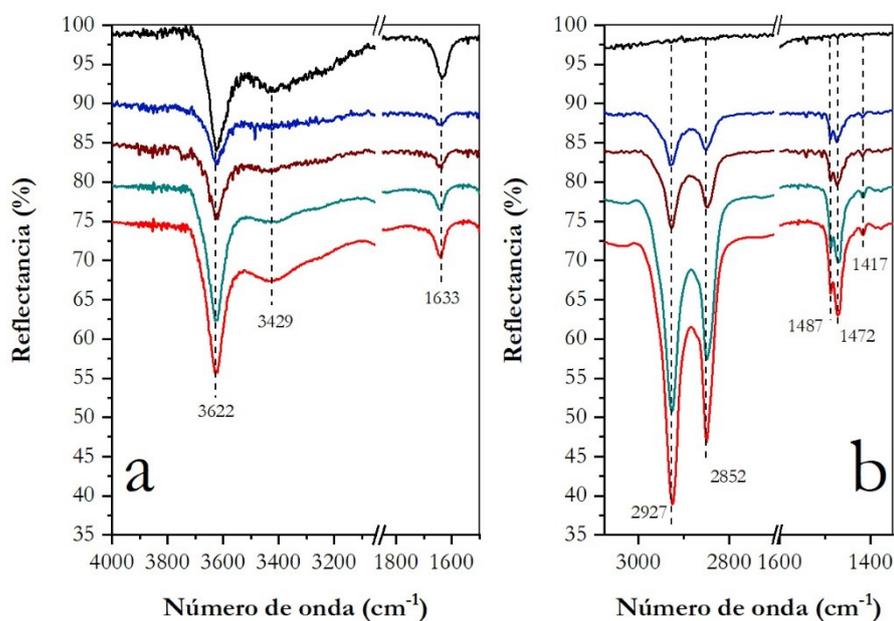


Figura 2.21. Espectro MIR de las muestras: (—) Mt, (—) DDMt1, (—) TDMt1, (—) HDMt1 y (—) ODMt1 entre a) $4000\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ y b) $1800\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$.

En la primera zona (Figura 2.21a), se puede observar una banda intensa a 3622 cm^{-1} asignada a νOH estructural que se mantuvo constante con las modificaciones generadas por los surfactantes. Mientras que, el hombro ancho a 3429 cm^{-1} y la banda a 1633 cm^{-1} , ambas bandas asignadas al agua adsorbida en la muestra Mt, disminuyen en sus intensidades con la presencia de los surfactantes señalando un menor contenido del agua debido a la hidrofobización de la superficie y al desplazamiento de moléculas de agua en el espacio interlaminar por el surfactante.

En la segunda zona (Figura 2.21b), se observan las bandas características de los surfactantes a 2923 y 2852 cm^{-1} , asignadas a los modos de vibración de νCH_2 asimétrica y simétrica, respectivamente. Además, a 1487 , 1472 y 1417 cm^{-1} aparecen los modos vibracionales de $\delta\text{CH}_3\text{-N}$ asimétrico, δCH_2 simétrico y δCH asimétrico, respectivamente (Petit *et al.*, 2013). El aumento en las intensidades de estas bandas para cada OMt está directamente relacionado con la longitud de la cadena alquílica y el contenido de surfactante intercambiado (%CIC_R, Tabla 2.3).

Para las muestras BMts, los espectros MIR se presentan en la Figura 2.22 donde se comparan con el espectro de la muestra Mt. Las bandas asignadas a los distintos modos vibracionales de la estructura de la muestra Mt, no presentaron modificación (3622 cm^{-1} y bandas entre 1117 y 798 cm^{-1}) con la modificación de la biomasa. Entre tanto, las bandas debidas al agua absorbida (3429 y 1633 cm^{-1}) en la Mt sí fueron modificadas debido al crecimiento de la biomasa con solapamiento de la banda a 1652 cm^{-1} en los espectros de las muestras BMts.

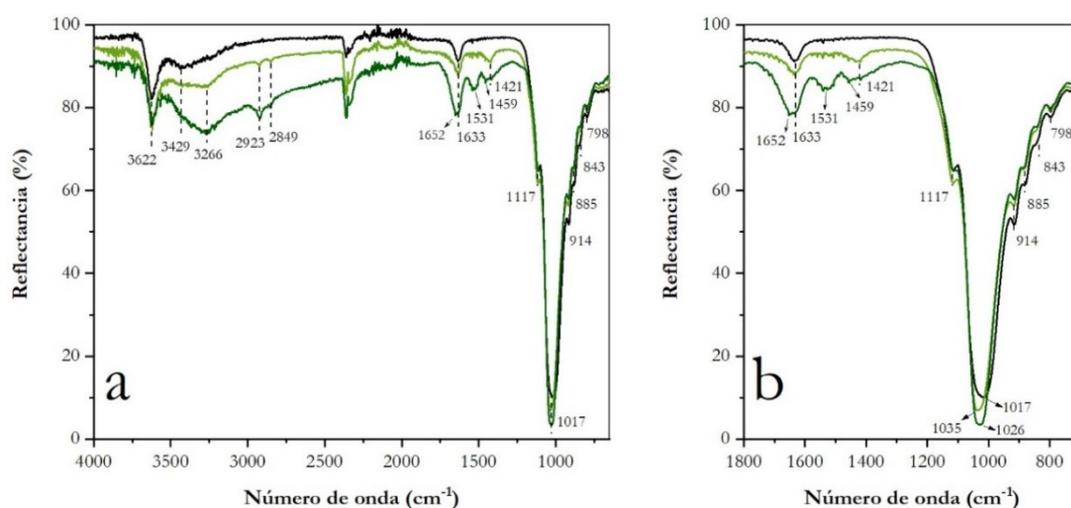


Figura 2.22. Espectro MIR de (—) Mt, (---) BMt5% y (—) BMt1% entre a) 4000-650 cm^{-1} y b) 1800-700.

En los espectros de las BMts se evidencian la aparición de vibraciones de grupos característicos de la biomasa, asociadas a la presencia de proteínas y ácidos grasos (Erukhimovitch *et al.*, 2005; Gupta *et al.*, 2011; Rahman *et al.*, 2014). La banda a 3266 cm^{-1} fue asignada a las vibraciones de N-H del grupo amino de proteínas. A 2923 y 2849 cm^{-1} , al igual que las OMts, atribuidas a los modos vibracionales de νCH_2 asimétrica y simétrica, respectivamente, debidas a la presencia de ácidos grasos (Gupta *et al.*, 2011) (Figura 2.22a). Las bandas entre $1800\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ se observan con más detalle en la Figura 2.22b, donde las bandas a 1652 , 1531 y 1459 cm^{-1} , presentes solo para BMt1%, son asignadas a proteínas de amida I, II y modo vibracional de δCH_3 , respectivamente. (Erukhimovitch *et al.*, 2005). La banda a 1421 cm^{-1} fue atribuida al modo vibracional δCH asimétrico. La ligera modificación del modo vibracional νSiO a 1026 y 1035 cm^{-1} para BMt1% y BMt5%, respectivamente, vibración de Si-O basal, indicaría la interacción de la biomasa con la superficie externa de la Mt. Las diferencias encontradas en las intensidades entre BMt5% y BMt1% podrían deberse a la cantidad de biomasa por unidad de Mt.

2.5.7 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

En la Figura 2.23 se puede observar el espectro amplio del análisis de XPS para la Mt, ODMt1 y BMt5%; y en la Tabla 2.5 se muestran las concentraciones elementales relativas de los elementos presentes obtenidos del análisis de los espectros de la Figura 2.23.

En el espectro de la Mt (Figura 2.23a) se pueden observar los picos de los elementos presentes, identificados por sus energías de enlace característicos. Los valores de las relaciones de las fracciones molares Si/Al 2,4 y de la fracción de O (61 ± 4) (Tabla 2.5), fueron similares a los reportados en la bibliografía (Schampera *et al.*, 2016). Mientras que la relación de $\text{Na}/\text{Ca} = 3,8$ señaló la mayor proporción de Na^+ que Ca^{2+} en la Mt, como se indica en la fórmula estructural y como fue analizado por rayos X (*ver* sección 2.5.1).

El intercambio del surfactante por los cationes interlaminares en la HDMt1 (Figura no mostrada) y ODMt1 (Figura 2.23b), generó un aumento de la señal del C a 284 eV , y la disminución de las señales de Na, Ca y K (Tabla 2.5), debido a su intercambio con la fracción orgánica (surfactantes). El aumento de la fracción molar del C respecto a la Mt de ($5,7 \pm 0,9\%$) a $29,4 \pm 3,3\%$ y a $34,8 \pm 0,9\%$ para HDMT1 y ODMt1, respectivamente, y la disminución de la fracción molar de los otros elementos (de $1,66 \pm 0,05$ a $0,12 \pm$

0,05 y n.d. para el Na, de $0,44 \pm 0,07$ a $0,09 \pm 0,06$ y $0,2 \pm 0,1$ para el Ca y de $0,3 \pm 0,1$ a $0,07 \pm 0,07$ y n.d., para el HDM1 y el ODM1, respectivamente) evidenció el recubrimiento de la superficie externa por cada surfactante (Schampera *et al.*, 2016).

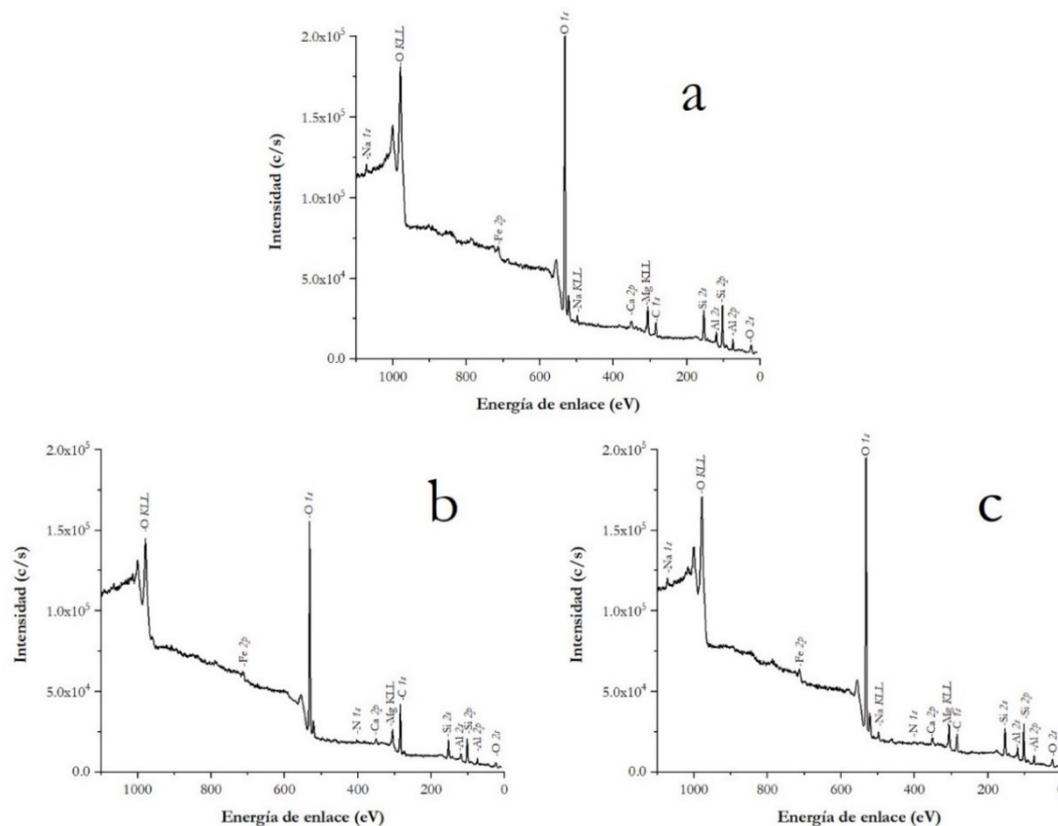


Figura 2.23. Espectro amplio de fotoelectrones de rayos X de la a) Mt, b) ODMt1 y c) BMT5%.

En el caso de la BMT5% (Figura 2.23c), se observó un pequeño aumento de la fracción orgánica ($11,1 \pm 0,4\%$) en la señal del C. Al igual que las OMTs, las fracciones de los elementos restantes disminuyeron ligeramente, lo que podría evidenciar el crecimiento de la biomasa en la superficie externa de la Mt, como fue indicado por DRX (sección 2.5.1) y potencial ζ (sección 2.5.2). Aunque, se observó una disminución en la relación inicial Na/Ca (de 3,77 a 0,5) que podría indicar liberación del Na^+ o ingreso de Ca^{2+} proveniente del medio de cultivo.

Tabla 2.5. Proporciones atómicas (fracciones molar en %) de cada elemento obtenido para las muestras indicadas.

Elemento	Fracción molar (%)			
	Mt	HDMt1	ODMt1	BMt5%
C1s	5,7 ± 0,9	29,4 ± 3,3	34,8 ± 0,9	11,1 ± 0,4
N1s	-	0,8 ± 0,5	1,2 ± 0,1	-
O1s	61 ± 4	46,6 ± 2,7	39,8 ± 0,4	58,1 ± 0,5
Na1s	1,66 ± 0,05	0,12 ± 0,05	-	0,8 ± 0,2
Ca2p	0,44 ± 0,07	0,09 ± 0,06	0,2 ± 0,1	1,5 ± 0,2
K2p	0,30 ± 0,06	0,07 ± 0,07	-	-
Mg2p	1,9 ± 0,2	0,7 ± 0,6	1,3 ± 0,1	0,9 ± 0,4
Al2p	8,5 ± 0,8	5,9 ± 0,9	5,9 ± 0,1	7,5 ± 0,5
Si2p	20,4 ± 0,7	15,9 ± 0,9	16,6 ± 0,4	19,4 ± 0,4
Fe2p	0,7 ± 0,2	0,36 ± 0,08	0,2 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Br3d	-	-	-	-
Total	100,0	99,94	100,0	100,0

2.5.8 Punto de cero carga (pH_{PZC})

La determinación del pH_{PZC} fue realizado en la Mt y en la ODMt1, correspondiente esta última muestra a la OMT que presentó mayor intercambio con el surfactante (91%, Tabla 2.3) y un valor de potencial ζ positivo en todo el rango del pH (Figura 2.13). El pH_{PZC} considera la carga eléctrica superficial total neta de la partícula, tanto interna como externa (Lu *et al.*, 2013). Siendo que en este pH no se presenta carga superficial para ser neutralizada por iones en la capa difusa, y cualquier ion adsorbido que exista debe unirse a los complejos superficiales (Nasiruddin Khan *et al.*, 2007). Por su lado, y como fue mencionado, el potencial ζ solo contempla la carga eléctrica de la superficie externa.

En la Figura 2.24a se puede observar el pH_{PZC} encontrado para la Mt, comprendido entre 2-3, debido a que ΔpH es aproximadamente 0. La Mt puede adsorber H^+ a pH bajos tanto en la superficie basal por intercambio de los cationes interlaminares y en los sitios de borde. Mientras que, a pH altos, la adsorción de H^+ se da solo en los sitios de borde con cinéticas rápidas (Avena *et al.*, 1998). Al pH_{PZC} la carga total es cero, indicando que por debajo de este pH la carga de las partículas es positiva, con sitios de borde cargados positivamente. Para evidenciar esto, se midió el potencial ζ de las

muestras finales y se graficó los valores obtenidos vs el $\text{pH}_{\text{inicial}}$. En dicha curva se puede evidenciar la carga superficial negativa constante debido a las cargas estructurales, pero para $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ($\text{pH}_{\text{inicial}}=2$), se observó una disminución significativa del potencial ζ negativo de la Mt mostrando la protonación de los sitios de borde. Asimismo, para pHs por arriba del pH_{PZC} , se nota la afinidad de la Mt por los H^+ presentes en solución, generando un incremento importante del pH ($\text{pH}_{\text{inicial}}=4$ y $\text{pH}_{\text{final}}=7$). Esto explica la propiedad que poseen las arcillas de controlar el pH en medios naturales.

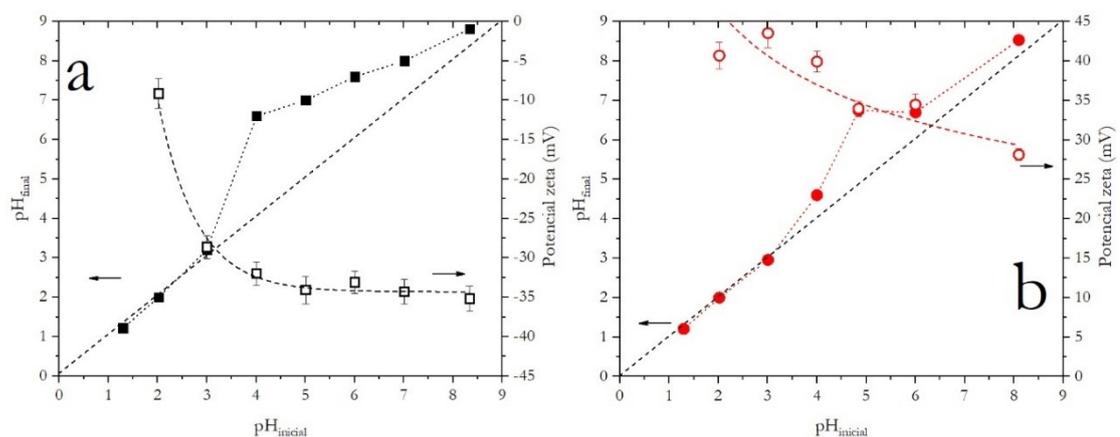


Figura 2.24. Determinación del pH_{PZC} (símbolos llenos) y medidas de potencial ζ (símbolos vacíos) para: a) Mt y b) ODMt1.

Para la ODMt1 (Figura 2.24b), al igual que la Mt, se obtuvo un valor de pH_{PZC} entre 2-3. Aunque, la carga eléctrica superficial es positiva, según los valores de potencial ζ , indicando que la carga superficial es controlada por el surfactante. Igualmente, muestra la protonación de los sitios de bordes, cambiando la carga eléctrica a positiva por debajo de este pH.

2.6 CONCLUSIONES PARCIALES

En este capítulo se obtuvieron y caracterizaron diferentes organo-montmorillonitas (OMts) a través de intercambio catiónico con sales de amonio cuaternario con longitudes de cadena alquílica de 12 (DDMt1), 14 (TDMt1), 16 (HDMt1) y 18 (ODMt1) átomos de carbonos. Igualmente, se obtuvieron bio-montmorillonitas (BMts) mediante el crecimiento de la biomasa fúngica *Acremonium sp.* a distinta relación biomasa/Mt.

Los análisis de DRX permitieron evidenciar el ingreso de los distintos surfactantes por el aumento del espaciado basal de la Mt. Estos surfactantes, intercambiados en cantidades correspondientes al 100% de la CIC de la Mt, adoptaron arreglos del tipo bicapa para DDMt1 y TDMt1 y pseudotricapa para HDMt1 y ODMt1, que está relacionado con la densidad de carga laminar de la Mt y con la longitud de la cadena de cada surfactante. Para las BMts, se evidenció que la biomasa no ingresa en la intercapa de Mt y consecuentemente su crecimiento se produce en la superficie externa de la Mt. El cambio de las intensidades relativas, principalmente del pico 001, de la BMt5%, respecto al de la Mt, evidencia una delaminación de los dominios cristalinos de Mt a bajo contenido de biomasa.

El cambio de la carga eléctrica superficial negativa de la Mt, medida por los valores de potencial ζ , con los surfactantes indica la adsorción de estos sobre la superficie externa de la Mt. Los surfactantes de cadena alquílica menor, DDMt1 y TDMt1, disminuyeron levemente el potencial ζ negativo; mientras que los de cadena alquílica mayor HDMt1 y ODMt1 lograron invertir la carga eléctrica superficial a valores positivos. Los resultados de los análisis térmicos (Tg/D_{Tg}) evidenciaron un intercambio real de 82, 80, 93 y 91 para DDMt1, TDMt1, HDMt1 y ODMt1. Esto refleja el mayor contenido de los surfactantes de mayor longitud de cadena alquílica sobre la superficie externa de Mt, en coincidencia con lo señalado por XPS con aumento de la fracción molar del pico del C y disminución del resto de los elementos, y asignado principalmente al aumento de las interacciones del tipo Van der Waals entre las cadenas alquílicas.

El crecimiento de la biomasa disminuyó los valores negativos de potencial ζ de la Mt. La coincidencia de los valores de potencial ζ de las BMts con el de la propia biomasa, evidenció el crecimiento de esta sobre la superficie externa de la Mt, en acuerdo con la disminución de las fracciones molares de los elementos estructurales de la Mt indicado por XPS.

El intercambio de los surfactantes catiónicos generó una disminución de la superficie específica, un aumento del diámetro aparente y del ángulo de contacto, que fue relacionado directamente con: i) el aumento de la longitud de la cadena alquílica; ii) el intercambio en la superficie interlaminar y externa y iii) adsorción sobre la superficie externa. Esto fue confirmado por los resultados de los análisis térmicos ($T_g/D T_g$).

La determinación del pH_{PZC} de la Mt y ODMt1 evidenció la influencia de las cargas internas y externas de la superficie de la Mt, permaneciendo entre valores de pH 2-3. Mientras que las medidas del potencial ζ evidencia la protonación de los sitios de borde por la disminución de la carga eléctrica superficial negativa, siendo la carga eléctrica superficial en la ODMt1 controlada por el surfactante.

2.7 BIBLIOGRAFÍA

- Açışlı, Ö., Karaca, S., & Gürses, A. (2017). Investigation of the alkyl chain lengths of surfactants on their adsorption by montmorillonite (Mt) from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 142, 90-99. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.009>
- Aprile, F., & Lorandi, R. (2012). Evaluation of cation exchange capacity (CEC) in tropical soils using four different analytical methods. *Journal of Agricultural Science*, 4(6), 278.
- Atkin, R., Craig, V. S., Wanless, E. J., & Biggs, S. (2003). Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface. *Advances in colloid and interface science*, 103(3), 219-304. doi: 10.1016/S0001-8686(03)00002-2
- Avena, M. J., & De Pauli, C. P. (1998). Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 202(1), 195-204. doi: 10.1006/jcis.1998.5402
- Barraqué, F., Montes, M. L., Fernández, M. A., Mercader, R. C., Candal, R. J., & Sánchez, R. M. T. (2018). Synthesis and characterization of magnetic-montmorillonite and magnetic-organo-montmorillonite: Surface sites involved on cobalt sorption. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 466, 376-384.
- Bergaya, F., Jaber, M., & Lambert, J. F. (2011). Organophilic clay minerals. *Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications*, 45-86.
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2001). Surface modification of clay minerals. *Applied clay science*, 1(19), 1-3. doi: 10.1016/S0169-1317(01)00063-1
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013) General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. *Vol. 5. Developments in Clay Science* (pp. 1-19).
- Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential—what they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*, 235, 337-351.
- Bianchi, A. E., Fernández, M., Pantanetti, M., Viña, R., Torriani, I., Sánchez, R. M. T., & Punte, G. (2013). ODTMA+ and HDTMA+ organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge. [Article]. *Applied Clay Science*, 83-84, 280-285. doi: 10.1016/j.clay.2013.08.032
- Bosch-Reig, F., Gimeno-Adelantado, J. V., Bosch-Mossi, F., & Doménech-Carbó, A. (2017). Quantification of minerals from ATR-FTIR spectra with spectral interferences using the MRC method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 181, 7-12.
- Brigatti, M. F., Galán, E., & Theng, B. K. G. (2013) Structure and Mineralogy of Clay Minerals. *Vol. 5. Developments in Clay Science* (pp. 21-81).

- de Paiva, L. B., Morales, A. R., & Valenzuela Díaz, F. R. (2008). Organoclays: Properties, preparation and applications. [Review]. *Applied Clay Science*, 42(1-2), 8-24. doi: 10.1016/j.clay.2008.02.006
- Dick, J. G. (1979). *Química analítica* (Ilustrada ed.). Mexico D.F.: McGraw-Hill.
- Emmerich, K., Plötze, M., & Kahr, G. (2001). Reversible collapse and Mg²⁺ release of de- and rehydroxylated homoionic cis-vacant montmorillonites. *Applied Clay Science*, 19(1-6), 143-154. doi: 10.1016/s0169-1317(01)00049-7
- Eren, E., & Afsin, B. (2008). An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study. [Article]. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3), 682-691. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.040
- Ersoy, B., & Çelik, M. S. (2003). Effect of hydrocarbon chain length on adsorption of cationic surfactants onto clinoptilolite. *Clays and Clay Minerals*, 51(2), 172-180. doi: 10.1346/CCMN.2003.0510207
- Erukhimovitch, V., Tsrer, L., Hazanovsky, M., Talyshinsky, M., Mukmanov, I., Souprun, Y., & Huleihel, M. (2005). Identification of fungal phyto-pathogens by Fourier-transform infrared (FTIR) microscopy. *J Agric Technol*, 1(1), 145-152. doi: 10.1155/2010/507295
- Favre, H., & Lagaly, G. (1991). Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions. *Clay Minerals*, 26(1), 19-32. doi: 10.1180/claymin.1991.026.1.03
- Fernández Solarte, A. M., Villarroel-Rocha, J., Fernández Morantes, C., Montes, M. L., Sapag, K., Curutchet, G., & Sánchez, R. M. T. (2019). Insight into surface and structural changes of montmorillonite and organomontmorillonites loaded with Ag. *Comptes Rendus Chimie*, 22(2-3), 142-153. doi: 10.1016/j.crci.2018.09.006
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B. A., & Drits, V. A. (2005). Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90(8-9), 1358-1374. doi: 10.2138/am.2005.1776
- Flores, F. M., Undabeytia, T., Jaworski, M., Morillo, E., & Sánchez, R. M. T. (2020). Organo-montmorillonites as adsorbent materials for thiophanate-methyl removal: adsorption-desorption studies and technological applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103806. doi: 10.1016/j.jece.2020.103806
- Flores, F. M., Undabeytia, T., Morillo, E., & Sánchez, R. M. T. (2017). Technological applications of organo-montmorillonites in the removal of pyrimethanil from water: adsorption/desorption and flocculation studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(16), 14463-14476.
- Fomina, M., & Gadd, G. M. (2003). Metal sorption by biomass of melanin-producing fungi grown in clay-containing medium. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*:

- International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 78(1), 23-34. doi: 10.1002/jctb.736
- Gamba, M., Flores, F. M., Madejová, J., & Sánchez, R. M. T. (2015). Comparison of imazalil removal onto montmorillonite and nanomontmorillonite and adsorption surface sites involved: An approach for agricultural wastewater treatment. [Article]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(5), 1529-1538. doi: 10.1021/ie5035804
- Gargarello, R., Cavalitto, S., Di Gregorio, D., Niello, J. F., Huck, H., Pardo, A., . . . Curutchet, G. (2008). Characterisation of uranium (VI) sorption by two environmental fungal species using gamma spectrometry. *Environmental technology*, 29(12), 1341-1348.
- Gargarello, R. M. (2009). *Procesos de biomovilización y bioinmovilización de uranio (VI) para la remediación de suelos y aguas*. Doctorado, Universidad de Quilmes, Buenos Aires.
- Giese, R. F., & Van Oss, C. J. (2002). *Colloid and surface properties of clays and related minerals* (Vol. 105). Buffalo, New York: CRC press.
- Goldstein, A., & Beer, M. (2004). Exfoliable organo-montmorillonite nano-fillers for polymer/ceramic composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(10-11), 3187-3194. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.11.013
- Gupta, B. S., Jelle, B. P., & Hovde, P. J. (2011). FTIR study on comparison between wood mould fungi cultivated on wood and cultivated on wood coating. *spore*, 1050, 1.
- Harvey, C. C., & Lagaly, G. (2013) Industrial Applications. *Vol. 5. Developments in Clay Science* (pp. 451-490).
- Havlin, J. L. (2013). Fertility☆ *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*: Elsevier.
- He, H., Frost, R. L., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., . . . Kloprogge, J. T. (2006). Changes in the morphology of organoclays with HDTMA+ surfactant loading. *Applied Clay Science*, 31(3), 262-271. doi: 10.1016/j.clay.2005.10.011
- He, H., Ma, L., Zhu, J., Frost, R. L., Theng, B. K. G., & Bergaya, F. (2014). Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. [Article]. *Applied Clay Science*, 100(C), 22-28. doi: 10.1016/j.clay.2014.02.008
- Hedley, C. B., Yuan, G., & Theng, B. K. G. (2007). Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. [Article]. *Applied Clay Science*, 35(3-4), 180-188. doi: 10.1016/j.clay.2006.09.005
- Hevia, R. (2007). Bentonitas, propiedades y usos industriales Retrieved 20 de diciembre, 2019, from <http://www-biblio.inti.gob.ar/gsd/ cgi-bin/library.cgi>
- Holder, D. J., Kirkland, B. H., Lewis, M. W., & Keyhani, N. O. (2007). Surface characteristics of the entomopathogenic fungus *Beauveria (Cordyceps) bassiana*. *Microbiology*, 153(10), 3448-3457. doi: 10.1099/mic.0.2007/008524-0

- I.N.D.E.C, I. N. d. E. y. C.-. (2018). Censo Nacional a la Actividad Minera 2017 (CeNAM-17): resultados estadísticos 2016 I. N. d. E. y. C.-. INDEC (Ed.) Retrieved from https://www.indec.gob.ar/ftp/cuadros/economia/cenam17_07_18.pdf
- Kalin, M., Wheeler, W., & Meinrath, G. (2005). The removal of uranium from mining waste water using algal/microbial biomass. *Journal of environmental radioactivity*, 78(2), 151-177. doi: 10.1016/j.jenvrad.2004.05.002
- Khoury, G. A., Gehris, T. C., Tribe, L., Torres Sánchez, R. M., & dos Santos Afonso, M. (2010). Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes. [Article]. *Applied Clay Science*, 50(2), 167-175. doi: 10.1016/j.clay.2010.07.018
- Lagaly, G., Gonzalez, M. F., & Weiss, A. (1976). Problems in layer-charge determination of montmorillonites. *Clay Minerals*, 11(3), 173-187.
- Lagaly, G., Ogawa, M., & Dékány, I. (2013). Clay mineral–organic interactions *Developments in clay science* (Vol. 5, pp. 435-505): Elsevier.
- Li, G. L., Zhou, C. H., Fiore, S., & Yu, W. H. (2019). Interactions between microorganisms and clay minerals: New insights and broader applications. *Applied Clay Science*, 177, 91-113.
- Liu, R., Frost, R. L., Martens, W. N., & Yuan, Y. (2008). Synthesis, characterization of mono, di and tri alkyl surfactant intercalated Wyoming montmorillonite for the removal of phenol from aqueous systems. [Article]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 327(2), 287-294. doi: 10.1016/j.jcis.2008.08.049
- Lombardi, B., Baschini, M., & Torres Sánchez, R. M. (2003a). Bentonite deposits of Northern Patagonia. *Applied Clay Science*, 22(6), 309-312. doi: [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00121-2](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00121-2)
- Lombardi, B., Baschini, M., & Torres Sánchez, R. M. (2003b). Optimization of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina. *Applied Clay Science*, 24(1-2), 43-50. doi: 10.1016/j.clay.2003.07.005
- Lu, H., Zhang, W., Wang, S., Zhuang, L., Yang, Y., & Qiu, R. (2013). Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 137-143.
- Lyklema, J. (2005). *Fundamentals of interface and colloid science: soft colloids* (Vol. 5): Elsevier.
- Magnoli, A. P., Tallone, L., Rosa, C. A. R., Dalcero, A. M., Chiacchiera, S. M., & Torres Sanchez, R. M. (2008). Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin. [Article]. *Applied Clay Science*, 40(1-4), 63-71. doi: 10.1016/j.clay.2007.07.007

- Michot, L., & Villieras, F. (2013). Surface area and porosity *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 319-332): Elsevier.
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. (1995). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Minnesota, United States of America: Perkin-Elmer Corporation.
- Nasiruddin Khan, M., & Sarwar, A. (2007). Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. *Surface Review and Letters*, 14(03), 461-469. doi: 10.1142/S0218625X07009517
- Nelson, R., & Hendricks, S. (1943). Specific surface of some clay minerals, soils, and soil colloids. *Soil Science*, 56(4), 285-296.
- Nir, S., Polubesova, T., Serban, C., Rytwo, G., & Undaheytia, T. (2001). Adsorption of organic cations on clays: experimental results and modeling. In S. Yariv & H. Cross (Eds.), *Organo-clay complexes and interactions* (pp. 193-222): Marcel Decker.
- Olivelli, M. S., Curutchet, G. A., & Torres Sánchez, R. M. (2013). Uranium uptake by montmorillonite-biomass complexes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(6), 2273-2279.
- Orta, M. D. M., Flores, F. M., Morantes, C. F., Curutchet, G., & Torres Sánchez, R. M. (2019). Interrelations of structure, electric surface charge, and hydrophobicity of organo-mica and -montmorillonite, tailored with quaternary or primary amine cations. Preliminary study of pyrimethanil adsorption. [Article]. *Materials Chemistry and Physics*, 223, 325-335. doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.10.059
- Park, Y., Ayoko, G. A., & Frost, R. L. (2011). Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application. [Article]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360(2), 440-456. doi: 10.1016/j.jcis.2011.04.085
- Pecini, E. M., & Avena, M. J. (2013). Measuring the isoelectric point of the edges of clay mineral particles: The case of montmorillonite. [Article]. *Langmuir*, 29(48), 14926-14934. doi: 10.1021/la403384g
- Petit, S., & Madejova, J. (2013). Fourier transform infrared spectroscopy *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 213-231): Elsevier.
- Putra, E. K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water research*, 43(9), 2419-2430.
- Rahman, N. N. N. A., Shahadat, M., Won, C. A., & Omar, F. M. (2014). FTIR study and bioadsorption kinetics of bioadsorbent for the analysis of metal pollutants. *RSC Advances*, 4(102), 58156-58163.

- Rasband, W. (2012). WS 1997-2012. ImageJ, US National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA.
- Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and interfacial phenomena* (4th ed.). New Jersey, United State: John Wiley & Sons.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). Adsorption by Clays, Pillared Layer Structures and Zeolites *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications* (1st ed., pp. 15). San Diego, USA: Academic Press.
- Schampera, B., Tunega, D., Šolc, R., Woche, S. K., Mikutta, R., Wirth, R., . . . Guggenberger, G. (2016). External surface structure of organoclays analyzed by transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy in combination with molecular dynamics simulations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 478, 188-200. doi: 10.1016/j.jcis.2016.06.008
- Schoonheydt, R. A., Johnston, C. T., & Bergaya, F. (2018) Clay minerals and their surfaces. *Vol. 9. Developments in Clay Science* (pp. 1-21).
- SEGEMAR-UNSAM. (2007). Bentonita (pp. 85). Buenos Aires: SEGEMAR-UNSAM.
- Seyama, H., Soma, M., & Theng, B. (2013). X-Ray Photoelectron Spectroscopy *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 161-176): Elsevier.
- Shah, K. J., Mishra, M. K., Shukla, A. D., Imae, T., & Shah, D. O. (2013). Controlling wettability and hydrophobicity of organoclays modified with quaternary ammonium surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 407, 493-499. doi: 10.1016/j.jcis.2013.05.050
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2008). Principios de análisis instrumental.
- Soulé, M. E. Z., Fernández, M. A., Montes, M. L., Suárez-García, F., Torres Sánchez, R. M., & Tascón, J. M. D. (2020). Montmorillonite- hydrothermal carbon nanocomposites: Synthesis, characterization and evaluation of pesticides retention for potential treatment of agricultural wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 586, 124192. doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124192
- Stalder, A. F., Melchior, T., Müller, M., Sage, D., Blu, T., & Unser, M. (2010). Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 364(1), 72-81. doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.04.040
- Thomas, F., Michot, L. J., Vantelon, D., Montargès, E., Prélot, B., Cruchaudet, M., & Delon, J. F. (1999). Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. [Conference Paper]. *159(2-3)*, 351-358. doi: 10.1016/S0927-7757(99)00291-5
- Tombácz, E., & Szekeres, M. (2004). Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*, 27(1), 75-94. doi: 10.1016/j.clay.2004.01.001

- Torres Sánchez, R. M., & Falasca, S. (1997). Specific surface area and surface charges of some argentinian soils. [Article]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 160(2), 223-226. doi: 10.1002/jpln.19971600216
- Torres Sánchez, R. M., Genet, M. J., Gaigneaux, E. M., dos Santos Afonso, M., & Yunes, S. (2011). Benzimidazole adsorption on the external and interlayer surfaces of raw and treated montmorillonite. *Applied Clay Science*, 53(3), 366-373. doi: 10.1016/j.clay.2010.06.026
- Torres Sánchez, R. M., Okumura, M., & Mercader, R. C. (2001). Charge properties of red Argentine soils as an indicator of iron oxide/clay associations. [Article]. *Australian Journal of Soil Research*, 39(2), 423-434. doi: 10.1071/SR98022
- Tschapek, M., Sanchez, R. M. T., & Wasowski, C. (1979). PZC of Al₂O₃ + SiO₂ mixtures. [Article]. *Anales de edafología y agrobiología*, 38(3/4), 589-594.
- Underwood, T., Erastova, V., & Greenwell, H. C. (2016). Ion adsorption at clay-mineral surfaces: the Hofmeister series for hydrated smectite minerals. *Clays and Clay Minerals*, 64(4), 472-487. doi: 10.1346/CCMN.2016.0640310
- Van Olphen, H. (1963). An Introduction to Clay Colloid. *Chemistry: Wiley-Interscience, New York*, 251-270.
- Xi, Y., Ding, Z., He, H., & Frost, R. L. (2005). Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. [Article]. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(3), 515-525. doi: 10.1016/j.saa.2004.05.001
- Xi, Y., Frost, R. L., & He, H. (2007a). Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides. [Article]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 305(1), 150-158. doi: 10.1016/j.jcis.2006.09.033
- Xi, Y., Zhou, Q., Frost, R. L., & He, H. (2007b). Thermal stability of octadecyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite organoclay. [Article]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(2), 347-353. doi: 10.1016/j.jcis.2007.03.002
- Yang, J., & Volesky, B. (1999). Removal and concentration of uranium by seaweed biosorbent *Process metallurgy* (Vol. 9, pp. 483-492): Elsevier.
- Yariv, S. (2003). Differential thermal analysis (DTA) in the study of thermal reactions of organo-clay complexes *Natural and Laboratory-Simulated Thermal Geochemical Processes* (pp. 253-296). Dordrecht: Springer.
- Yarza, F., Morantes, C. F., Montes, M. L., Bellotti, N., Salduondo, J., Yapar, S., . . . Sánchez, R. M. T. (2020). Quantification of the distribution of cetylpyridinium chloride on the external and internal surfaces of montmorillonite: Relevance in antifungal activity assessment. *Materials Chemistry and Physics*, 123390. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123390

Yuan, G. D., Theng, B. K. G., Churchman, G. J., & Gates, W. P. (2013) Clays and Clay Minerals for Pollution Control. *Vol. 5. Developments in Clay Science* (pp. 587-644).

Zadaka, D., Radian, A., & Mishael, Y. G. (2010). Applying zeta potential measurements to characterize the adsorption on montmorillonite of organic cations as monomers, micelles, or polymers. [Article]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 352(1), 171-177. doi: 10.1016/j.jcis.2010.08.010

CAPITULO 3. ADSORCIÓN DE CROMO (VI)

3.1 INTRODUCCIÓN

La remoción de Cr(VI) de efluentes acuosos ha sido profusamente estudiado debido a los efectos tóxicos generados a muy bajas concentraciones, que se ve reflejado en sus bajos niveles permitidos en aguas destinadas para el consumo humano (0,1 mg/L) (EPA, 1998). Las Mt naturales, sin modificación, han sido utilizadas como adsorbentes para la remoción de metales pesados en aguas debido a su bajo costo y versatilidad en su aplicación, aunque su capacidad se ve limitada a la remoción de especies catiónicas (Otunola *et al.*, 2020). Esto se debe principalmente al efecto de las sustituciones isomórficas que presenta su estructura y que genera cargas negativas permanentes en todo el rango del pH, las cuales son compensadas en gran parte por cationes hidratados ubicados en la intercapa. El intercambio de estos cationes, por otros del medio, es definido como capacidad de intercambio catiónico (CIC), una de las propiedades que caracteriza a Mt (*ver* Capítulo 2, sección 2.2). La carga superficial negativa permanente provoca la repulsión de moléculas aniónicas, como es el caso de las especies del Cr(VI), generando baja adsorción, posible solo a través de los sitios de borde que presentan la carga variable de la Mt (Pecini *et al.*, 2013).

Debido a lo anterior, se han planteado modificaciones de la Mt de forma tal que aumente la afinidad por el Cr(VI). El intercambio de los cationes naturales de la Mt por surfactantes catiónicos ha permitido ampliar su aplicación a la remoción de

contaminantes orgánicos y aniónicos presentes en aguas (Flores *et al.*, 2020; Santiago *et al.*, 2016). La modificación con surfactantes catiónicos se produce por un mecanismo de intercambio catiónico que ocurre simultáneamente en la superficie interna y externa de la Mt, además, la interacción entre las cadenas alquílicas por fuerzas de Van der Waals (VdW) sobre la superficie externa de la Mt permite el desarrollo de carga superficial positiva de las OMt, a partir de 100% de intercambio (Yarza *et al.*, 2020), como se indicó en el Capítulo 2. El mecanismo propuesto para la adsorción de Cr(VI) en las OMt es la interacción electrostática con los grupos amonio catiónicos del surfactante presentes en la superficie externa (Qurie *et al.*, 2013; Thanos *et al.*, 2012). Por lo tanto, un aumento en la cantidad del surfactante intercambiado en la superficie externa de la OMt mejoraría la adsorción de Cr(VI). Varios estudios publicados han evidenciado la factibilidad de la remoción de Cr(VI) con OMt obtenidas con diferentes surfactantes catiónicos y porcentajes de intercambio, evidenciado en distintas condiciones y capacidades de adsorción, como se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Condiciones y capacidades de adsorción (Q_e) de Cr(VI) en diferentes OMts.

Surfactante	Intercambio (%CIC)	Q_e (mg/g)	Relación		Referencia
			sólido/líquido (g/L)	pH	
DD*	100 mmol+	23,69	20	2,5	(Kumar <i>et al.</i> , 2012)
DDTMA	50	42,09	10	2,0	(Wang <i>et al.</i> , 2016)
HDTMA	100	11,97	10	4,0	(Hu <i>et al.</i> , 2010)
HDTMA	100	41,33	10	<1,0	(Krishna <i>et al.</i> , 2001)
HDTMA	83	24,16	10	4,0	(Thanos <i>et al.</i> , 2012)
HDTMA	200	10,18	10	1,0	(Akar <i>et al.</i> , 2009)
HDTMA	N.R.	7,23	4	5,0	(Wang <i>et al.</i> , 2020)
HDTMA	200	35,8	20	3,0	(Bajda <i>et al.</i> , 2013)
Cetilpiridinio	200	37,44	1	7,0	(Atia, 2008)
Cetilpiridinio	200	18,05	10	4,5	(Brum <i>et al.</i> , 2010)
ODTMA	157	9,43	5	6,0	(Qurie <i>et al.</i> , 2013)
ODTMA	100	12,40	6	2,0	(Zhang <i>et al.</i> , 2015)

* DD, dodecil amina (amina primaria). + Los autores no reportan la CIC de la Mt. NR: No reportado.

Además, para mejorar la remoción de Cr(VI) de aguas residuales también se ha utilizado la presencia de sustancias orgánicas o de Fe^{2+} presente en minerales arcillosos

logrando reducir el Cr(VI) a Cr(III) (Lan *et al.*, 2008; Stucki, 2013; Tzou *et al.*, 2003; Vinuth *et al.*, 2015). Particularmente Tzou *et al.* (2003), observó que la luz consigue catalizar la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en condiciones ácidas y en presencia de Mt, aumentando la capacidad de adsorción/reducción de Cr(VI) hasta 2 mg/g. De igual forma, la adsorción de Cr(VI) en una zeolita sintética (MCM-41) funcionalizada con aminas presentó reducción de Cr(VI) aumentando también la capacidad de adsorción del Cr total (Cr(VI) y Cr(III)) hasta 50,8 mg/g (Fellenz *et al.*, 2017).

La elevada toxicidad del Cr(VI) (EPA, 1998) y en base a lo indicado previamente, en el presente capítulo de esta tesis doctoral se desarrolla un estudio amplio de la adsorción del Cr(VI), utilizando adsorbentes obtenidos a partir de dos distintas funcionalizaciones de una Mt de origen nacional (OMts y BMts), caracterizados en el Capítulo 2. La capacidad de adsorción de Cr(VI) determinada, fue correlacionada con las propiedades de los adsorbentes y los resultados obtenidos generaron una mayor profundización del estudio de adsorción en las OMts, debido a la mayor afinidad hacia el Cr(VI) como fue también reportado en la literatura (Tabla 3.1). Asimismo, se realizaron distintos estudios con este adsorbente para evaluar el: efecto del contenido orgánico, desorción, efecto de la luz, adsorciones consecutivas, adsorción en columnas y ensayos preliminares en efluentes reales.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar la capacidad de adsorción de Cr(VI) en Mt, diferentes organo-montmorillonitas (OMts) y bio-montmorillonitas (BMts).
- Estudiar el efecto de la variación del contenido orgánico en la adsorción de Cr(VI).
- Comprender los mecanismos de adsorción de Cr(VI) en las OMts por medio del estudio cinético.
- Estudiar los cambios del proceso de adsorción de Cr(VI) en ausencia y presencia de la luz en las OMt.
- Caracterizar los sólidos de mayor capacidad de adsorción, antes y después, de la remoción de Cr(VI).
- Estudiar adsorciones consecutivas de Cr(VI) en OMts en ausencia y presencia de luz.

- Evaluación de la desorción y capacidad de recuperación de Cr(VI) de los sólidos con mayor capacidad de adsorción en distintas condiciones.
- Realización de ensayos de adsorción y desorción en columna con la OMT de mayor capacidad de adsorción para su posible aplicación tecnológica.
- Generar conocimiento científico para la aplicación de OMTs en otro tipo de contaminantes aniónicos.

3.3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.3.1 Materiales

Los materiales utilizados para evaluar la adsorción de Cr(VI) fueron Mt, DDMt1, TDMt1, HDMt1, ODMt1, BMt 5% y BMt1% , generadas según se describió previamente (ver sección 2.4.2 y 2.4.3).

Para el estudio de la capacidad de adsorción de los adsorbentes se utilizó dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) de grado analítico (Sigma Aldrich Co). A partir de esta sal, se preparó una solución madre de 500 mg/L de Cr(VI), mediante su dilución se obtuvieron soluciones patrón de distinta concentración. Para la cuantificación, se utilizó la 1,5-difenilcarbazida (DPC) y acetona, las cuales fueron proporcionadas por Sigma Aldrich Co, y H_2SO_4 al 98% (p/p) provisto por Biopack. Para los estudios de desorción se utilizaron HCl (37%), HNO_3 (65%), KCl (99,9%), provistos por Anedra; H_2SO_4 (98%) y KOH (99%) suministrados por Biopack. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico (G.A).

3.3.2 Métodos de cuantificación

La determinación de la concentración de Cr en solución se realizó a través de los siguientes métodos:

i) 1,5-difenilcarbazida (DPC): Es un método colorimétrico y específico para la determinación de Cr(VI) en soluciones acuosas (Clescerl *et al.*, 1998). Este método se basa en la formación de un complejo color violeta (difenilcarbazona-Cr(III)), por reacción entre la DPC y el Cr(VI) en medio ácido, el cual absorbe en la región visible a $\lambda = 540$ nm.

Para la determinación cuantitativa de Cr(VI) se utilizaron estándares externos de Cr(VI) con concentraciones de 0,1 y 1,0 mg/L, obtenidos por dilución de un patrón de 100

mg/L. Los estándares se llevaron a un pH ácido (≤ 2) con la adición de 500 μL de HSO_4 0,1 M. Cada patrón preparado se aforó a 10 mL y posteriormente se adicionó 500 μL de la solución de DPC (50 mg de DPC en 10 mL de acetona). Las determinaciones de las absorbancias se realizaron en un espectrofotómetro UV/Vis (Shimadzu UV-2600), en un tiempo inferior a 10 min. Después de la adición de la solución de DPC. Cada muestra analizada se preparó de igual forma que los estándares, con la dilución correspondiente.

ii) Absorción atómica -AA (Aire/acetileno): La medición de Cr por este método no es específico de ningún tipo de Cr presente en solución, por lo que es una medida directa del Cr total (Cr_{Total}) en soluciones acuosas. Para la determinación se utilizó una curva de calibración con estándares externos entre 2 y 15 mg/L de Cr(VI), por absorción directa de la muestra, con atomización por llama a $\lambda = 357,9$ nm en el equipo Sens AA, de GBC Scientific Equipment.

3.3.3 Caracterización de los sólidos

3.3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los espectros de DRX de las muestras sin y con Cr adsorbido se obtuvieron en muestras orientadas para incrementar las intensidades de los picos de difracción y con ello aumentar la precisión en la posición de los planos de orientación preferencial (Pacula *et al.*, 2006). Para esto, cada sólido fue homogeneizado por molienda y una pequeña porción fue dispersada en agua destilada mediante agitación. Gotas de la dispersión obtenida fueron depositadas sobre un portaobjeto para obtener un preparado orientado en el plano 001. La muestra se dejó secar por 48 hs a 25 °C y humedad controlada (56%). Los difractogramas fueron realizados en un equipo Phillips PW 1710 con radiación de Cu K_{α} , operado a 30 mA y 40 kV, con un barrido entre 3-30° (2θ), con tamaño de paso 0,02° (2θ) y tiempo de conteo 1 seg/paso. El análisis por DRX fue realizado con el objetivo de detectar cambios en el espacio interlaminar (plano 001) luego de la adsorción del Cr.

3.3.3.2 Potencial ζ

Para la determinación del potencial ζ , los sólidos con mayor capacidad de adsorción fueron nuevamente dispersados en una solución de KCl 10^{-3} M y analizados en el equipo mencionado en la sección 2.4.4.2, en un rango de pH entre 3-10. La caracterización

permite determinar los cambios en la carga eléctrica superficial generada por la adsorción del Cr en la superficie externa del adsorbente.

3.3.3.3 Diámetro aparente de partícula (D_{ap})

Las medidas de D_{ap} fueron realizadas suspendiendo la muestra en KCl 10^{-3} M (1 g/L), al pH natural con un tiempo de medida de 10 min, en condiciones detalladas en la sección 2.4.4.3.

3.3.3.4 Superficie específica total (S_w) por adsorción de vapor de agua

La determinación de S_w de las muestras analizadas se midió con la metodología que se describió anteriormente (sección 2.4.4.4).

3.3.3.5 Análisis termogravimétrico (Tg/ATD)

Las muestras analizadas por Tg/ATD se prepararon con la misma metodología que se detalló anteriormente (sección 2.4.4.5).

3.3.3.6 Angulo de contacto (AC)

Para la determinación del AC de los sólidos se utilizó el método de la gota apoyada, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente (sección 2.4.4.6)

3.3.3.7 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Para el análisis por FT-IR los sólidos con Cr fueron colocados sobre el cristal de SeZn del módulo de ATR utilizando las mismas condiciones detalladas en la sección 2.4.4.7.

3.3.3.8 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión se basa en la interacción de la materia con los electrones, permitiendo observar microestructuras con una resolución de 0,42 nm debido a su pequeña longitud de onda ($2,51 \times 10^{-3}$ nm a 200 kV) (Kogure, 2013). Los haces de electrones, adecuadamente acelerados (100-400 kV) en el vacío (10^{-4} a 10^{-8} Pa), y por medio de lentes electromagnéticas, son enfocados para que colisionen con una muestra de un determinado grosor (<100 nm) o de átomos que la conforman. De esta interacción se generan tres procesos: electrones no desviados (con energía cinética igual

a los incidentes), electrones desviados elásticamente y electrones inelásticos (desviados cediendo parte de su energía a la muestra) (Guerra, 1991). Los electrones no desviados y los elásticos son lo que contribuyen a la formación de la imagen. Estos son detectados por pantallas fluorescentes o cámaras CCD (del inglés Charge Coupled Device, receptor con transferencia de carga).

La caracterización microestructural de las ODMt50, ODMt1 y ODMt2 fue llevada a cabo utilizando un microscopio MET (Philips CM-200, Eindhoven, Holanda) operado a un voltaje de aceleración de 200kV, al cual se pudo acceder mediante una colaboración de investigación del Servicio de Microscopía CITIUS, Universidad de Sevilla, España.

3.3.3.9 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Los espectros de las muestras con mayor contenido de Cr y expuestas a la luz, fueron analizados por XPS en el equipo y condiciones descritas en la sección 2.4.4.8.

3.3.3.10 Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD)

La radiación electromagnética cuando se incide sobre la superficie de un sólido puede originar dos procesos de reflexión: especular y difusa (Skoog *et al.*, 2008). En un polvo fino, conformado de pequeñas partículas, la radiación incidente presenta la reflexión especular sobre las superficies planas. Pero la presencia de distintas superficies planas orientadas al azar genera que la radiación sea reflejada en todas las direcciones (reflexión difusa) y que además logre penetrar varias capas dentro del material por medio de reflexiones aleatorias, refracciones y dispersiones. Si dentro del polvo analizado se presentan compuestos capaces de absorber la radiación, en este caso la de la región del UV-Vis (200-800 nm), la intensidad de esta se verá disminuida antes de ser reflejada fuera del material. La radiación total reflejada en todas las direcciones es colectada y sumada por una esfera integradora. Esto permite a que la ERD sea utilizada para estudiar las transiciones electrónicas de compuestos presentes en el polvo.

El modelo desarrollado por Kubelka y Munk permite expresar la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos a través de la Ecuación 3.1 (Weckhuysen *et al.*, 1993):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde, R_∞ es la relación entre las intensidades de la luz reflejada de la muestra y del estándar (BaSO_4). K es la absorción de Kubelka-Munk y S es el coeficiente de dispersión.

Los espectros de reflectancia difusa (RD) fueron medidos usando un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu UV-2600) equipado con una unidad de esfera integradora (Shimadzu, ISR 2600). Las muestras sólidas, con y sin Cr, fueron colocadas sobre una cubeta de cuarzo con una longitud de paso de 2 mm. Los espectros RD UV-Vis fueron registrados en relación con un estándar de reflectancia (BaSO_4) entre 200 y 800 nm. Los datos obtenidos de DR UV-Vis son presentados en las coordenadas de la función de Kubelka-Munk, $F(R_\infty)$ vs λ . El procesamiento de los espectros de las muestras con Cr consistió en calcular la función Kubelka-Munk (Ecuación 3.1), substrayendo el espectro de la correspondiente de la OMt (Weckhuysen *et al.*, 1993).

3.3.3.11 Espectroscopia Mössbauer

Se utilizó la espectroscopia Mössbauer para estudiar los entornos de Fe y más específicamente, si se evidencia la presencia de Fe(II) en la estructura de Mt, debido a sustituciones isomórficas, ya que puede intervenir en la reducción del Cr(VI) (Stucki, 2013; Vinuth *et al.*, 2015).

La espectroscopia Mössbauer se fundamenta en la emisión y absorción sin retroceso⁵ de radiación gamma (γ) en núcleos atómicos en sólidos, en nuestro caso de Fe. Es conocido que el núcleo de un átomo libre cuando interacciona con la radiación γ experimenta una variedad de transiciones energéticas que dependen de su entorno eléctrico y magnético (interacciones hiperfinas), por lo que cambios o variaciones de las transiciones da información del entorno químico de los núcleos analizados. Al estar inmerso el átomo en una estructura cristalina de un sólido, se encuentra relativamente fijo en el espacio, por lo tanto, las pérdidas de energía por retroceso se ven disminuidas, pudiendo producirse la absorción nuclear resonante.

⁵ El retroceso de un núcleo de un átomo libre involucra el desplazamiento del núcleo por conservación del momento lineal, tanto por la emisión y absorción de los rayos γ . Esto provoca que no haya resonancia entre los rayos emitidos y absorbidos.

Entre los parámetros hiperfinos obtenidos del análisis de un espectro Mössbauer se pueden encontrar (Murad *et al.*, 2004): el corrimiento isométrico (δ), el desdoblamiento cuadrupolar (Δ) o corrimiento cuadrupolar (ε) y el campo magnético hiperfino (H).

- i) El corrimiento isomérico (δ): Se debe a la interacción electrostática entre el núcleo y la densidad electrónica del orbital s adyacente a él, cuyos electrones logran perturbar los niveles de energía nucleares. La diferencia entre la densidad electrónica del orbital s entre la fuente y la muestra genera un corrimiento en la energía de resonancia de transición. Este efecto permite determinar para el átomo absorbente: estado de oxidación y esferas de coordinación. Para el Fe, el $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ y el $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$, el efecto de apantallamiento sobre los electrones d genera para el Fe^{2+} menor densidad electrónica de los electrones s cerca del núcleo, produciendo un corrimiento isomérico más alto que para el Fe^{3+} . Mientras que para el Fe^{3+} , se obtienen corrimientos isoméricos menores a 0,75 mm/s.
- ii) El desdoblamiento cuadrupolar (Δ): Se debe a la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente del campo eléctrico que lo rodea. Los núcleos con momento angular $I > 1/2$ (Fe) presentan una distribución de carga no esférica que genera un momento cuadrupolar nuclear. Asimismo, la asimetría del campo eléctrico produce el desdoblamiento de los niveles de las energías nucleares. Para el Fe ($I=3/2$), el estado excitado se desdobla en dos sub-estados $m_I = \pm 1/2$ y $m_I = \pm 3/2$ que en el espectro se ve registrado como dobletes. La magnitud del desdoblamiento permite concluir sobre la forma del núcleo y del entorno.
- iii) El campo magnético hiperfino (H): La interacción entre un campo magnético local o aplicado y el momento dipolar magnético del núcleo producirá un desdoblamiento magnético de los niveles nucleares en $2I+1$ sub-estados. En el Fe en estado excitado, el spin $I=3/2$ originará cuatro estados de energía nuevos y el spin $I=1/2$ dos estados de energía. Así, el espectro Mössbauer se observará dividido en 6 líneas espectrales de absorción. La presencia de interacciones cuadrupolares y magnéticas conjuntamente produce un espectro relativamente complejo. Cuando el desdoblamiento cuadrupolar es chico respecto del desdoblamiento magnético, el desdoblamiento cuadrupolar es tratado como una perturbación de primer orden a la interacción magnética y se denomina corrimiento cuadrupolar, ε .

El espectro Mössbauer de ^{57}Fe (± 12 mm/s) fue medido colocando 300 mg de la Mt en un porta muestras plástico ($d = 3$ mm) formando un espesor lo suficiente fino para disminuir la atenuación de rayos gamma y lo bastante grueso como para que permita la presencia de una cantidad suficiente de átomos resonantes. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, colocando el porta muestras con la Mt en un espectrómetro convencional de aceleración constante en geometría de transmisión, utilizando como fuente radioactiva $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ y un escalador multicanal de 512 canales. La calibración del espectrómetro fue realizada a partir del espectro de una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ de $12\ \mu\text{m}$ de espesor, medido en las mismas condiciones que la muestra a estudiar y el corrimiento isomérico es referido a este estándar. Todos los espectros fueron numéricamente analizados usando un programa comercial que considera los campos magnéticos hiperfinos y la distribución del corrimiento cuadrupolar. (Lagarec *et al.*, 1998).

3.3.4 Estudios de adsorción

3.3.4.1 Adsorción en *batch*

Se realizaron adsorciones de Cr(VI) en sistema *batch* en la Mt y en las distintas OMt y BMt sintetizadas y caracterizadas en el capítulo anterior utilizando las mismas condiciones reportados en estudios previos (Qurie *et al.*, 2013). Para esto, una solución de Cr(VI) de concentración inicial (C_0) de 50 mg/L, fue ajustada a pH 3 con la adición de HCl 0,1 M. Cada sólido fue adicionado a la solución de Cr(VI) en una relación sólido/líquido de 1 g/L. Los sólidos se mantuvieron en agitación continua por 24 hs en un agitador rotatorio dentro de una cámara climática oscura (Forma scientific, model #11) a temperatura de 25 °C. Transcurrido el tiempo de contacto, los sólidos fueron separados del sobrenadante por centrifugación a 15000 r.p.m. durante 15 min.

La concentración de Cr(VI) en equilibrio (C_e) en el sobrenadante fue determinada por los métodos antes mencionados (*ver* sección 3.3.2). La capacidad de adsorción de cada adsorbente Q_e (mg/g) fue calculada por la siguiente expresión (Ecuación 3.2):

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{M} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

siendo, C_0 y C_e la concentración de Cr(VI) inicial y final (mg/L), respectivamente; V el volumen de solución (L) y M la masa del adsorbente utilizada (g).

La concentración de Cr(III) en solución fue determinada por diferencia entre las concentraciones de Cr_{Total} y Cr(VI). La diferencia significativa entre el valor de Cr(VI) y Cr_{Total} indica la reducción del Cr(VI) a Cr(III), último presente en solución.

3.3.4.2 Cinética de adsorción

Las velocidades a las que las moléculas de un adsorbato se transfieren desde el *bulk* de una solución a la superficie de un adsorbente y son acumuladas allí, determinan la cinética de adsorción y, por lo tanto, la eficiencia de dicho proceso. Los factores que afectan la velocidad del proceso de adsorción son estudiados por medio de sus cinéticas. Estos factores pueden ser propios del adsorbato o adsorbente, o experimentales, como la temperatura y el pH (Tan *et al.*, 2017). Del estudio cinético se puede obtener información de los posibles mecanismos de adsorción y de los diferentes estados de transición hasta la formación del complejo final adsorbato-adsorbente, que a través de los modelos matemáticos permiten describir las interacciones de dicho complejo (Gupta *et al.*, 2011).

Para un proceso de adsorción y en adsorbentes porosos, el proceso de transporte del adsorbato se ha asociado a cuatro pasos o etapas (Weber, 1984), ilustradas en la Figura 3.1 y explicadas a continuación:

- a) La primera etapa es el transporte del adsorbato desde el seno de la solución hacia la superficie externa del adsorbente, conocida como transporte de masa y que puede ocurrir rápida o instantáneamente cuando el sólido es colocado en la solución.
- b) La segunda etapa, difusión externa o de película líquida, sucede cuando el adsorbato es transportado o difunde a través de una capa o película límite, ubicada alrededor del sólido, hasta la superficie del adsorbente. Esta es una etapa lenta donde la fuerza conductora es la diferencia entre las concentraciones del líquido (Etapa 1) y el de la superficie externa del adsorbente.
- c) La tercera etapa, difusión interna, es una etapa lenta que involucra la difusión del adsorbato desde la superficie externa del adsorbente hacia los poros del adsorbente, o a lo largo de las superficies de los poros o ambas.
- d) La última etapa, es la adsorción del adsorbato a los sitios activos del adsorbente, la cual ocurre rápidamente.

La velocidad general del proceso de adsorción será controlada por las etapas lentas, difusión externa e interna (intrapartícula), por lo que la primera y cuarta etapa son típicamente rápidas y no son tenidas en cuenta (Tan *et al.*, 2017).

En base a lo anterior, para deducir los posibles mecanismos y la velocidad del proceso de adsorción se realizó un estudio cinético de Cr(VI), primero en la muestra ODMt1 que presentó mayor capacidad de adsorción, y posteriormente en la muestra ODMt2, utilizada en el análisis del efecto del contenido del compuesto orgánico. Se utilizaron las condiciones: relación sólido/líquido de 1g/L y pH 3.

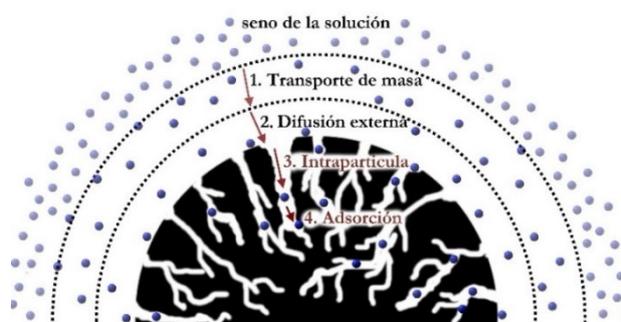


Figura 3.1. Etapas del proceso de transporte de un adsorbato durante la adsorción sobre la superficie y a través de los poros de un sólido.

Este estudio se realizó en sistema *batch*, colocando en contacto cada sólido con una solución de Cr(VI) de C_0 de 30 mg/L, previamente acondicionada a pH 3, y separando alícuotas del sobrenadante a distintos intervalos de tiempo (t) (entre 0,5 min. y 24 hs). La concentración de Cr(VI) y Cr_{Total} en la solución de cada sobrenadante fue determinada por los métodos mencionados en la sección 3.3.2. La cantidad adsorbida a cada t (Q_t) fue calculada con la Ecuación 3.2 y graficadas en función de t . Los datos experimentales obtenidos fueron ajustados a tres modelos cinéticos empíricos (pseudo primer orden - PPO, pseudo segundo orden - PSO y Elovich) y a un modelo difusional (difusión intrapartícula -DIP), descritos a continuación. El ajuste de los datos a los modelos permite sugerir posibles mecanismos o la etapa limitante en la velocidad del proceso de adsorción (Guo *et al.*, 2019; Gupta *et al.*, 2011; Lagergren, 1898).

3.3.4.2.1 Modelo de pseudo primer orden (PPO)

Lagergren (1898) planteó una primera ecuación, que describe la velocidad de adsorción de solutos en un líquido y está basada en la capacidad de adsorción del sólido,

conocida como el modelo de pseudo primer orden (PPO). La ecuación diferencial de PPO tiene la siguiente forma:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Ecuación 3.3}$$

donde, k_1 es la constante de velocidad de adsorción de PPO (1/min), q_e y q_t son las capacidades de adsorción por unidad de masas (mg/g) del soluto en el equilibrio y a un tiempo t (min), respectivamente. Integrando la Ecuación 3.3 con condiciones de contorno: $t = 0, Q_t = 0$ y $t = t, Q_t = Q_t$ se obtiene la forma no lineal (Ecuación 3.4), y su forma lineal está indicada en la Ecuación 3.5.

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Ecuación 3.4}$$

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad \text{Ecuación 3.5}$$

La k_1 es la pendiente de la Ecuación 3.5, que puede ser obtenida a partir de graficar $\ln(q_e - q_t)$ vs t . Para analizar el modelo PPO es necesario conocer el valor de q_e , lo cual se obtiene al realizar una extrapolación de los datos experimentales a $t = \infty$, en este caso se tomó el valor de adsorción a $t = 24$ hs. El ajuste del modelo PPO a los procesos de adsorción son mejores para tiempos cortos de interacción (20 a 30 min), lo cual puede ser validado fácilmente comparando la intersección con la ordenada de la Ecuación 3.5, y a partir de la representación de Q_e calculado con el Q_e experimental. Los procesos cinéticos ajustados a este modelo significan interacciones reversibles con un equilibrio que se establece entre las fases líquida y sólida (Gupta *et al.*, 2011).

3.3.4.2.2 Modelo de pseudo segundo orden (PSO)

El modelo de PSO, propuesto inicialmente por Blanchard *et al.* (1984), implica una ecuación de velocidad de segundo orden con respecto a los sitios disponibles en la superficie, por lo que está basado en la capacidad de adsorción del sólido. La Ecuación 3.6 describe el modelo:

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Ecuación 3.6}$$

donde la k_2 es la constante de velocidad de PSO (g/mg.min). Considerando las condiciones de contorno: $Q_t=0$ para $t=0$, y $Q_t = Q_e$ para $t = t$, la integración de la Ecuación 3.6 se obtiene la expresión no lineal (Ecuación 3.7) y lineal (Ecuación 3.8), respectivamente.

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{Q_e}\right)t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad \text{Ecuación 3.8}$$

El ajuste al modelo de PSO, después de graficar de t/Q_t vs t , es una línea recta con pendiente $1/Q_e$ e intercepción en $1/(k_2 Q_e^2)$. La velocidad inicial de adsorción (h) se define cuando $Q_t(t \rightarrow 0)$ y es calculada con la Ecuación 3.9, obtenida por la intersección con la ordenada de la Ecuación 3.8 (Ho *et al.*, 1998).

$$h = k_2 Q_e^2 \quad \text{Ecuación 3.9}$$

La ecuación de PSO ha sido interpretada como un tipo de cinética de Langmuir (Tan *et al.*, 2017), donde se asume que la concentración del adsorbente es constante en el tiempo y que el número de sitios de adsorción depende de la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio. Además, el paso de limitante de la velocidad es más probable que implique interacciones químicas que conducen a la unión de los iones a la superficie mediante un enlace tan fuerte como el enlace covalente (quimisorción) (Gupta *et al.*, 2011).

3.3.4.2.3 Elovich

La ecuación de Elovich es un modelo empírico propuesto inicialmente por Roginsky *et al.* (1934), ampliamente utilizada para procesos de quimisorción. Esta ecuación asume que la superficie del sólido es energéticamente heterogénea y que ni la desorción, ni las interacciones entre las especies adsorbidas logran afectar sustancialmente la cinética de la adsorción con una cobertura superficial baja (Gupta *et al.*, 2011). La ecuación de Elovich se puede describir como:

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta Q_t)} \quad \text{Ecuación 3.10}$$

donde, α representan la velocidad inicial de adsorción ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}^2$) debido a que $dQ_t/dt \rightarrow \alpha$ cuando $Q_t \rightarrow 0$; y β es el coeficiente de desorción ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}$) relacionado al grado de cobertura de la superficie y a la energía de activación para la quimisorción. Asumiendo que $\alpha\beta t \gg 1$, e integrando $Q_t = 0$ cuando $t = 0$, y que $Q_t = Q_t$ a $t = t$, se llega a la Ecuación 3.11, que es la ecuación linealizada de Elovich.

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \text{Ecuación 3.11}$$

Un gráfico de Q_t vs. $\ln t$ debería dar una relación lineal con una pendiente de $1/\beta$ y un intercepto de $(1/\beta)\ln(\alpha\beta)$. Como la ecuación de Elovich omite la velocidad del proceso de desorción, predice un Q_t infinito a $t \rightarrow \infty$ o a tiempos largos de adsorción, lo cual que es físicamente imposible. Por eso, la ecuación de Elovich es aplicada a tiempos muy alejados del equilibrio donde la desorción no ocurre debido a la baja cobertura de la superficie (Tan *et al.*, 2017).

3.3.4.2.4 Difusión intrapartícula (DIP)

En adsorbentes porosos, los iones o moléculas pueden difundir a través de los poros del material, por lo que este proceso puede llegar a controlar la velocidad de adsorción. Weber *et al.* (1963) desarrollaron la Ecuación 3.12 para el modelo de DIP la cual permite obtener el coeficiente de velocidad de difusión (k_p).

$$Q_t = k_p \sqrt{t} + C \quad \text{Ecuación 3.12}$$

donde, k_p ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}^{1/2}$) es la constante de velocidad del modelo de DIP y C (mg/g) es una constante asociada con el espesor de la capa o película límite hidrodinámica (película líquida que recubre la superficie del sólido). Un valor alto de C obedece a un mayor efecto limitante de la capa límite (Wu *et al.*, 2009).

El modelo de DIP es útil para identificar las vías de reacción y mecanismos de adsorción y predecir el paso limitante de la velocidad. Si el gráfico de Q_t vs $t^{1/2}$ es lineal y pasa a través del origen, el proceso de adsorción es gobernado completamente por la

difusión intrapartícula. Sin embargo, si el gráfico del proceso da múltiples regiones, el proceso de adsorción es controlado por un mecanismo en multipasos (Wu *et al.*, 2009).

La bondad del ajuste de los datos experimentales a los distintos modelos cinéticos fue evaluado a través de la raíz del error cuadrático medio (RECM - Ecuación 3.13) y del coeficiente de determinación R^2 (Ecuación 3.14).

$$\text{RECM} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (Q_i^{\text{exp}} - Q_i^{\text{calc}})^2} \quad \text{Ecuación 3.13}$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (Q_i^{\text{exp}} - Q_i^{\text{calc}})^2}{\sum (Q_i^{\text{exp}} - Q_i^{\text{medio}})^2} \quad \text{Ecuación 3.14}$$

donde, Q_i^{exp} y Q_i^{calc} son los valores de capacidad de adsorción a un tiempo t experimental y el calculado. Un valor de RECM próximo a cero y de R^2 cercano a 1 son indicativos de un buen ajuste al modelo.

3.3.4.3 Isotermas de adsorción

A través de las isotermas de adsorción en el equilibrio se pueden relacionar los sitios de adsorción que presenta un adsorbente como homogéneo o heterogéneo, y tipo de recubrimiento en la superficie del sólido. En esta tesis, los datos experimentales se ajustaron a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Sips para evaluar los parámetros de adsorción. Los datos experimentales fueron graficados como Q_e vs C_e . La bondad de ajuste de los datos a los modelos de adsorción fue realizada por el RECM (Ecuación 3.13) y el R^2 (Ecuación 3.16).

Para el estudio de adsorción de Cr(VI) se realizaron isotermas en sistema *batch* a diferentes concentraciones iniciales de Cr(VI) dentro del rango entre 2 y 100 mg/L ajustando el pH inicial de cada solución (3 o 5) y con dos relaciones sólido/líquido (1 y 5 g/L) para cada adsorbente estudiado. Las suspensiones se mantuvieron en agitación por el tiempo determinado en las cinéticas de adsorción. Después de alcanzar el equilibrio, fue separada la fase sólida de la líquida por centrifugación a 15000 r.p.m. durante 10 min. La concentración de Cr(VI) y el Cr_{Total} en el sobrenadante fueron determinados por el método de DPC y por AA, respectivamente (3.3.2)

Los sólidos obtenidos se denominaron Mt-Cr, ODMt1-Cr y ODMt2-Cr, que fueron posteriormente caracterizados por DRX (3.3.3.1), potencial ζ (3.3.3.2) y Tg/ATD (3.3.3.5).

3.3.4.3.1 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir se ha usado habitualmente para describir la adsorción de un soluto a partir de una solución líquida, presumiendo una adsorción en monocapa y en una superficie con un número finito de sitios idénticos, siendo estos energéticamente equivalentes y sin interacción entre moléculas adsorbidas. La expresión no lineal del modelo de isoterma de Langmuir viene dada por la Ecuación 3.15 (Armagan *et al.*, 2013; Foo *et al.*, 2010):

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Ecuación 3.15}$$

donde, Q_m es la capacidad máxima de adsorción (mg/g) y K_L es la constante de adsorción de Langmuir (L/mg) que está relacionada con la energía de adsorción y C_0 es la concentración inicial más baja de Cr. El parámetro R_L (Ecuación 3.16) es el factor de separación adimensional que indica la forma de la isoterma de Langmuir y la factibilidad de la adsorción.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad \text{Ecuación 3.16}$$

Valores de $R_L < 1$ indican una adsorción favorable, mientras que valores de $R_L > 1$, evidencia que el proceso es desfavorable.

3.3.4.3.2 Modelo de Freundlich

El modelo empírico de Freundlich ha sido utilizado para describir la adsorción de sistemas no ideales y reversibles, sin estar restringido a la formación de monocapa. Este modelo describe la adsorción en multicapas en una superficie heterogénea que presenta una distribución no uniforme del calor de adsorción y de afinidad (Foo *et al.*, 2010). En contraste al modelo de Langmuir, la isoterma de Freundlich no puede describir ni el rango de linealidad a concentraciones muy bajas, ni el efecto de saturación a concentraciones muy altas, por lo que este modelo no describe el comportamiento de

saturación de un adsorbente (Tran *et al.*, 2017). Aunque, en el rango medio de concentración es a menudo bien descrito por el modelo.

La expresión del modelo de isoterma de Freundlich utilizado para ajustar las isothermas experimentales se muestra a continuación (Ecuación 3.17) (Armagan *et al.*, 2013; Foo *et al.*, 2010):

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{(1/n)} \quad \text{Ecuación 3.17}$$

donde, K_F es la constante de adsorción de Freundlich ($\text{mg/g}/(\text{mg/L})^n$) relacionada con la fuerza de adsorción, y $(1/n)$ indica la magnitud de la fuerza impulsora de la adsorción o la heterogeneidad del sistema. Un valor entre 0 y 1 es asociado con un proceso de quimisorción, siendo más heterogéneo cuando el valor es más cercano a 0. Cuando el valor es más alto que 1, es indicativo de una adsorción cooperativa (Foo *et al.*, 2010)

3.3.4.3.3 Modelo de Sips

El modelo de Sips es un modelo combinado de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich utilizado para describir sistemas de adsorción heterogéneos, sin la limitación que presenta el modelo de la isoterma Freundlich para estimar una Q_m (Foo *et al.*, 2010). Este modelo predice que a bajas concentraciones de adsorbato el comportamiento sigue el modelo de Freundlich, mientras que a altas concentraciones se logra una capacidad de adsorción en monocapa, característica del modelo de Langmuir. La expresión del modelo de isothermas de Sips se indica a continuación (Ecuación 3.18) (Foo *et al.*, 2010; Jeppu *et al.*, 2012):

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot (K_a \cdot C_e)^n}{1 + (K_a \cdot C_e)^n} \quad \text{Ecuación 3.18}$$

donde, Q_m es la capacidad máxima de adsorción (mg/g), K_a es la constante de afinidad de adsorción (L/mg) y n es el parámetro de Freundlich que tiene en cuenta la heterogeneidad del sistema. La isoterma de Sips se reduce a la forma de Langmuir cuando $n = 1$ y se considera como una superficie homogénea. Mientras mayor sea la diferencia de este valor, mayor será la heterogeneidad de la superficie.

3.3.4.4 Efecto del contenido orgánico

Para observar el efecto del contenido orgánico (surfactante) en la adsorción de Cr(VI) se sintetizaron OMTs, con contenido de ODMTA de: 25, 50, 75 y 200% respecto de la CIC de la Mt, según el procedimiento descrito en la sección 2.4.2. Los sólidos fueron etiquetados como ODMt0,25; ODMt0,5; ODMt0,75 y ODMt2, donde los números indican el porcentaje inicial de intercambio realizado. Los adsorbentes fueron caracterizados por las técnicas mencionadas en la sección 3.3.3.

Se realizaron adsorciones de Cr(VI) en las condiciones indicadas en la sección 3.3.4.1. Las isothermas de adsorción fueron realizadas en todos los adsorbentes, sumando a la obtenida para la ODMt1 en las condiciones descritas en 3.3.4.3. Se realizaron los ajustes correspondientes a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Sips con la Ecuación 3.15, Ecuación 3.17 y Ecuación 3.18, respectivamente.

3.3.4.5 Estudios de desorción

3.3.4.5.1 – con diferente medio de desorción

Se estudió la desorción del Cr(VI) en sistema *batch* de ODMt1-Cr y ODMt2-Cr en oscuridad, utilizando diferentes medios de desorción: ácidos, neutro y alcalino. Se utilizaron soluciones de 0,1 M de HCl, H₂SO₄, HNO₃, KCl y KOH.

Las adsorciones se realizaron en *batch*, con concentración inicial (C₀) de Cr (VI) de 50 mg/L a pH 3 y relación 1 g/L, condiciones en las que se obtuvieron la máxima capacidad de adsorción de los adsorbentes. Para ello, 20 mg de ODMt1 y ODMt2 se colocaron en contacto con 20 mL de una solución de 50 mg/L de Cr(VI) por 24 hs. Luego las suspensiones se centrifugaron, retirando todo el sobrenadante. La desorción se realizó con 5 mL de solución de cada medio de desorción (ácidos, neutro y alcalino), con agitación continua durante 24 hs. Después del tiempo de contacto, se centrifugaron las suspensiones, y se determinó en los sobrenadantes el Cr(VI) y Cr_{Total} por los métodos mencionados (*ver* sección 3.3.2.). El porcentaje de desorción fue calculado con la Ecuación 3.19.

$$\text{Desorción (\%)} = \frac{C_D \cdot V_e}{Q \cdot R} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.19}$$

donde, la C_D es la concentración de Cr(VI) desorbida (mg/L), V_e es la relación entre los volúmenes de desorción y adsorción (adimensional), Q la capacidad de adsorción (mg/g) y R la relación sólido/líquido (g/L).

3.3.4.5.2 – a distinta fuerza iónica

Se estudió la influencia de la fuerza iónica en la desorción en sistema *batch* de Cr(VI) de ODMt1-Cr y ODMt2-Cr, utilizando tres diferentes concentraciones de KCl.

Las adsorciones y desorciones se realizaron en *batch*, en iguales condiciones a las utilizadas para el estudio con diferente medio de desorción (C_0 de Cr (VI) de 50 mg/L a pH 3 y relación 1 g/L). El volumen de desorción fue 5 mL de solución de KCl a diferente concentración (1,0; 0,1 o 0,01 M). Después del tiempo de contacto, se centrifugaron las suspensiones, y se determinó en los sobrenadantes el Cr(VI) y Cr_{Total} por los métodos mencionados (*ver* sección 3.3.2.). El porcentaje de desorción fue calculado con la Ecuación 3.19.

3.3.5 Efecto de la luz en sistema *batch* y adsorciones consecutivas de Cr(VI)

Para estudiar el efecto de la luz en el proceso de adsorción, simulando las condiciones ambientales, se realizaron isotermas de adsorción de Cr(VI) en ODMt1 y ODMt2, en iguales condiciones de las isotermas realizadas en oscuridad (sección 3.3.4.3), exponiendo los tubos de propileno con el sistema en estudio a la luz natural del laboratorio. Los resultados de las adsorciones se ajustaron a los modelos de las isotermas (Langmuir, Freundlich y Sips). Mientras que las cinéticas de adsorción fueron realizadas a la luz como las realizadas previamente en oscuridad (sección 3.3.4.2), las cuales no fueron ajustadas a los modelos debido a cambios de pH encontrados.

Las experiencias de las adsorciones consecutivas fueron realizadas en las muestras que evidenciaron mayor afinidad de Cr(VI) y mayor Q_s , (ODMt1 y ODMt2). Este estudio fue realizado con el objetivo de evaluar la saturación del adsorbente en ciclos continuos de adsorción en condiciones de máxima de adsorción y baja C_0 de Cr(VI), de manera de proyectar los resultados a las condiciones de concentraciones encontradas en aguas contaminadas (Topalián *et al.*, 1999).

El primer ciclo de adsorción consistió en colocar en contacto 20 mg de cada OMT en tubos de propileno (sistema *batch*) con 20 mL de una solución de 10 mg/L de Cr(VI) a pH 3. Los tubos fueron puestos en una cámara climática oscura a 25 °C y agitados

continuamente por 24 hs. Transcurrido el tiempo de contacto, los sólidos fueron separados del sobrenadante mediante centrifugación a 15000 r.p.m y el sobrenadante fue retirado en su totalidad del tubo. Al sólido obtenido en el primer ciclo, se le realizó un segundo ciclo de adsorción mediante la adición de 10 mL de la solución de Cr(VI). Estos ciclos se repitieron 10 veces.

Este mismo procedimiento fue realizado también con exposición a la luz.

La concentración de Cr(VI) y Cr_{Total} en el equilibrio en cada ciclo fue medido mediante los métodos descritos en la sección 3.3.2 y la Q_e calculada con la Ecuación 3.2.

3.3.6 Adsorción de Cr(VI) en columnas de filtración: Estudio preliminar

Los estudios en columnas de filtración fueron realizado con la muestra ODMt2, adsorbente que presentó la mayor capacidad de adsorción de Cr(VI), tanto en condiciones de oscuridad como de luz. Al igual que en las adsorciones consecutivas, se preparó para este estudio 250 mL de una solución de Cr(VI) de 10 mg/L a pH 3. La columna utilizada fue una jeringa plástica, de 6 mL y de 1 cm de ancho. La cual se acondicionó de la siguiente forma (Figura 3.2):

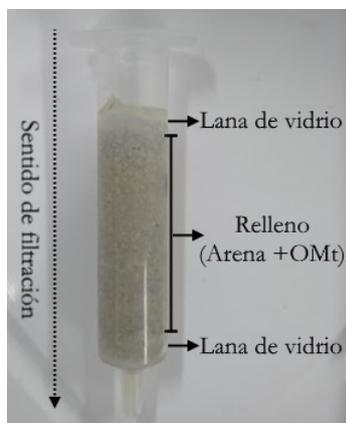


Figura 3.2. Diseño y composición de la columna de filtración.

i) Se colocó aproximadamente 100 mg de lana de vidrio en la parte inferior la columna, para evitar la pérdida del relleno; ii) Se agregó lentamente una mezcla de arena (Cicarelli, tamaño de partícula 0,106-0,850 mm) y de OMT al 1%, previamente mezcladas manualmente (la masa de la mezcla fue de 8 g y la longitud del lecho fue de aproximadamente 4 cm); iii) Se colocaron otros 100 mg de lana de vidrio en la parte

superior de la columna para evitar la dispersión del relleno por la caída de la gota de la solución de Cr(VI).

La columna fue acondicionada previamente con agua desionizada a un flujo bajo con una bomba peristáltica, en sentido inverso al de filtración (Figura 3.3). El volumen de poro (V_p) fue determinado por diferencia entre el peso de la columna seca y húmeda. El valor de peso de la columna fue el obtenido inmediatamente después de retirar el exceso de agua después del acondicionamiento (2,26 mL).

Después del acondicionamiento de la columna, se comenzó el pasaje del Cr(VI) mediante el goteo de la solución, utilizando una C_0 de 10 mg/L acondicionada previamente a pH 3, con un flujo constante de 1,14 mL (máximo flujo permitido por la columna), como se muestra en la Figura 3.3. Se recolectaron alícuotas, después del pasaje de un volumen equivalente al V_p , a distintos tiempos, equivalentes a diferentes volúmenes de la solución de Cr(VI) filtrada para determinar la remoción de Cr(VI).



Figura 3.3. Disposición del sistema de filtración por columna.

La concentración de Cr(VI) en las distintas alícuotas obtenidas fue determinado a través del método respectivo (*ver* sección 3.3.2), y el porcentaje de remoción fue calculado a través de la Ecuación 3.20

$$\text{Remoción (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.20}$$

La desorción del Cr(VI) retenido en la columna de filtración fue realizado con una solución de KCl 0,1 M reemplazando la solución de Cr(VI), con igual disposición de los elementos del sistema mostrado en la Figura 3.3. La concentración de Cr(VI) fue determinada por el método colorimétrico (*ver* sección 3.3.2) y el porcentaje de desorción por volumen filtrado fue calculado por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Desorción (\%)} = \frac{\sum^V C_{Des} \cdot V}{Cr_{Ads}} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.21}$$

donde, C_{Des} es la concentración de Cr(VI) desorbida (mg/L), V es el volumen filtrado de la solución de KCl (L) y Cr_{Ads} es la cantidad de Cr(VI) adsorbido en la columna (mg).

Un segundo ciclo de adsorción/desorción en la columna de filtración se realizó con las mismas concentraciones de las soluciones de Cr(VI) y de KCl, respectivamente.

3.3.7 Ensayo de remoción de un efluente real

El ensayo de la remoción de Cr(VI) en un efluente real fue realizado con el objetivo de estudiar la aplicación tecnológica de las OMTs en adsorciones en *batch* y en condiciones de luz con el fin de obtener la mayor capacidad de adsorción de los adsorbentes.

El efluente fue provisto por la empresa Laring S.A., provino del agua de lavado de piezas cromadas mediante cromado electrolítico decorativo. Los parámetros físicos fueron determinados mediante equipo multiparamétrico Hach (hq40d). Los métodos de caracterización de los compuestos químicos presentes en el efluente fueron los indicados en los protocolos del laboratorio Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (Lab. 3iA), teniendo como base el Standard Methods. Los ensayos realizados fueron los siguientes:

- i) Parámetros físicos: Se midió pH, conductividad, potencial redox, salinidad y oxígeno disuelto.
- ii) Metales: Se cuantificó la concentración de Cr_{Total} , cinc (Zn), hierro (Fe), níquel (Ni) y cobre (Cu) mediante absorción atómica por métodos de calibración

externa. Cr(VI) fue medido mediante el método colorimétrico descrito en la sección 3.3.2.

- iii) Cloruros (Cl): Se determinó por titulación con AgNO_3 estándar en medio neutro o ligeramente alcalino, usando K_2CrO_4 como indicador del punto final. El $\text{AgCl}_{(s)}$ es precipitado cuantitativamente antes de que sea formado el $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$, de color rojo, sal que es más soluble.
- iv) Sulfatos: Se determinó por precipitación con BaCl_2 en medio acético. La concentración de SO_4^{2-} se obtiene por medio de una curva de calibrado de estándares de suspensiones BaSO_4^{2-} determinado por UV-visible a $\lambda = 420$ nm.
- v) Nitratos: Se determinaron por absorción en UV a $\lambda = 220$ nm a través de curva de calibración determinada con estándares de KNO_3 . Debido a que la materia orgánica también absorbe a esa longitud de onda (220 nm), fue necesario realizar una corrección de la absorbancia originada por la materia orgánica midiendo a $\lambda = 275$ nm, donde los nitratos no absorben.
- vi) DQO: La demanda química de oxígeno es equivalente a la materia orgánica presente, que es aquella susceptible a ser oxidada por un oxidante químico fuerte ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{exceso})/\text{H}_2\text{SO}_4(\text{conc})$) a temperatura de 150 °C por 2 hs. El $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ remanente fue determinado espectrofotométricamente a $\lambda = 600$ nm.

Los ensayos de adsorción de Cr(VI) presente en los efluentes reales fue realizado en sistema *batch* con las muestras ODMt1 y ODMt2 a pH 4,7 (pH inicial del efluente) y a pH 3, con una relación solido/líquido de 1 g/L y en presencia de luz, con el fin de obtener la máxima remoción de Cr(VI).

La concentración de Cr(VI) y Cr_{Total} después del tratamiento fue medido mediante los métodos descritos en la sección 3.3.2 y el porcentaje de remoción de Cr(VI) fue evaluada por la Ecuación 3.20.

3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.4.1 Estudios de adsorción

En la Figura 3.4 se observan los resultados de adsorción de la Mt y OMts obtenidas por intercambio al 100 % de la CIC de Mt, con aminas cuaternarias de diferente cadena alquílica, como también de las BMts con distinta relación de Mt (5 y 1 %).

De forma general, todas las muestras no presentaron diferencias significativas entre los valores de Cr(VI) y Cr_{Total} indicando que no hay reducción del Cr(VI) en las condiciones estudiadas. Las OMts, a excepción de la DDMt1, fueron las muestras en las que se observó mayor Q_e de Cr(VI) respecto a la Mt y BMts ($\sim 1,0$ mg/g). El aumento de la Q_e de Cr(VI) para las OMts sigue el orden TDMt1 < HDMt1 < ODMt1 con valores de $2,6 \pm 0,4$; $7,4 \pm 0,4$ y $10,2 \pm 0,4$ mg/g, respectivamente. El orden encontrado para los valores de Q_e está directamente relacionado con la disminución del valor de potencial ζ negativo, respecto de la Mt, que a su vez está relacionado directamente con el contenido de surfactante presente en la superficie externa (%CIC_w), como fue discutido en el capítulo anterior (sección 2.5.4, *ver* Figura 2.16).

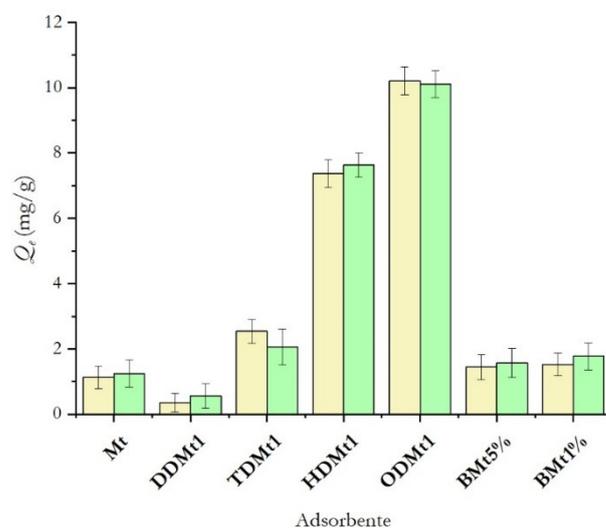


Figura 3.4. Adsorción de Cr(VI) en adsorbentes indicados a pH 3 y relación sólido/líquido de 1 g/L, con un tiempo de contacto de 24 hs. Barras beige y verdes indican Cr(VI) y Cr_{Total}, respectivamente.

El Cr(VI) en soluciones acuosas forma distintas especies aniónicas estables a diferentes pHs, siendo la especie HCrO_4^- predominante a $\text{pH} < 6$ y a concentraciones menores de 500 mg/L (Li *et al.*, 2014; Thanos *et al.*, 2012). La adsorción de moléculas aniónicas en las OMts, como es el caso del Cr(VI), es posible a través de interacciones electrostáticas con los sitios de carga eléctrica positiva superficiales mayoritariamente originados por la presencia de los surfactantes y minoritariamente por la presencia en los bordes de la Mt, de especies silanoles (Si-OH_2^+) y aluminoles (Al-OH_2^+) positivos hasta $\text{pH} \sim 5,3$ (punto isoeléctrico de borde, Pecini *et al.* (2013)). Como la eficiencia de

intercambio de los surfactantes en la Mt depende de su longitud de la cadena alquílica y de la CMC de los mismos (Jaworski *et al.*, 2019), las muestras HDMt1 y ODMt1 permitieron un mayor intercambio real (*ver* sección 2.5.4, capítulo 2), posibilitando la presencia de estructuras del tipo micelar, admicelas o bicapa en la superficie externa (Atkin *et al.*, 2003; Zadaka *et al.*, 2010). Estas estructuras se forman por medio de interacciones hidrofóbicas y de VdW entre las cadenas alquílicas, con los grupos amonio orientados hacia el seno de la solución. Estos grupos amonio (con carga positiva) son los sitios que permiten la adsorción de contaminantes aniónicos (Thanos *et al.*, 2016). El esquema ilustrativo (Figura 3.5) permite identificar los sitios involucrados en la adsorción Cr(VI) en la superficie externa de las OMts, por medio de la formación admicelas o bicapas de los surfactantes. Este esquema ilustra como para las OMts obtenidas con surfactantes de cadena alquílica corta, la presencia de menor cantidad de surfactante en la superficie externa y por lo tanto de admicelas (consecuentemente menor carga eléctrica superficial positiva) que las OMts de cadena larga, genera valores de Q_e menores.

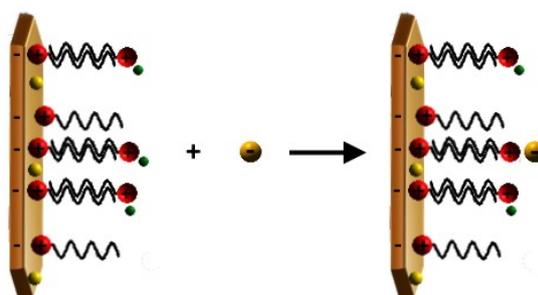


Figura 3.5. Esquema general de la adsorción de contaminantes aniónicos (●) sobre OMts. Estructura en admicela o bicapa de surfactantes catiónicos (~~~~~●) sobre la superficie externa negativa de la Mt. Símbolos (●) y (●) indican iones Na^+ y Br^- , respectivamente.

Particularmente, las muestras Mt, DDMt1, BMt5% y BMt1%, presentaron baja Q_e de Cr(VI) (~ 1 mg/g), y debido a que presentan valores de potencial ζ negativo a pH 3 (-30 mV para Mt y ~ -20 mV para DDMt1, BMt5% y BMt1%), la adsorción de la especie aniónica del Cr(VI) no puede ser explicado por atracciones electroestáticas. Entonces, la adsorción de Cr(VI) solo puede asignarse a los sitios de borde (Si-OH_2^+ y Al-OH_2^+),

protonados a pH 3 ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc, borde}}$) (Pecini *et al.*, 2013), sitios que representan solo el 3% de la superficie total (Nelson *et al.*, 1943).

La modificación de Mt con la biomasa (BMt), a diferente relación de Mt, no generó un aumento significativo de la capacidad de adsorción de Cr(VI) respecto de la Mt. Las caracterizaciones de BM5% y BMt1%, en el capítulo anterior, evidenciaron que la biomasa no tiene la capacidad de ingresar al espaciado interlaminar de la Mt por lo que su crecimiento se produce en la superficie externa de esta. El hecho que la modificación con biomasa no aumenta la Q_e significativamente entre las dos muestras evaluadas, siendo importante notar que la relación de Mt es menor en la BMt1%, podría indicar que los sitios de adsorción de la biomasa serían los que interaccionaran con el Cr(VI) (Olivelli *et al.*, 2013).

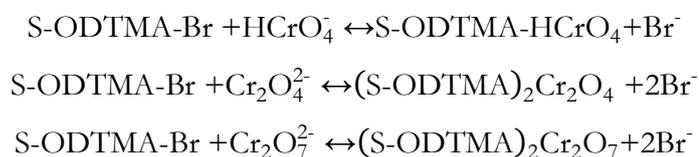
Entre los adsorbentes estudiados, la ODMt1 fue la muestra que presentó mayor Q_e de Cr(VI) ($10,2 \pm 0,4$ mg/g), siendo seleccionada para realizar los estudios de adsorción (isotermas) y cinético que se muestran a continuación.

3.4.2 Isotermas de adsorción

La Figura 3.6 muestra las isotermas de adsorción en oscuridad de Cr(VI) para Mt y ODMt1 con relación sólido/líquido de 1 y 5 g/L y a dos pH: pH 3 (Figura 3.6a) y pH 5 (Figura 3.6b). En dichas figuras se indican los ajustes de los valores experimentales a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips, mientras que en la Tabla 3.2 se resumen los parámetros obtenidos de los ajustes obtenidos con los datos experimentales.

En la Figura 3.6 se puede notar que la Mt presenta baja Q_e de Cr(VI) indistintamente de la relación sólido/líquido y pH estudiados. Como fue indicado previamente, la baja de adsorción es debida a la repulsión entre la carga eléctrica superficial negativa y las especies aniónicas del Cr(VI). Al contrario de lo que ocurre con la Mt, la ODMt1 muestra mayor afinidad por el Cr(VI) en las condiciones estudiadas. Para cualquier relación sólido/líquido, el aumento de pH de 3 a 5 genera una disminución de Q_e de ~ 10 a 7 mg/g. La mayor adsorción de Cr(VI) a pH 3 a las dos relaciones sólido/líquido evaluadas, puede asignarse a la presencia de la forma monovalente del cromo (HCrO_4^-) que predomina cuando la concentración es baja (< 500 mg/L) (Thanos *et al.*, 2012) ocupando solo un sitio en la superficie del adsorbente. Cuando el pH aumenta, la existencia en equilibrio de otras especies de Cr(VI) (CrO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) en solución (Qurie *et al.*, 2013; Santhana Krishna Kumar *et al.*, 2012; Thanos *et al.*, 2012), al ser especies

divalentes, pueden ocupar dos sitios de adsorción en el sólido generando una caída de la eficiencia de retención. Un posible mecanismo del proceso adsorción puede ser el siguiente esquema (Thanos *et al.*, 2012):



donde S denota la superficie externa de la OMT, que abarca la superficie externa de la Mt y el ODTMA interaccionando por atracciones electrostáticas. El ODTMA que se representa en las ecuaciones es aquel que interacciona por fuerzas de VdW con la superficie externa de la Mt.

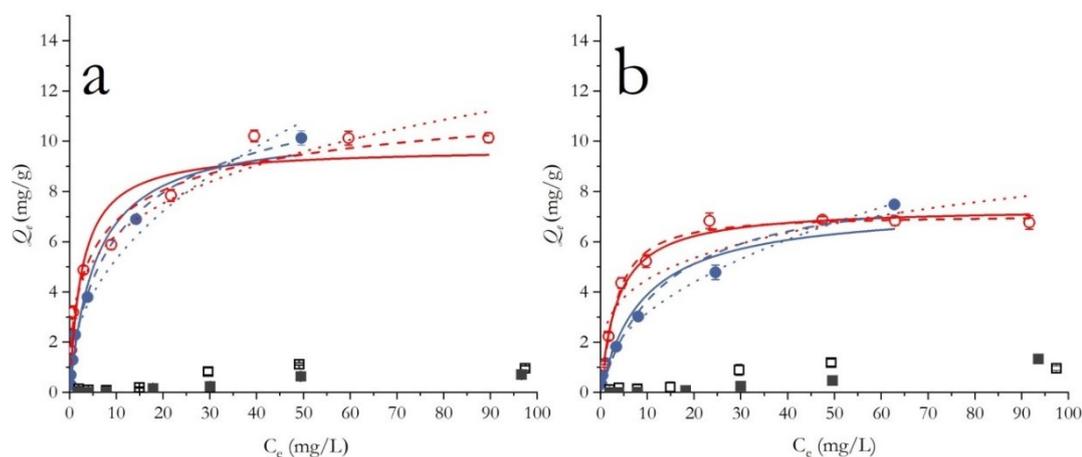


Figura 3.6. Isothermas de adsorción en oscuridad de Cr(VI) de Mt y ODMt1 a las relaciones sólido/líquido: 1 g/L (símbolos vacíos) y 5 g/L (símbolos rellenos) a pH: a) 3 y b) 5. Los estilos de las líneas indican los ajustes a los modelos: Langmuir (continua), Freundlich (punteada) y Sips (intermitente). Los valores entre Cr(VI) y Cr_{Total} no presentaron diferencia por lo que fueron omitidos para facilitar la interpretación.

A pH constante, se observa que el aumento de la relación sólido/líquido de 1 a 5 g/L genera que las isothermas no presenten un *plateau*, indicando que no logran alcanzar la saturación de los sitios de adsorción. Mientras a pH 3 (Figura 3.6a), las isothermas a 1 y 5 g/L aparentemente presentan el mismo comportamiento en la curva de equilibrio, a pH 5 (Figura 3.6b) se puede evidenciar un cambio en el comportamiento de las isothermas

previo a la saturación. Esto indicaría cambios en la afinidad entre el adsorbato y adsorbente, que es indicado a continuación por los parámetros de los ajustes estudiados. Los valores de RECM y de R^2 obtenidos (Tabla 3.2), indican un buen ajuste al modelo Sips, modelo que logra predecir una Q_m para superficies heterogéneas (Foo *et al.*, 2010). Los valores de Q_m calculados muestran que a pH 3 se obtienen valores mayores de 13 ± 2 y 14 ± 3 mg/g, para un 1 g/L y 5 g/L, respectivamente. Mientras que a pH 5 las Q_m calculados son $7,1 \pm 0,2$ mg/g para 1 g/L y 9 ± 3 mg/g para 5 g/L.

Tabla 3.2. Parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos no lineales de Langmuir, Freundlich y Sips, de las isotermas de adsorción de Cr(VI) en ODMt1 a diferente relación sólido/líquido y pH.

Modelo	Parámetro	pH 3		pH 5	
		1 g/L	5 g/L	1 g/L	5 g/L
Langmuir	Q_m (mg/g)	$9,7 \pm 0,8$	$10,6 \pm 0,9$	$7,4 \pm 0,2$	8 ± 1
	K_L (L/mg)	$0,4 \pm 0,1$	$0,18 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,04$
	R^2	0,995	0,996	0,999	0,997
	RECM	0,42	0,25	0,12	0,25
	R_L	0,55-0,02	0,74-0,05	0,65-0,04	0,82-0,08
Freundlich	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$)	$3,4 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,6$	$1,04 \pm 0,4$
	n	$3,8 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,2$	4 ± 1	$2,12 \pm 0,06$
	R^2	0,998	0,993	0,992	0,989
	RECM	0,27	0,31	0,50	0,45
	Q_m (mg/g)	13 ± 2	14 ± 3	$7,1 \pm 0,2$	9 ± 3
Sips	K_a (L/mg)	$0,3 \pm 0,1$	$0,08 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,04$
	n	$0,6 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
	R^2	0,998	0,998	0,999	0,999
	RECM	0,25	0,20	0,10	0,10

Las constantes de afinidad (K_a) evidencian el comportamiento antes mencionado, cambios en la afinidad entre el adsorbato y adsorbente, cuando aumenta la relación sólido/líquido la K_a disminuye de 0,3 a 0,08 L/mg. Esto puede ser debido a un efecto de dispersión que produce una mayor interacción entre las partículas de la OMT. Los valores de n , cercanos a 1, indican una parcial homogeneidad de los sistemas a pH 3 (<

1) y homogéneos a pH 5 (≈ 1). Esto sugiere que los sistemas también podrían ser interpretados por el modelo de Langmuir que apunta a la formación de una monocapa, con sitios energéticamente homogéneos (Foo *et al.*, 2010). Así, los valores obtenidos del factor de separación (R_L) muestran la existencia de un proceso de adsorción muy favorable para ambos pHs y relaciones solido/líquido.

3.4.2.1 Efecto del contenido orgánico

Según los resultados anteriores, el proceso de adsorción de Cr(VI) por la OMT se ve afectada por la presencia de una mayor concentración del surfactante en la superficie externa. Al mantener constante la longitud de la cadena alquílica, 18 carbonos, se puede estudiar el efecto que genera el contenido orgánico sobre las propiedades de los materiales y en la adsorción de Cr(VI).

En la siguiente figura se observan los difractogramas parciales (Figura 3.7a) y curvas de potencial ζ vs. pH (Figura 3.7b) de las OMTs con distinto porcentaje de surfactante intercambiado.

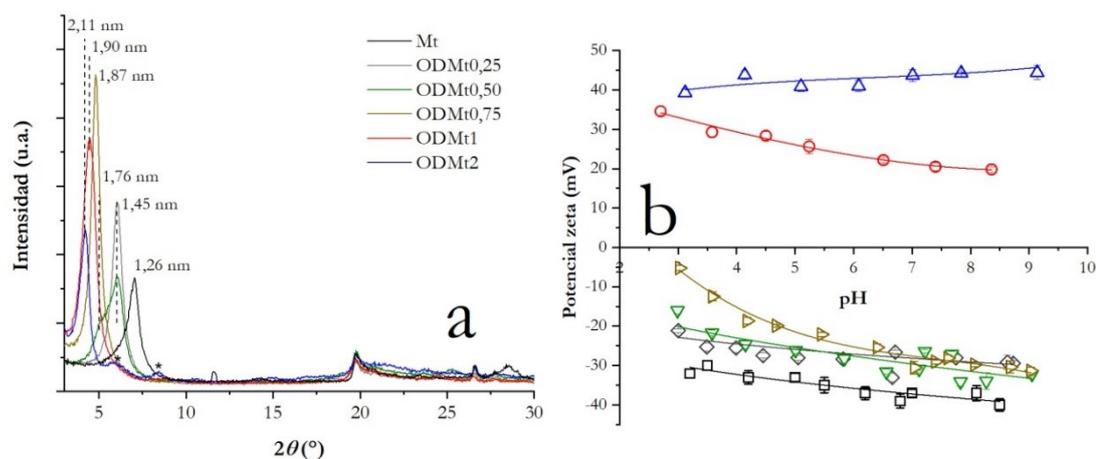


Figura 3.7. Caracterización de las OMTs obtenidas por intercambio a diferente %CIC de Mt. a) Difractogramas parciales de las muestras indicadas y b) curvas de potencial ζ vs. pH donde las líneas son utilizadas como guía. Los símbolos representan: (□) Mt; (◇) ODMt0,25; (▽) ODMt0,50; (▷) ODMt0,75; (○) ODMt1 y (△) ODMt2.

Los difractogramas evidencian el intercambio del ODTMA por los cationes inorgánicos en el espaciado interlaminar de la Mt debido al desplazamiento del pico de difracción $d001$ (1,26 nm) hacia ángulos menores de 2θ . Los valores del espaciado interlaminar para las OMTs fueron calculados por diferencia entre el valor del $d001$ y el

espesor de la lámina de Mt (0,97 nm). Se encontró un aumento del espaciado interlaminaar proporcional al porcentaje de intercambio realizado: ODMt0,25 (0,46 nm), ODMt0,5 (0,79 nm), ODMt0,75 (0,90 nm), ODMt1 (0,93 nm) y ODMt2 (1,14 nm). Estos valores se correlacionan con las configuraciones que adoptan las moléculas del surfactante en la intercapa. En el caso de la ODMt0,25, el surfactante adopta una configuración del tipo monocapa (Lagaly *et al.*, 2013). Para ODMt50 se observó un pico de difracción ancho, con dos valores de intercapa 0,46 y 0,79 nm, que fue asignado a una transición de arreglos del surfactante de monocapa a bicapa. Entre tanto, las muestras ODMt0,75, ODMt1 y ODMt2 presentan arreglos del tipo pseudotricapa, como fue explicado para la ODMt1 en el capítulo anterior. (He *et al.*, 2006; He *et al.*, 2014; Lagaly *et al.*, 2013). En particular para la ODMt2, se evidencian pequeños picos de difracción a 5,9° y 8,4° de 2θ (identificados con *), siendo el último pico asignado a la línea del orden $d002$ (1,06 nm). Mientras que el primer pico (1,47 nm) no pudo ser justificado dentro de la familia de planos del $d00l$, y fue asignado a la presencia remanente de un arreglo en monocapa del surfactante.

Las curvas de potencial ζ muestran una disminución del potencial zeta negativa de la Mt (casi constante a -35 mV) para las muestras con porcentajes de intercambio menores al 100% de la CIC. Siendo dicha disminución de 10, 15 y 25 mV para ODMt0,25, ODMt0,50 y ODMt0,75, respectivamente. Para las muestras con intercambio igual o mayor a la CIC, se evidenció la inversión del potencial zeta a +35 mV para ODMt1 y +40 mV para ODMt2. Al igual que los resultados por DRX, la disminución de la carga eléctrica superficial negativa está relacionada con el aumento del porcentaje intercambiado, comportamiento no lineal debido a las interacciones de VdW entre las cadenas alquílicas del surfactante que logran formar admicelas o micelas en la superficie externa de la Mt debido a la baja CMC (1×10^{-4} M) del ODTMA (Zadaka *et al.*, 2010).

Las pérdidas de masa obtenidas por el análisis termogravimétrico de las OMTs se resumen en la Tabla 3.3 y en la Figura 3.8 se observan los DTg con las deconvoluciones de los picos. Los tres rangos de temperatura seleccionados fueron asignados a pérdidas de masa características en las OMTs (Orta *et al.*, 2019): rango I <150 °C (pérdida de agua fisorbida), rango II entre 150-500 °C (descomposición térmica del compuesto orgánico) y rango III >500 °C (deshidroxilación de la Mt), como fue detallado en la sección de materiales y métodos (sección 3.3.3.5).

En el rango I, se observó la disminución del porcentaje de pérdida de masa del agua fisisorbida de la Mt (Tabla 3.2) originado por el ingreso del surfactante, reflejando el intercambio de los cationes inorgánicos hidratados y el aumento de la hidrofobicidad de los materiales por la fracción orgánica del ODTMA. Asimismo, las pérdidas se produjeron a menor temperatura (≤ 78 °C) debido a la menor cantidad de agua que presentaron las OMts (Figura 3.8).

Tabla 3.3. Porcentaje de pérdida de masa de las muestras Mt y OMts indicadas. Resultados de los porcentajes intercambio real (%CIC_R) y los asignados a los procesos de Van der Waals (VdW - %CIC_W) e intercambio catiónico (%CIC_C).

Muestra	Rango (°C)			Surfactante		Intercambio catiónico (%CIC _C)	R ²
	I	II	III	intercambiado	VdW		
	25-150 (%)	150-500 (%)	500-1000 (%)	real (%CIC _R)	(%CIC _W)		
Mt	14,3	1,9	4,4	-	-	-	-
ODMt0,25	8,3	5,1	7,5	26	8	18	0,993
ODMt0,50	4,6	8,3	9,9	49	11	38	0,995
ODMt0,75	4,4	13,5	11,1	75	35	41	0,997
ODMt1	2,6	16,6	11,6	91	50	41	0,996
ODMt2	2,3	35,5	9,6	161	96	65	0,997

La descomposición del orgánico, en el rango de temperatura II, presentó un aumento del porcentaje de las pérdidas de masa proporcional al contenido orgánico en las OMts. Los cálculos del surfactante intercambiado real (%CIC_R) que se muestran en la Tabla 3.3 descritos en el capítulo 2 (*ver* sección 2.4.4.5), evidencian que el intercambio del surfactante utilizado fue completo a porcentajes $<CIC$. Mientras que, para porcentajes de intercambio $\geq CIC$ la cantidad de surfactante empleado no fue completamente intercambiado. A pesar de que la eficiencia del proceso de adsorción de surfactantes de cadena alquílica es alta (Açışlı *et al.*, 2017), parte del surfactante puede quedar libre o interaccionado debilmente con la superficie y en consecuencia ser eliminado a través de los lavados sucesivos que se realizan después del proceso de intercambio. Las distintas interacciones del surfactante con la superficie de la Mt se correlacionaron con los picos de DTg ($R^2 > 0,99$) obtenidos a través de deconvolución matemática, en el rango II (Figura 3.8).

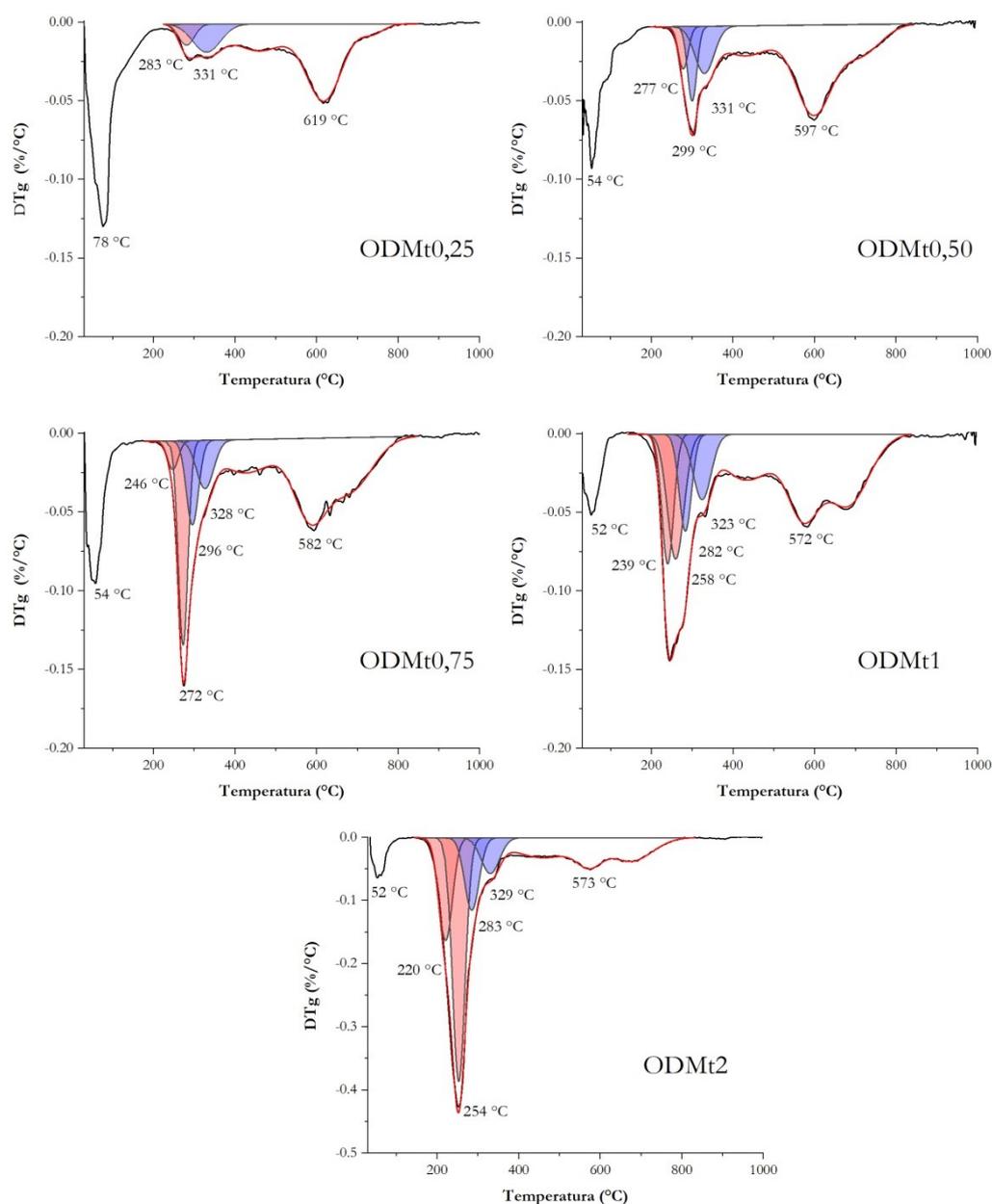


Figura 3.8. Deconvolución matemática de los picos de DTg para las ODMts indicadas. Los colores de los picos rosados y azules corresponden a pérdidas por VdW y electroestáticas, respectivamente.

Las interacciones electroestáticas corresponden a los picos a temperaturas altas (280 °C hasta 335 °C) y a fuerzas de VdW a los picos a temperaturas bajas (200 °C hasta 280 °C) (Fernández Solarte *et al.*, 2019; Orta *et al.*, 2019; Xi *et al.*, 2007). Las áreas de los respectivos picos permiten cuantificar dichas interacciones. A partir de los valores de %CIC_R, se asignaron porcentajes relativos para las interacciones electroestáticas (%CIC_C) y de VdW (%CIC_W) (Tabla 3.3).

Los valores de %CIC_w obtenidos muestran relación con el potencial ζ de las muestras (Figura 3.7b) lo cual indica que el surfactante controla las propiedades eléctricas superficiales. De igual forma, el %CIC_c para cada OMt está en consonancia con los cambios de los arreglos del surfactante en la intercapa evidenciados por DRX (Figura 3.7a). Además, los resultados de DTg y potencial ζ mostraron que el intercambio del ODTMA se produce de manera simultánea mediante mecanismos de intercambio catiónico e interacción de VdW, como fue reportado recientemente para otro tipo de surfactante de longitud de cadena alquílica larga (Yarza *et al.*, 2020).

En el rango III, donde se presentan las pérdidas por la deshidroxilación de las láminas de Mt y descomposición del orgánico que no logró ser oxidado en el rango II (Yariv, 2003), se nota un incremento gradual del porcentaje de pérdida de masa de 7,5 % (ODMt0,25) hasta 11,6 % (ODMt1). Particularmente para la ODMt2 se nota una disminución de la pérdida de masa en el rango III respecto a la ODMt1, que podría ser debida a un menor residuo orgánico proveniente de la región II. La interacción del surfactante con los hidroxilos estructurales, que se encuentran en las cavidades ditrigonales de la Mt, genera el corrimiento de la temperatura de deshidroxilación de la Mt (663 °C) hacia menores temperaturas (619 °C y hasta 573 °C) (Liu *et al.*, 2008). Las determinaciones de superficie específica total por adsorción de vapor de agua (S_w), diámetro aparente de partícula (D_{ap}) y medidas de los ángulos de contacto (AC), de las OMts se muestran en la Tabla 3.4. Asimismo, en la Figura 3.9 se pueden observar los perfiles de las gotas apoyadas por contacto con agua, los cuales permitieron determinar los valores de AC.

Tabla 3.4. Valores de superficie específica por adsorción de vapor de agua (S_w), diámetro aparente de partícula (D_{ap}) y ángulo de contacto (AC) para las muestras Mt y OMts.

Muestra	S_w (m²/g)	D_{ap} (nm)	AC (°)
Mt	387 ± 40	972 ± 32	56 ± 2
ODMt0,25	245 ± 2	651 ± 56	64 ± 1
ODMt0,50	142 ± 2	2880 ± 36	70 ± 1
ODMt0,75	122 ± 1	3631 ± 475	75 ± 1
ODMt1	84 ± 3	3752 ± 487	79 ± 1
ODMt2	150 ± 10	>L.C.	59 ± 1

>L.C.: mayor al límite de cuantificación del equipo

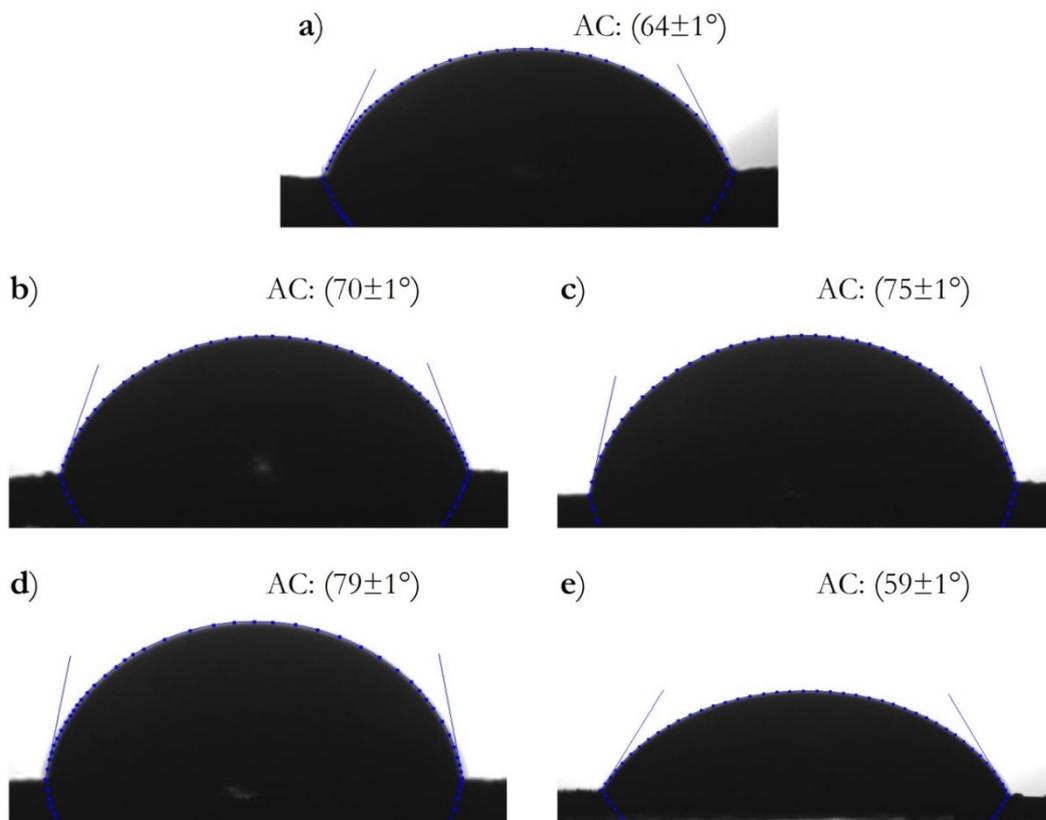


Figura 3.9. Fotografías de las gotas apoyadas sobre la superficie de los adsorbentes y los correspondientes ángulos de contacto (AC) para las muestras a) ODMt0,25; b) ODMt0,50; c) ODMt0,75; d) ODMt1; y e) ODMt2.

El intercambio del surfactante generó, progresivamente, la disminución de los valores de S_w y aumento del AC respecto a los valores de Mt. Las marcadas tendencias son acordes al $\%CIC_R$ que presenta cada OMT (Tabla 3.3), aunque solo se mantiene hasta la OMT1. El aumento del contenido orgánico en la OMT2 logra producir un efecto contrario a la tendencia mencionada, aumento de la S_w (150 ± 10) y disminución del AC ($59 \pm 1^\circ$). Los cambios encontrados para los valores de S_w y AC en la OMT2 indica la mayor humectabilidad y disminución de la hidrofobicidad (Shah *et al.*, 2013) comparada con las otras OMTs. Dichos comportamientos podrían asignarse al aumento de las interacciones de VdW en la superficie externa ($>\%CIC_w$) lo cual lleva a generar admicelas o micelas que presentan un número mayor de grupos amonio polares que interactúan con el agua, aumentando así su humectabilidad y disminuyendo la hidrofobicidad.

Los Dap obtenidos para las OMts son compatibles con el aumento del contenido orgánico presente en la superficie externa, como fue reportado previamente (Gamba *et al.*, 2015), el cual a través de las atracciones entre las moléculas orgánicas origina la formación de aglomerados más grandes. Esto lleva a generar partículas más grandes, y en particular para la OMt2 supera el límite de detección del equipo.

Las micrografías electrónicas de transmisión (MET) de las muestras ODMt0,50, ODMt1 y ODMt2 se presentan en la Figura 3.10. En todas las imágenes se puede observar la estructura de la Mt conformada por láminas de espesor cercano a 1 nm.

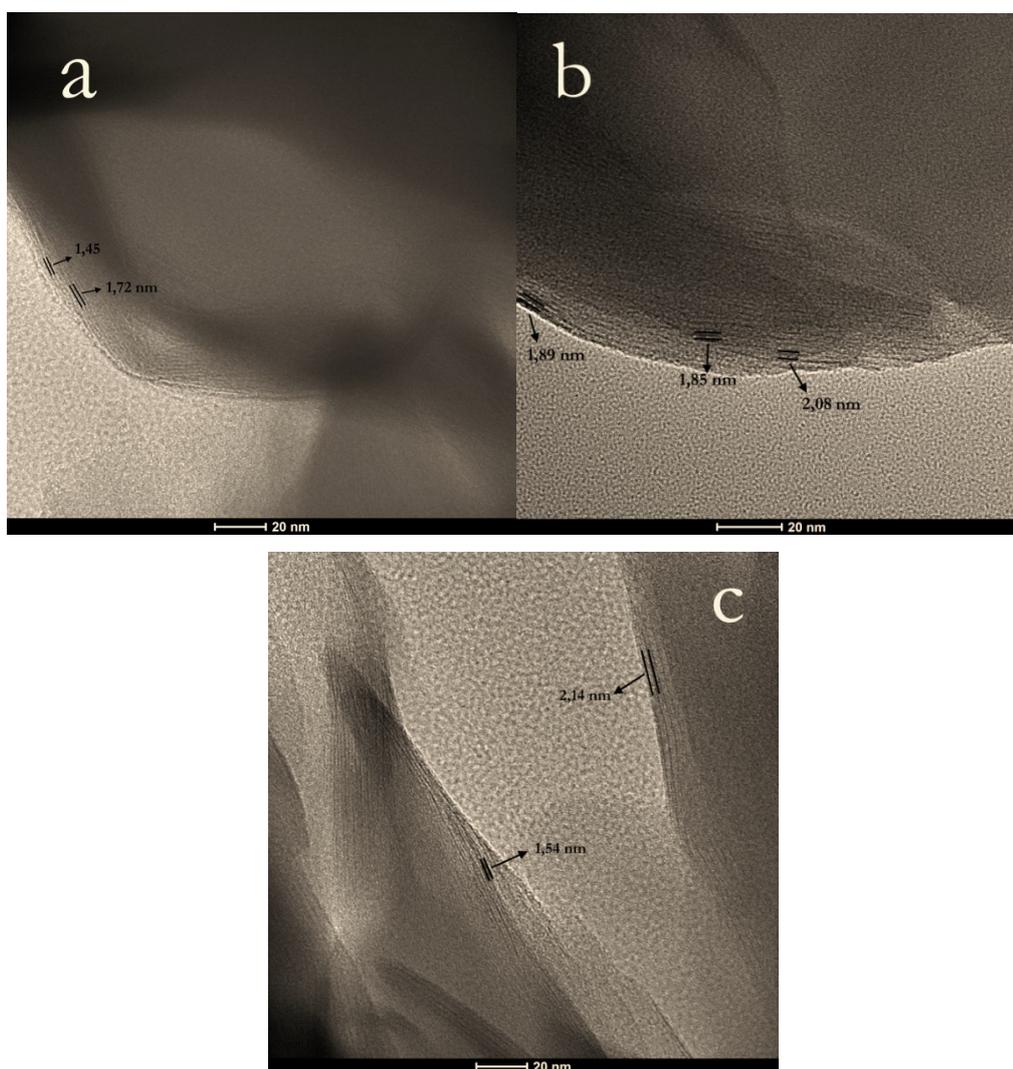


Figura 3.10. Micrografías electrónicas de transmisión de: a) ODMt0,50; b) ODMt1 y c) ODMt2.

El espaciado de la intercapa medido por análisis MET evidencia la variación e irregularidad de este con el ingreso del surfactante. Se determinaron espaciados basales

para la ODMt0,5 de 1,45 y 1,72 nm, para la ODMt1 de 1,85, 1,89 y 2,08 nm y para la ODMt2 de 1,54 y 2,14 nm; valores que son iguales o levemente diferente a los encontrados por DRX (Figura 3.7). Las discrepancias entre los valores obtenidos podrían ser debidas a las diferencias entre ambos métodos: el espaciado medido por DRX es un promedio de los espaciados basales ($d001$), mientras que los valores determinados por MET identifican medidas individuales.

3.4.2.2 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción de Cr(VI) en las OMts se muestran en la Figura 3.11 con los ajustes a los modelos no lineales de Langmuir, Freundlich y Sips. Estas se realizaron en sistema *batch* en las condiciones de máxima adsorción de Cr(VI) encontradas para la ODMt1 (*ver* sección 3.4.2): pH 3, relación sólido/líquido de 1g/L, en oscuridad a temperatura de 25 °C con tiempo de adsorción de 24 hs.

Las isotermas de adsorción de Cr(VI) en las OMts muestran la saturación de las OMts por la presencia de los *plateau* (Figura 3.11), además se puede identificar nuevamente el aumento de adsorción de Cr(VI) con el contenido de surfactante, al igual que lo encontrado anteriormente para Mt y OMT1 (Figura 3.6).

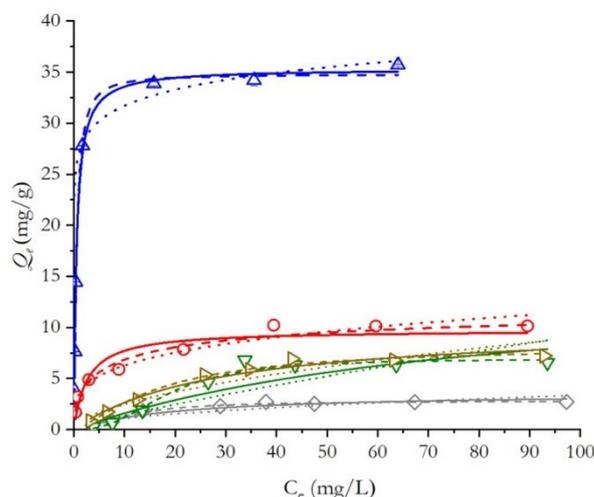


Figura 3.11. Isotermas de adsorción en oscuridad de Cr(VI) en (◇) ODMt0,25; (▽) ODMt0,50; (▷) ODMt0,75; (○) ODMt1 y (△) ODMt2, OMts intercambiadas con ODTMA a distinto porcentaje de CIC. Las líneas indican los ajustes a los modelos: Langmuir (continua), Freundlich (punteada) y Sips (guiones). Las concentraciones adsorbidas de Cr(VI) y $C_{R\text{Total}}$ no presentaron diferencia por lo que fue omitida su representación, a modo de facilitar la interpretación del gráfico.

Los parámetros de ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips y los respectivos R^2 y RECM se muestran en la Tabla 3.5. **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** De acuerdo con los valores obtenidos de R^2 y RECM, los datos experimentales de todas las OMTs pueden ser explicados por el modelo de Sips. Los Q_m determinados por este modelo coinciden con los valores experimentales obtenidos en la Figura 3.11, aumentando en forma directa con el contenido de surfactante intercambiado, ODMt0,25 ($2,8 \pm 0,1$ mg/g) < ODMt0,50 ($6,9 \pm 0,5$ mg/g) < ODMt0,75 ($8,1 \pm 0,6$ mg/g) < ODMt1 (13 ± 2 mg/g) < ODMt2 ($34,8 \pm 0,5$ mg/g). La Figura 3.12 muestra la relación de las Q_m y del contenido de orgánico en las OMTs unido por mecanismos de VdW (%CIC_w, Tabla 3.3) que presenta una relación lineal ($R^2=0,97$). Esto evidenció que el surfactante en la superficie externa es el que se asocia con el HCrO_4^- y produce el aumento de la capacidad de adsorción, mediante los mecanismos previamente descriptos (*ver* sección 3.4.2, esquema del mecanismo de adsorción).

Tabla 3.5. Parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos no lineales de Langmuir, Freundlich y Sips, de las isothermas de adsorción de Cr(VI) en las diferentes OMTs (relación sólido/líquido=1g/L, pH=3 y temperatura=25 °C en condiciones de oscuridad)

Modelo	Parámetro	Adsorbente				
		ODMt0,25	ODMt0,50	ODMt0,75	ODMt1	ODMt2
Langmuir	Q_m (mg/g)	$3,6 \pm 0,4$	15 ± 8	$10,3 \pm 0,9$	$9,7 \pm 0,8$	$35,0 \pm 0,6$
	K_L (L/mg)	$0,05 \pm 0,01$	$0,012 \pm 0,009$	$0,035 \pm 0,006$	$0,4 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,3$
	R^2	0,999	0,989	0,999	0,995	0,999
	RECM	0,22	0,65	0,20	0,42	0,10
	R_L	0,99-0,16	0,98-0,46	0,93-0,22	0,55-0,02	0,21-0,01
Freundlich	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$)	$0,4 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,3$	27 ± 4
	n	$2,0 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,4$	14 ± 9
	R^2	0,997	0,985	0,995	0,998	0,988
	RECM	0,35	0,78	0,43	0,27	0,68
	R_L	0,99-0,16	0,98-0,46	0,93-0,22	0,55-0,02	0,21-0,01
Sips	Q_m (mg/g)	$2,8 \pm 0,1$	$6,9 \pm 0,5$	$8,1 \pm 0,6$	13 ± 2	$34,8 \pm 0,5$
	K_s (L/mg)	$0,013 \pm 0,006$	$5 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-4}$	$0,020 \pm 0,005$	$0,3 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,3$
	n	$1,8 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,998	0,999
	RECM	0,10	0,24	0,13	0,25	0,13

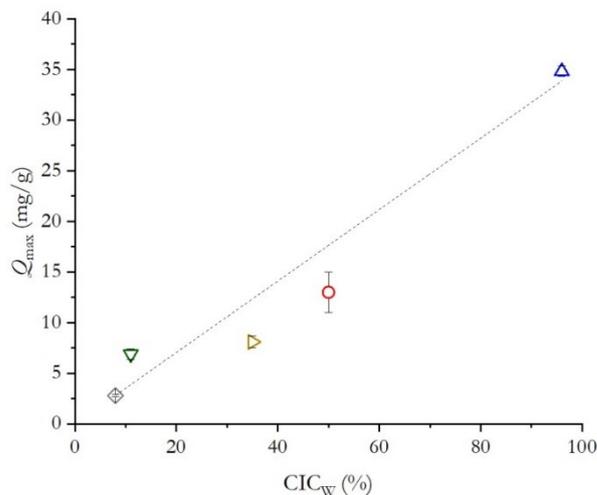


Figura 3.12. Relación de la capacidad máxima de adsorción de Cr(VI) (Q_{max}) determinada por el modelo de Sips y la cantidad de orgánico unido por VdW en las muestras (◇) ODMt0,25; (▽) ODMt0,50; (▷) ODMt0,75; (○) ODMt1 y (△) ODMt2.

Las pendientes que presentan las isothermas obtenidas (Figura 3.11) evidencian el incremento de la afinidad de los adsorbentes con el Cr(VI). El parámetro que permite seguir la afinidad del adsorbato-adsorbente es K_a . Se observó una disminución del valor de K_a desde la muestra ODMt0,25 a ODMt0,50 que puede ser debida al aumento de la hidrofobicidad del material como se observó por las medidas del AC. A partir de la ODMt0,50 el valor de K_a aumenta debido a un mayor contenido de surfactante en la superficie externa. Los valores de K_a de $0,3 \pm 0,1$ y $2,1 \pm 0,3$ L/mg para ODMt1 y ODMt2, respectivamente, evidencian la elevada afinidad que presenta el surfactante por el Cr(VI). Los valores de n del modelo Sips indican una superficie heterogénea para los ODMt0,25 y ODMt0,50, mientras que una superficie homogénea para las demás OMts. Esto indicó que el recubrimiento gradual de la superficie externa por el ODTMA lleva a la transformación de la superficie hacia la homogeneidad, que genera mayor adsorción del Cr(VI).

3.4.2.3 Cinética de adsorción

El estudio cinético permite describir la velocidad de adsorción de Cr(VI) sobre los adsorbentes y seleccionar las condiciones óptimas para el proceso de adsorción. En la Figura 3.13 se muestran las cinéticas de adsorción de Cr(VI) en Mt, ODMt1 y ODMt2 a una relación sólido/líquido de 1 g/L y a pH 3.

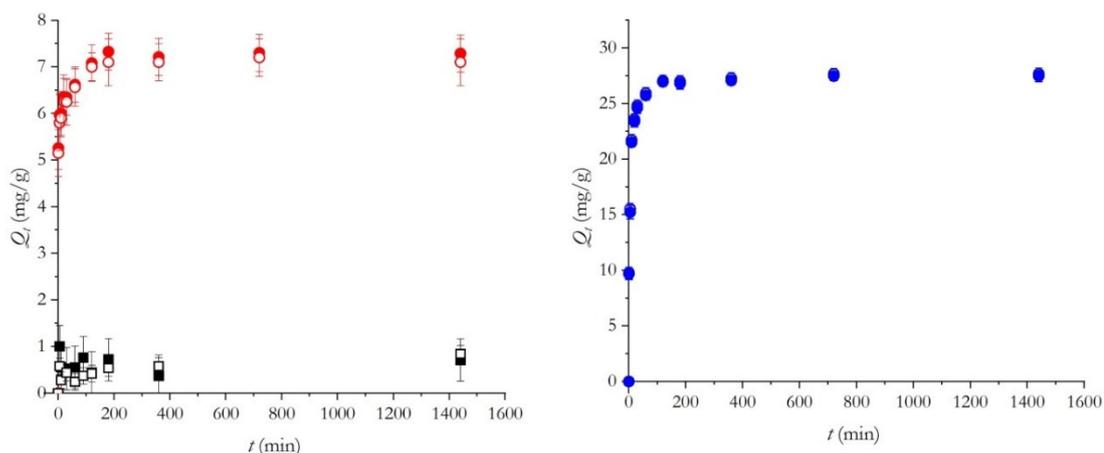


Figura 3.13. Cinética de adsorción de Cr(VI) en Mt (\square) y ODMt1 (\circ) y ODMt2 (\circ), a pH 3 y a una relación sólido/líquido de 1 g/L. Símbolos llenos y vacíos indican medidas de Cr(VI) y Cr_{Total}, respectivamente.

La cinética para la Mt fue realizada como blanco de la cinética de adsorción, que como fue explicado y como se observó, presentó baja capacidad de adsorción de Cr(VI) debido a su carga eléctrica superficial negativa permanente. Las cinéticas para la ODMt1 y ODMt2 mostraron el aumento de adsorción de Cr(VI) con el paso del tiempo de contacto, llegando al equilibrio después de 200 min. Además, se observa una elevada velocidad de adsorción de Cr(VI) en los primeros minutos de contacto ($t=0-20$ min), mayor para la ODMt2 que para la ODMt1.

Los ajustes de los datos experimentales a los modelos cinéticos se pueden observar en la Figura 3.14 para la ODMt1 y en la Figura 3.15 para la ODMt2, y en la Tabla 3.6 se resumen los parámetros obtenidos de los ajustes. El valor alto del coeficiente de regresión lineal (R^2) de 0,999, para ambas OMTs, y bajo de RECM (0,310 y 0,542, para ODMt1 y ODMt2, respectivamente) sugieren que la adsorción de Cr(VI) en las OMTs sigue el modelo cinético de PSO. Igualmente, el valor experimental de Q_e^{exp} ($7,3 \pm 0,4$ mg/g para ODMt1 y $27,7 \pm 0,5$ mg/g para ODMt2) coincide con el valor calculado Q_e^{calc} ($7,30 \pm 0,01$ mg/g para ODMt1 y $27,74 \pm 0,03$ mg/g para ODMt2), evidenciando el buen ajuste al modelo de PSO.

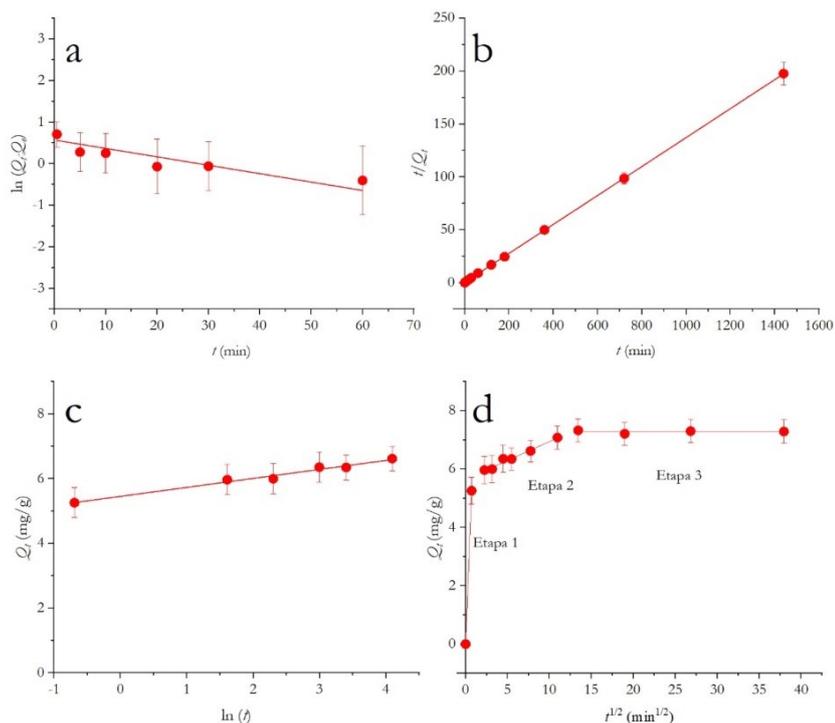


Figura 3.14. Ajustes de los datos experimentales a los modelos a) PPO, b) PSO, c) Elovich y d) DIP, para la ODMt1.

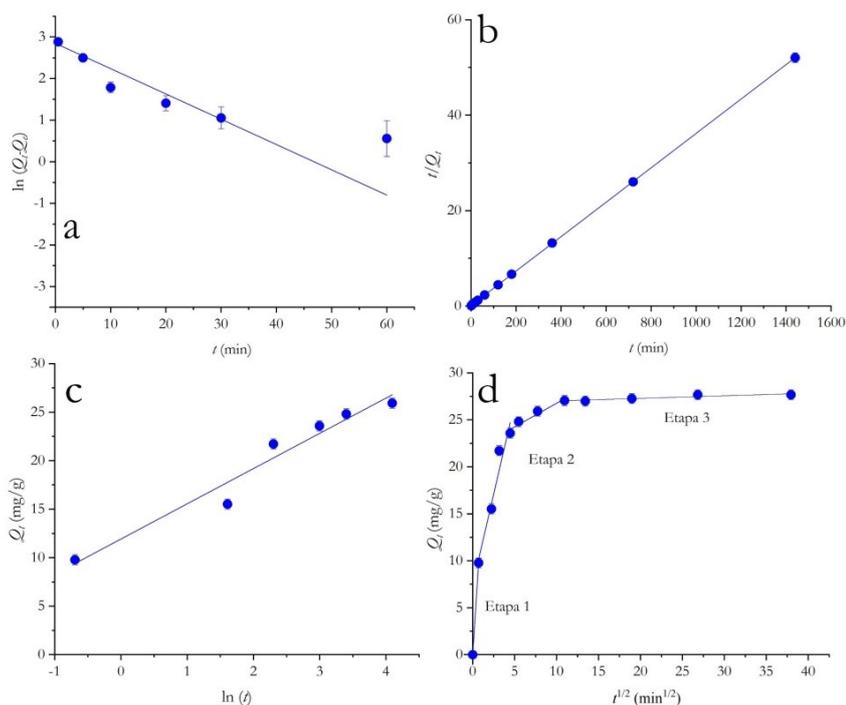


Figura 3.15. Ajustes de los datos experimentales a los modelos a) PPO, b) PSO, c) Elovich y d) DIP, para la ODMt2.

Los valores obtenidos del coeficiente de velocidad, k_2 , interpretada como un factor de escala de tiempo (Gupta *et al.*, 2011), muestra la rapidez con la que el sistema logra alcanzar el equilibrio a una C_0 de Cr(VI) de 30 mg/L, k_2 = de $0,06 \pm 0,02$ g/mg.min para la ODMt1 y de $0,010 \pm 0,002$ g/mg.min para la ODMt2, la disminución del valor de k_2 en la muestra ODMt2 está relacionada con su mayor capacidad de adsorción, o de sitios activos, respecto a la muestra ODMt1. El valor de la velocidad inicial (b) mayor para la ODMt2 con 8 ± 1 mg/g.min respecto a la ODMt1 de 3 ± 1 mg/g.min, evidencia la mayor afinidad del Cr(VI) con el adsorbente de mayor contenido orgánico.

Tabla 3.6. Parámetros de ajustes de las cinéticas de adsorción de ODMt1 y ODMt2 a los modelos de PPO, PSO, Elovich y DIP.

Modelo	Parámetro	Adsorbente	
		ODMt1	ODMt2
PPO	k_1 (1/min)	$0,020 \pm 0,005$	$0,06 \pm 0,01$
	Q_e (mg/g)	$1,8 \pm 0,2$	$17,2 \pm 0,2$
	RCME	0,414	2,63
	R ²	0,788	0,818
PSO	k_2 (g/mg.min)	$0,06 \pm 0,02$	$0,010 \pm 0,002$
	Q_e (mg/g)	$7,30 \pm 0,01$	$27,74 \pm 0,03$
	b (mg/g.min)	3 ± 1	8 ± 1
	RCME	0,310	0,542
	R ²	0,999	0,999
Elovich	β (mg/g.min)	$3,60 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,03$
	α (g/mg.min ²)	$9,4 \times 10^7 \pm 1,8 \times 10^6$	97 ± 3
	RCME	0,162	2,81
	R ²	0,977	0,944
DIP	k_{p1} (mg/g.min ^{1/2})	$7,4 \pm 0,1$	$13,8 \pm 0,9$
	k_{p2} (mg/g.min ^{1/2})	$0,13 \pm 0,01$	$3,9 \pm 0,6$ $0,50 \pm 0,09$
	k_{p3} (mg/g.min ^{1/2})	$8,1 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-5}$	$0,027 \pm 0,007$

En particular, el ajuste del modelo de DIP (Figura 3.14c y Figura 3.15c) no presentó un ajuste lineal de los datos experimentales indicando que la velocidad del proceso de

adsorción no está solo controlada por procesos difusionales. La multilinealidad de los gráficos evidenció que el proceso de adsorción es controlado por múltiples mecanismos o etapas. Como el proceso difusional intrapartícula no es el mecanismo que controla la adsorción (Etapa 3), el valor de k_{p3} se puede despreciar, por lo que la etapa de difusión externa es el mecanismo que controla la adsorción de Cr(VI) para las OMTs, como también fue encontrado para OMTs intercambiadas con otros surfactantes (Thanos *et al.*, 2012).

3.4.2.4 Caracterización de los productos de adsorción

La caracterización de los productos de adsorción se realizó con los sólidos con máxima adsorción, en este caso las muestras ODMt1 y ODMt2, y la Mt a los efectos de comparar los cambios estructurales por DRX, cambios de la carga superficial por potencial ζ , interacciones por Tg/ATD y FTIR-ATR.

3.4.2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas parciales de los sólidos con Cr(VI) adsorbido se muestran en la Figura 3.16. De forma general, muestran ligeros cambios en el espaciado interlamilar de los sólidos respecto a los sólidos sin Cr(VI) (Figura 3.7).

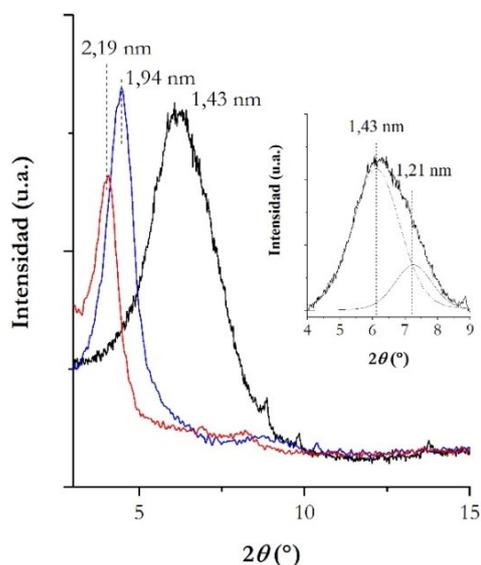


Figura 3.16. Difractogramas parciales de Mt-Cr (—), ODMt1-Cr (—) y ODMt2-Cr (—). Recuadro: Deconvolución del pico de difracción d_{001} de Mt-Cr.

En el caso de la Mt-Cr, que presentó baja Q_m de Cr(VI), se evidencia un aumento del espacio interlaminar en 0,17 nm respecto a la Mt (1,26 nm). La deconvolución del pico que se muestra en el recuadro de la Figura 3.16, indica dos valores de espaciado basal de 1,43 y 1,21 nm. Teniendo en cuenta que la adsorción de Cr(VI) no es posible en la intercapa debido a la repulsión electrostática, dos posibles situaciones pueden ser planteadas para interpretar el aumento del espacio interlaminar:

- a) El ingreso del K^+ proveniente de la sal utilizada en las adsorciones de Cr(VI) que puede generar un aumento del espacio basal a 1,42 nm, debido a la distinta hidratación de este catión respecto a los existentes y que podría intercambiarse. Esta suposición fue rechazada debido al bajo contenido obtenido por el análisis de XPS, en secciones posteriores (*ver* sección 3.4.4.2.2, Tabla 3.10).
- b) Las relaciones de áreas de los picos de deconvolución Na^+/Ca^{2+} de 0,19 indica la liberación de Na^+ de la intercapa, dejando mayor concentración de Ca^{2+} en la intercapa que origina el valor de 1,43 nm (Ferrage *et al.*, 2005). Además, a pH 3 la afinidad y la concentración de H^+ podría desplazar el Na^+ de la intercapa, según la afinidad de la serie de Hofmeister (Havlin, 2013; Underwood *et al.*, 2016), pero no al Ca^{2+} .

En el caso de las OMts, se presentaron pequeños aumentos del espaciado interlaminar de 0,04 nm para ODMt1 y de 0,08 nm para ODMt2. Considerando que la especie predominante al pH de estudio es $HCrO_4^-$, que presenta una configuración tetraédrica y con longitud de enlace Cr-O de 0,17 nm, tiene un tamaño de 0,24 nm (Cieślak-Golonka *et al.*, 2005; Majdan *et al.*, 2009). Entonces, la especie de Cr(VI) generaría un mayor corrimiento del d_{001} . Así, el desplazamiento observado probablemente es generado a un reordenamiento de las moléculas del surfactante en la intercapa.

3.4.2.4.2 Potencial ζ

Las medidas del potencial ζ evidencian cambios de carga eléctrica solo en la superficie externa (Thomas *et al.*, 1999), por lo que cambios en la carga eléctrica superficial de los adsorbentes indicaría la adsorción de Cr(VI) en esta superficie. En la Figura 3.17 se pueden observar las curvas de potencial ζ de los adsorbentes con Cr(VI): Mt-Cr, ODMt1-Cr y ODMt2-Cr.

La Mt-Cr no presentó cambios significativos del potencial zeta respecto a los valores encontrados para la Mt (-35 mV). Este comportamiento fue asignado a la baja adsorción de Cr(VI) y a la interacción solo con los grupos de borde de la superficie de la Mt, como fue indicado previamente (sección 3.4.1). Para ODMt1 y ODMt2, adsorbentes que presentaron potenciales ζ positivos en todo el rango del pH ($\sim +35$ y $\sim +40$ mV, respectivamente) (Figura 3.7b), mostraron después de la adsorción de Cr(VI) un decaimiento de sus curvas de potencial (Figura 3.17). La ODMt1-Cr presentó valores positivos a pH < 7 , y valores negativos por arriba de este pH. Mientras que la ODMt2-Cr presentó valores positivos en todo el rango de pH, aunque menos a positivos a pH básicos. Debido a la interacción electrostática de la especie HCrO_4^- y los grupos amonio del surfactante, la disminución de los valores de potencial ζ positivos puede ser generado por varios factores: i) la desprotonación de los sitios de borde de la Mt ($\text{pH}_{\text{PZC, borde}} = 5,3$) (Pecini *et al.*, 2013), siendo mayor para la ODMt1 por su mayor contenido de este mineral; y ii) por cambios de la especie adsorbida por otras que generan mayores cargas negativas como CrO_4^{2-} .

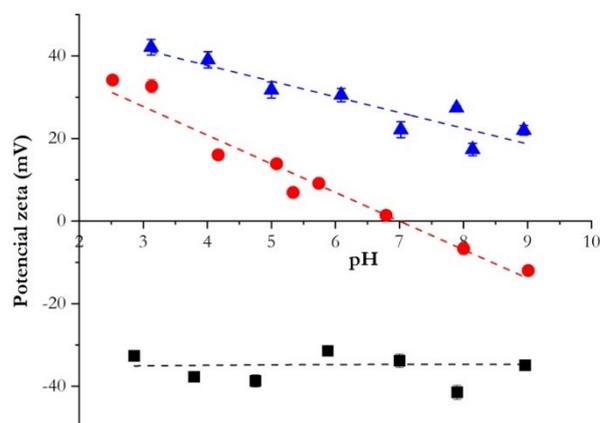


Figura 3.17. Curvas de Potencial zeta vs pH de (■) Mt-Cr, (●) ODMt1-Cr y (▲) ODMt2-Cr. Las líneas solo son utilizadas como guía.

3.4.2.4.3 Análisis termogravimétrico (Tg/ATD)

Los análisis térmicos de las muestras Mt, ODMt1 y ODMt2 adsorbidas con Cr(VI), así como el surfactante ODTMA y el complejo ODTMA-Cr, se muestran en la Figura 3.18 y en la Tabla 3.7 se resumen las pérdida de masa de las curvas Tg. Los cambios en el porcentaje de pérdida de masa en las curvas Tg y las modificaciones de los picos de las derivadas termogravimétricas (DTg) permitieron confirmar la adsorción de Cr(VI).

Particularmente, los picos de DTg generados por la combustión del surfactante mostraron pérdidas de masa centradas a 226, 247 y 277 °C, presentando la mayor pérdida de masa a 247 °C (Figura 3.18a), donde casi todo el surfactante es oxidado (91,4%) (Tabla 3.7). Siendo el porcentaje restante el correspondiente a un residuo carbónico que es oxidado lentamente a más altas temperaturas (Yariv, 2004).

La interacción del Cr(VI) con la cabeza catiónica del surfactante produce cambios en los procesos exotérmicos con elevados registros en el ATD a 223 °C, como también disminución de las temperaturas de descomposición con respecto al surfactante puro, a 237, 329 y 374 °C (Figura 3.18b). Además, se observó la combustión completa del orgánico en el rango II de temperatura (98,3%), sin la generación de residuo carbónico (Tabla 3.6).

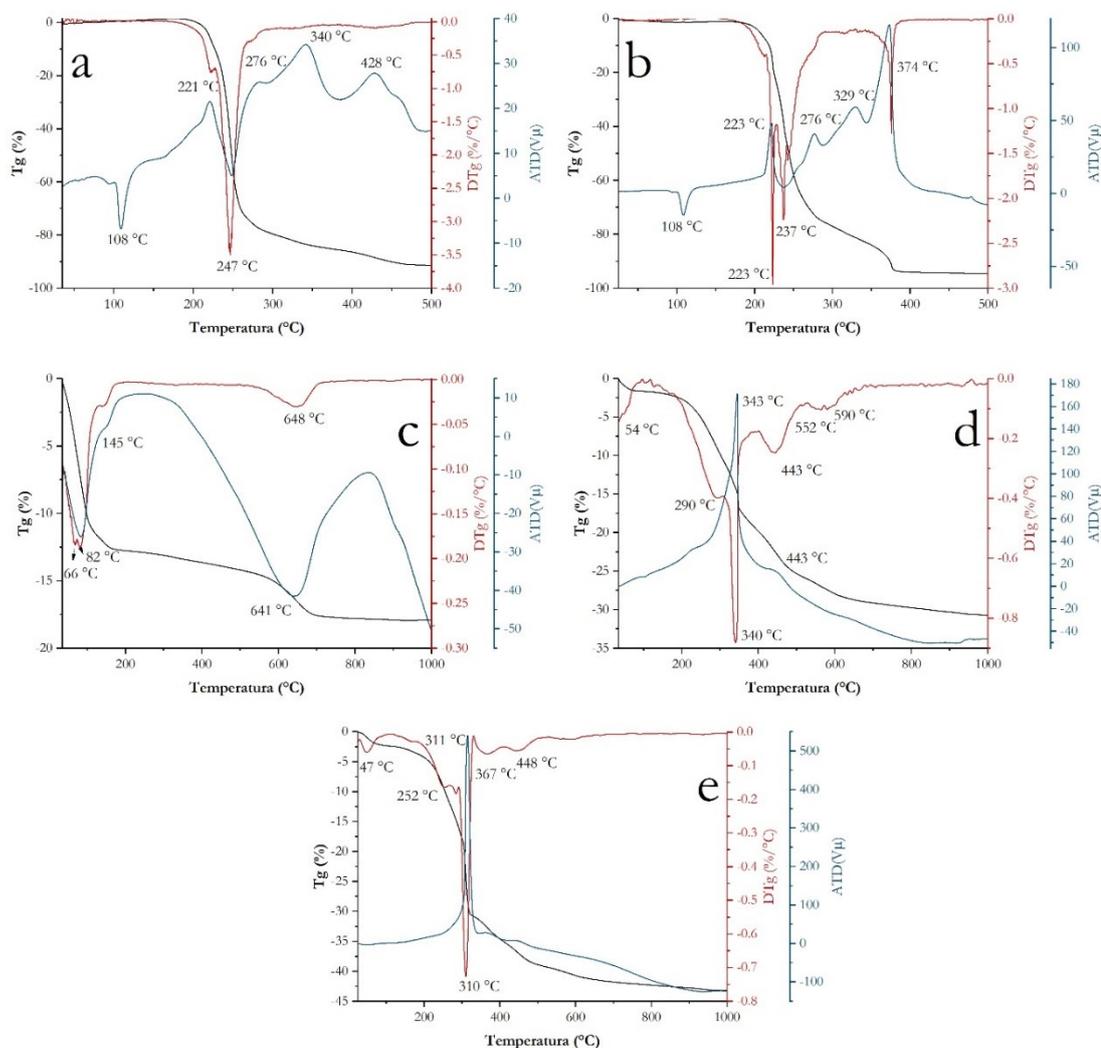


Figura 3.18. Curvas Tg, DTg y ATD de a) ODTMA, b) ODTMA-Cr, c) Mt-Cr, d) ODMt1-Cr y e) ODMt2-Cr.

Para la Mt-Cr la adsorción de Cr (VI) en la muestra Mt generó una disminución del 2% de la pérdida de masa respecto a la Mt (Tabla 3.3), en el rango de temperatura de 25-150 °C debido a la deshidratación de agua y moléculas de agua adsorbidas físicamente asociadas a menor cantidad de Na⁺ en la intercapa, como fue indicado previamente por DRX (sección 3.3.3.1). El aumento de los picos de DTg de 80 a 82 °C y de 127 a 145 °C, cuando se adsorbió Cr(VI) en la muestra de Mt, podría asignarse a una interacción más fuerte de moléculas de agua con la superficie de Mt debido a la presencia de Cr(VI). En el rango III, la disminución de la temperatura del proceso de deshidroxilación de la Mt (663 °C), asignada a un proceso endotérmico por ATD, a 648 °C en Mt-Cr (Figura 3.18c) indicaría la interacción entre el Cr(VI) y los sitios de borde.

De la misma forma como se observó para el ODTMA-Cr y Mt-Cr, las OMTs presentaron cambios en los procesos de combustión del compuesto orgánico y deshidroxilación de las láminas de Mt. Ambas muestras ODMt1-Cr (Figura 3.18d) y ODMt2-Cr (Figura 3.18e) cambiaron los perfiles de las curvas de DTg respecto a los generados por los sólidos sin Cr(VI) (Figura 3.8). Mientras que en las OMTs sin Cr(VI) se logra diferenciar los rangos de temperatura de combustión y deshidroxilación, en las muestras adsorbidas con Cr(VI) se observa una condensación de los procesos, siendo más exotérmicos por los valores del ATD, por lo que la interacción del Cr(VI) y el ODTMA podría estar catalizando la combustión del orgánico generando mayor porcentaje de pérdida de masa en el rango II y menor en el rango III.

Tabla 3.7. Porcentajes de pérdida de masas para las muestras adsorbidas con Cr(VI).

Muestra	Rango (°C)		
	I	II	III
	25-150 (%)	150-500 (%)	500-1000 (%)
ODTMA	1,2	91,4	3,3
ODTMA-Cr	1,3	98,3	0,0
Mt-Cr	12,8	2,0	3,1
ODMt1-Cr	2,7	22,7	5,5
ODMt2-Cr	4,3	34,6	4,4

Particularmente, para la ODMt2-Cr, una disminución del porcentaje de pérdida de masa total entre el rango II y III (39%), respecto a la muestra ODMt2 (45,1%), indicó

una menor cantidad de surfactante unido a la superficie de Mt producida por la fuerte interacción entre el ODTMA y el Cr(VI) en solución, que generaría su pérdida como par iónico. Mientras en la ODMt1-Cr no se encontró pérdidas de surfactante respecto a la ODMt1 (28,2%).

3.4.2.4.4 Infrarrojo (FT-IR)

La Figura 3.19 muestra de los espectros IR de ODTMA, ODMt1 y ODMt2 y las muestras adsorbidas con Cr(VI) en la región de 1800-650 cm^{-1} , región donde se evidenciaron nuevas bandas.

En el espectro del ODMTA-Cr (Figura 3.19a) se observó la banda a 879 cm^{-1} que es asignada a la vibración $\nu\text{Cr-O}$ simétrica del CrO_4^{2-} (Hoffmann *et al.*, 2001). La presencia de esta especie de Cr(VI) en el sólido indica la posible interacción y formación del complejo $(\text{ODTMA})_2\text{CrO}_4$. Además, el aumento en las intensidades de las bandas, respecto al espectro del ODTMA libre, a 1051 y 949 cm^{-1} fueron asignadas a los modos νCrO_3 asimétricas de la especie protonada HCrO_4^- y el pequeño hombro a 766 cm^{-1} al modo $\nu\text{Cr-OH}$ asimétrica (Hoffmann *et al.*, 2001; Johnston *et al.*, 2015).

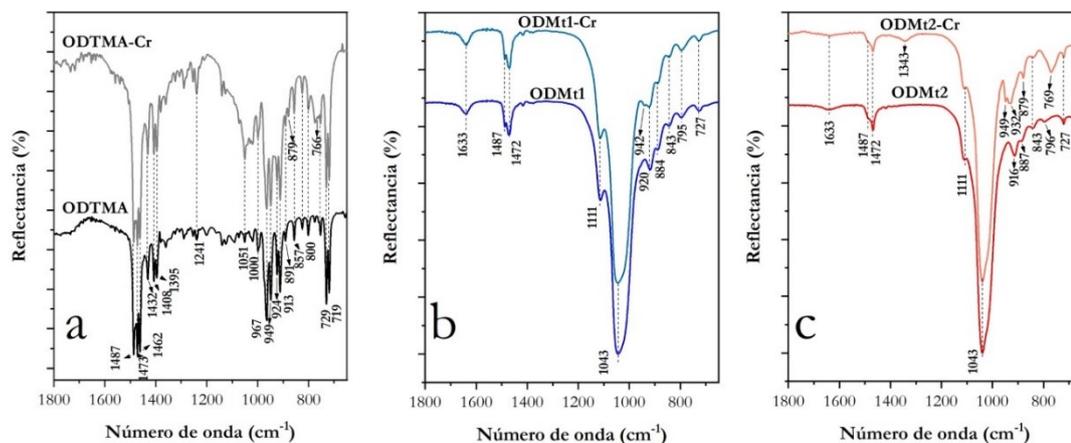


Figura 3.19. Espectros FTIR de las muestras indicadas.

En las OMTs (Figura 3.19b-c) se observaron bandas de absorción intensas a 1487 y 1472 cm^{-1} correspondientes a vibraciones a los modos $\delta\text{CH}_3\text{-N}$ asimétrico y δCH_2 simétrico, respectivamente, debidas al surfactante intercambiado (Gamba *et al.*, 2015). Además, se observó la disminución de la banda a aproximadamente 1633 cm^{-1} , relacionada a la deformación OH del agua en la Mt (intercapa), en la muestra ODMt2 por el importante intercambio de surfactante. En los sólidos adsorbidos con Cr(VI) se

observaron nuevas bandas respecto a los sólidos sin Cr(VI), que está relacionado a la concentración del Cr(VI) adsorbido, 10 mg/g para ODMt1 y 34 mg/g para ODMt2. En ODMt1-Cr (Figura 3.19b), se observó solo una banda a 942 cm^{-1} que fue asignada al modo νCrO_3 asimétricas del HCrO_4^- . Mientras que en ODMt2-Cr (Figura 3.19c) se observaron nuevas bandas a 1343, 949, 932, 879 y 769 cm^{-1} , que como fue indicado previamente, las dos primeras responden a los modos νCrO_3 asimétricas del HCrO_4^- , la tercera a un enlace desigual con el -H (Johnston *et al.*, 2015), la cuarta a la vibración $\nu\text{Cr-O}$ simétrica y la última al modo $\nu\text{Cr-OH}$ asimétrica.

3.4.3 Estudios de desorción

3.4.3.1 – con diferente medio de desorción

En la Tabla 3.8 se pueden observar los porcentajes de desorción de Cr(VI) en ODMt1-Cr y ODMt2-Cr con distintas soluciones o medios de igual concentración.

Tabla 3.8. Porcentaje de desorción de Cr(VI) de ODMt1-Cr y ODMt2-Cr con distintos medios (concentración 0,1 M).

Adsorbente	Concentración adsorbida (mg/g) ⁺	Medio	Concentración desorbida (mg/L)*	Desorción (%) [*]
ODMt1-Cr	8,3 ± 0,8	H ₂ SO ₄	14,0 ± 0,6 (15,1 ± 0,9)	44 ± 2 (46 ± 3)
		HCl	4,1 ± 0,6 (5,3 ± 0,6)	13 ± 2 (16 ± 2)
		HNO ₃	21,8 ± 0,8 (20,9 ± 0,8)	68 ± 3 (64 ± 3)
		KCl	11,5 ± 0,3 (11,9 ± 0,5)	32 ± 2 (31 ± 1)
		KOH	14,7 ± 0,3 (15,0 ± 0,5)	46 ± 1 (46 ± 1)
ODMt2-Cr	26,5 ± 0,9	H ₂ SO ₄	18 ± 2 (18 ± 1)	17 ± 2 (16 ± 1)
		HCl	9 ± 1 (11 ± 1)	9 ± 1 (10 ± 1)
		HNO ₃	54 ± 2 (58 ± 2)	50 ± 3 (52 ± 2)
		KCl	11 ± 1 (12 ± 1)	10 ± 2 (12 ± 1)
		KOH	89 ± 2 (89 ± 3)	83 ± 1 (83 ± 2)

⁺ Concentración equivalente a mg/L como relación sólido/líquido 1 g/L.

^{*} Datos en subíndice son los valores correspondientes a las medidas de Cr_{Total}.

De forma general, los medios ácidos y básicos presentaron mayor porcentaje de desorción de Cr(VI) comparados al medio neutro (KCl). Entre las soluciones ácidas

utilizadas, el HNO₃ es el que presentó mayor porcentaje de desorción de Cr(VI) en ambos adsorbentes de 68 ±3% y 50 ±3% para ODMt1-Cr ODMt2-Cr, respectivamente. En medio básico, también se alcanzaron porcentajes altos de desorción de 46 ±1% y 83 ±1% para ODMt1-Cr y ODMt2-Cr, respectivamente. Mientras que en medio neutro se obtuvieron valores menores de desorción (32 ±2% y 10 ±2% para ODMt1-Cr ODMt2-Cr, respectivamente). Los resultados obtenidos, marcaron mayores porcentajes de desorción de Cr(VI) en medio básico, particularmente, para la ODMt2-Cr, que es el adsorbente que obtuvo mayor capacidad de adsorción de este metal. Las pequeñas diferencias encontradas entre las medidas de Cr(VI) y Cr_{Total} en medio ácido, podrían indicar la presencia de reducción de Cr(VI) por la concentración de ácido usada (0,1 M), debido al potencial redox positivo alto (+1,33 V), según la siguiente reacción (Cotton *et al.*, 2000):



La reacción anterior muestra que el Cr(VI) es un oxidante fuerte en soluciones ácidas. Mientras que en soluciones básicas, el Cr(VI) cambia a la especie iónica CrO₄²⁻ y tiende a ser menos oxidante.



Además, la elevada concentración de ácido, como los usados en este estudio, pueden generar la reducción de Cr(VI) a bajas concentraciones, siendo medios no recomendados para el estudio de especiación de Cr en soluciones acuosas (Archundia *et al.*, 1993; Pezzin *et al.*, 2004).

Estos resultados están de acuerdo con los métodos utilizados para la conservación y preservación de metales pesados en soluciones acuosas, donde se indica utilizar HNO₃ para la determinación de Cr_{Total} por AA (no específico para las especie de Cr) y un medio básico para Cr(VI) para el método colorimétrico (UV/Vis) (Clescerl *et al.*, 1998).

Debido a que las adsorciones de Cr(VI) fueron realizadas a una relación de 1 g/L, la cantidad adsorbida en cada sólido se puede considerar como concentración de Cr(VI) en solución (8,3 y 26,5 mg/L para ODMt1-Cr y ODMt2-Cr, respectivamente) (Figura 3.11). Así, las concentraciones desorbidas de Cr(VI) con un cuarto de volumen inicial,

evidenció la concentración de este con todos los medios de adsorción, siendo mayor para la ODMt2-Cr con el KOH (89 ± 2 mg/L). Esto demuestra la factibilidad de desorción en volúmenes menores a los de adsorción.

Los resultados encontrados fueron utilizados para las adsorciones en columna que se muestran en las siguientes secciones.

3.4.3.2 – Efecto de la fuerza iónica

La desorción a distinta fuerza iónica con soluciones de KCl, con un cuarto del volumen de adsorción, se muestra en la Figura 3.20.

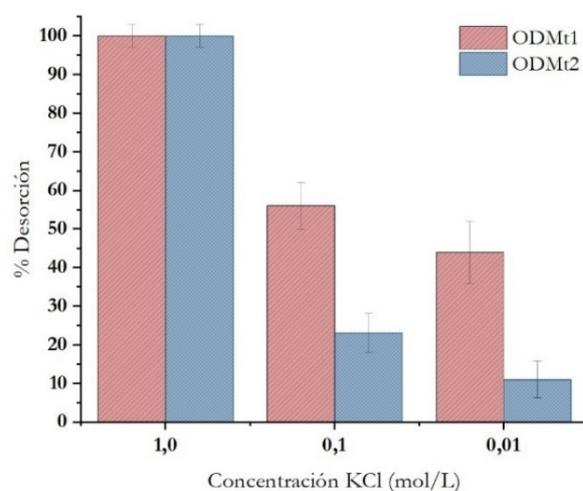


Figura 3.20. Desorción de Cr(VI) a diferente fuerza iónica con soluciones de KCl para ODMt1-Cr y ODMt2-Cr. Las concentraciones utilizadas de KCl son las indicadas.

Como fue analizado previamente, la desorción con la solución de KCl 0,1 M presentó bajo porcentaje de desorción del Cr(VI) alcanzando 32% y 10% para ODMt1 y ODMt2, respectivamente. La variación de la concentración de la solución de KCl permitió evidenciar la mayor fuerza de interacción entre el Cr(VI) y el ODMt2, respecto a la que ocurre entre el Cr(VI) y el ODMt1, como fue indicado en las isotermas de adsorción (*ver* sección 3.4.2.2). Tomando como 100% los porcentajes de desorción con KCl 1M (47% y 43% para ODMt1 y ODMt2, respectivamente), con la disminución de la concentración de KCl, se observó cómo los porcentajes de desorción son mayores para la ODMt1, de 56% con 0,1 M y de 43% con 0,01M. Mientras que, para la ODMt2 se obtuvo un 23% y 11% con KCl 0,1 y 0,01 M, respectivamente.

A pesar de los elevados porcentajes obtenidos con concentración de 1M de KCl, estos valores siguen siendo inferiores a los obtenidos con KOH, por lo que el mejor medio de desorción en las condiciones estudiadas fue el KOH 0,1 M.

3.4.4 Efecto de la luz en sistema *batch* y adsorciones consecutivas de Cr(VI) en ODMt1 y ODMt2

Un efecto importante que incrementó la remoción de Cr(VI) fue encontrado experimentalmente al realizar estudios de adsorción en presencia de luz. Este efecto es relevante para el proceso de remoción de este contaminante de efluentes contaminados. Es por ello que en este estudio se contempló estudiar el efecto de la luz en las isotermas y cinéticas de adsorción, para lo cual se utilizaron las mismas condiciones que las indicadas en secciones anteriores, realizadas en oscuridad.

3.4.4.1 Isotermas y cinéticas de adsorción

Las isotermas de adsorción de Cr(VI) en ODMt1 y ODMt2 expuestas a la luz a pH y relación sólido/líquido de 1 g/L son mostradas en la siguiente figura.

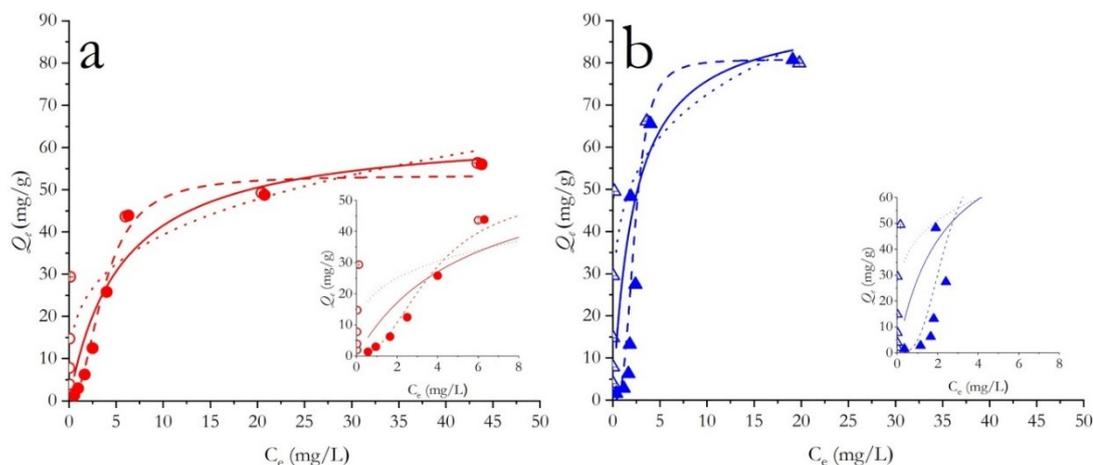


Figura 3.21. Isotermas de adsorción expuestas a la luz a pH 3 y relación sólido/líquido de 1 g/L en a) ODMt1 y b) ODMt2. Los símbolos vacíos y rellenos indican, respectivamente, la adsorción de Cr(VI) y Cr_{Total}. Las líneas muestran los ajustes a los modelos: Langmuir (línea continua), Freundlich (línea punteada) y Sips (línea intermitente). Recuadros en cada figura, corresponden a la ampliación de las isotermas a bajas C_e.

En ambas OMts, la Q_e se incrementó con respecto a las adsorciones realizadas en la oscuridad de 10 mg/g a 57 mg/g y de 35 mg/g a 80 mg/g para ODMt1 y ODMt2 (Figura 3.11), respectivamente. Este comportamiento fue relacionado a la presencia de luz durante la adsorción que podría implicar una reducción de Cr(VI) a Cr(III), como será discutido más adelante.

Además, después de la adsorción de Cr(VI), expuestas a la luz, se observó un aumento de pH de las suspensiones. El seguimiento continuo del pH de las adsorciones a la oscuridad y a la luz (Figura 3.22), evidenció el aumento del pH desde los primeros minutos de adsorción para ambas OMts, incrementando de pH 3,0 a 4,4 para la ODMt1 (Figura 3.22a) y de pH 3,0 a 3,9 para la ODMt2 (Figura 3.22b). Mientras que, las adsorciones a la oscuridad se mantuvieron constantes a pH 3. También, simultáneamente, el color de ambas muestras cambió de color amarillo a café cuando la adsorción de Cr(VI) fue realizada en presencia de luz, mientras que en la oscuridad el color se mantiene constante (amarillo), como se observa en las imágenes insertadas en la Figura 3.22.

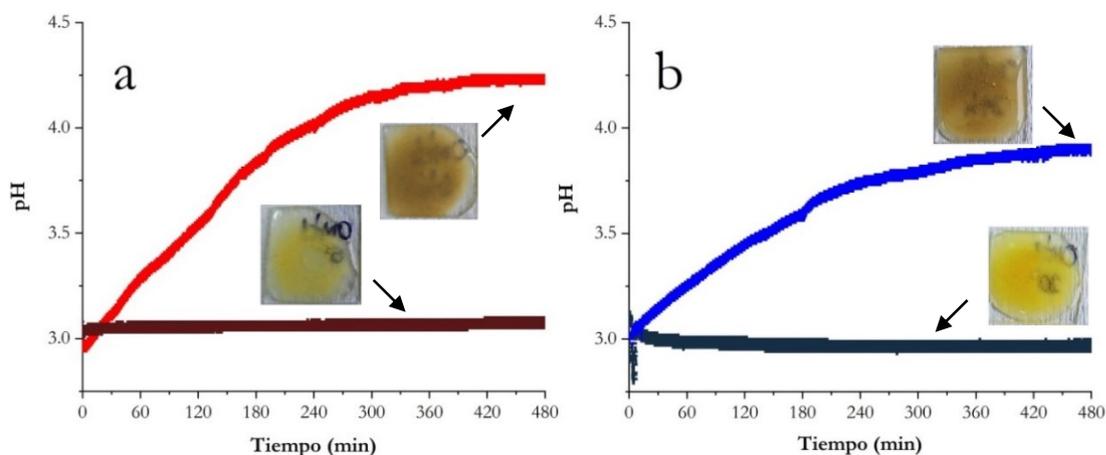


Figura 3.22. Cambios de pH vs tiempo de las adsorciones de Cr(VI) en a) ODMt1 y b) ODMt2, realizadas en oscuridad (línea oscura) y a la luz (línea clara). Las imágenes corresponden a los sólidos obtenidos después de la adsorción en cada condición.

Los incrementos de pH fueron previamente asignados a la formación de complejos superficiales de esfera interna, que transfieren el exceso de carga negativa a la superficie de los adsorbentes, compensado por la adsorción de H^+ de la solución (Qurie *et al.*, 2013). Sin embargo, el $HCrO_4^-$ que es reducido al complejo hexaacuo de Cr(III),

$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, también implicaría el consumo de H^+ y la oxidación de materia orgánica (Cotton *et al.*, 2000).

Las diferencias encontradas entre el $\text{Cr}(\text{VI})$ y Cr_{Total} en el rango de bajas concentraciones (recuadros en Figura 3.21), podrían evidenciar la reducción de $\text{Cr}(\text{VI})$ a $\text{Cr}(\text{III})$, con la liberación del $\text{Cr}(\text{III})$ a la solución por una posible repulsión con los grupos amonio del surfactante. Aunque, en rangos altos de concentraciones, los valores de $\text{Cr}(\text{VI})$ y Cr_{Total} no presentaron diferencias significativas, indicando que el $\text{Cr}(\text{III})$ no es liberado de la superficie de las OMts después del proceso de reducción del $\text{Cr}(\text{VI})$. Este último comportamiento podría indicar una menor repulsión entre el $\text{Cr}(\text{III})$ y el surfactante, por lo que el $\text{Cr}(\text{III})$ sería retenido por la superficie negativa de la Mt, como será clarificado con los resultados de espectroscopia de reflectancia difusa (ERD) y fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Resumiendo, los resultados mostraron que el porcentaje de remoción de $\text{Cr}(\text{VI})$ en condiciones de luz, a pesar del cambio de pH dentro del tiempo de equilibrio entre ambas muestras, fueron de 88% y de 100% para la ODMt1 y ODMt2, respectivamente, con una relación sólido/líquido de 1 g/L, resultados acordes a los reportados previamente a pH 3 (Qurie *et al.*, 2013). Mientras, el bajo porcentaje de remoción de $\text{Cr}(\text{VI})$ obtenido en oscuridad para la mismas relación sólido/líquido (20,6% para ODMt1 y 69% para ODMt2) indicó la ausencia de un proceso de reducción de $\text{Cr}(\text{VI})$, solamente presente en condiciones de luz, con lo cual en presencia de luz además de un más alto porcentaje de remoción podría tener la ventaja adicional de reducir el tóxico $\text{Cr}(\text{VI})$ a $\text{Cr}(\text{III})$, última especie de menor toxicidad.

En la Tabla 3.9 se muestran los parámetros obtenidos por los ajustes de Langmuir, Freundlich y Sips, de las isothermas de adsorción de $\text{Cr}(\text{VI})$ a pH inicial 3 y relación sólido/líquido de 1 g/L en condiciones de luz. El valor alto del R^2 y bajo del RECM para el modelo de Sips indicó la heterogeneidad de la superficie, el cual es combinación de las hipótesis planteadas en los modelos de Langmuir y Freundlich. Además, se obtuvo un incremento de la capacidad máxima de adsorción de $\text{Cr}(\text{VI})$ de 53 ± 2 mg/g para la ODMt1 y de 81 ± 4 mg/g para la ODMt2, valores mayores a los obtenidos en condiciones de oscuridad en las mismas condiciones, 13 ± 2 mg/g y $34,8 \pm 0,5$ mg/g para ODMt1 y ODMt2, respectivamente (Tabla 3.5).

También, se observó un aumento de la K_a , que representa la afinidad del material por el adsorbato, con el aumento del contenido orgánico de las muestras que soporta las

interacciones electroestáticas entre el HCrO_4^- y el grupo amonio catiónico del surfactante, como también fue evidenciado en las adsorciones en oscuridad.

Igualmente, los valores de R_L comprendidos entre $0 < R_L < 1$ para las dos muestras, indica la adsorción favorable sobre el rango de concentración analizado (2-100 mg/L), siendo mayor a C_0 bajas.

Tabla 3.9. Parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos no lineales de Langmuir, Freundlich y Sips, de las isotermas de adsorción de Cr(VI) en ODMt1 y ODMt2 en presencia de luz a relación sólido/líquido de 1g/L y pH inicial 3.

Modelo	Parámetro	Adsorbente	
		ODMt1	ODMt2
Langmuir	Q_m (mg/g)	64 ± 7	93 ± 13
	K_L (L/mg)	$0,2 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,3$
	R^2	0,983	0,975
	RECM	0,74	0,92
	R_L	0,7-0,05	0,6-0,02
Freundlich	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$)	21 ± 7	44 ± 11
	n	4 ± 1	5 ± 2
	R^2	0,963	0,963
	RECM	1,11	1,12
	Q_m (mg/g)	53 ± 2	81 ± 4
Sips	K_s (L/mg)	$0,05 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,04$
	n	$2,2 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,8$
	R^2	0,996	0,994
	RECM	0,35	0,46

Las cinéticas de adsorción de Cr(VI) en las OMTs en presencia de luz se muestran en la Figura 3.23. Al igual que las isotermas de adsorción, las cinéticas en presencia de luz para las OMTs presentaron diferencias entre las C_e del Cr(VI) y el C_{Total} en solución. Esto indicó que hay reducción del Cr(VI) a Cr(III), siendo este último liberado a la solución con el aumento del tiempo.

Los modelos cinéticos suponen que las concentraciones de las distintas especies presentes se mantienen cuasi constantes (variación muy pequeña de la concentración),

por lo que la velocidad de reacción depende únicamente a la variación de la concentración del Cr(VI) debida a la reacción química. Debido a que, en presencia de luz, el pH varía para ambas OMTs (Figura 3.22) indicando que la reacción depende también de la variación de la concentración de protones, la aplicación de los modelos cinéticos no corresponde, siendo inadecuado derivar en una ley de velocidad.

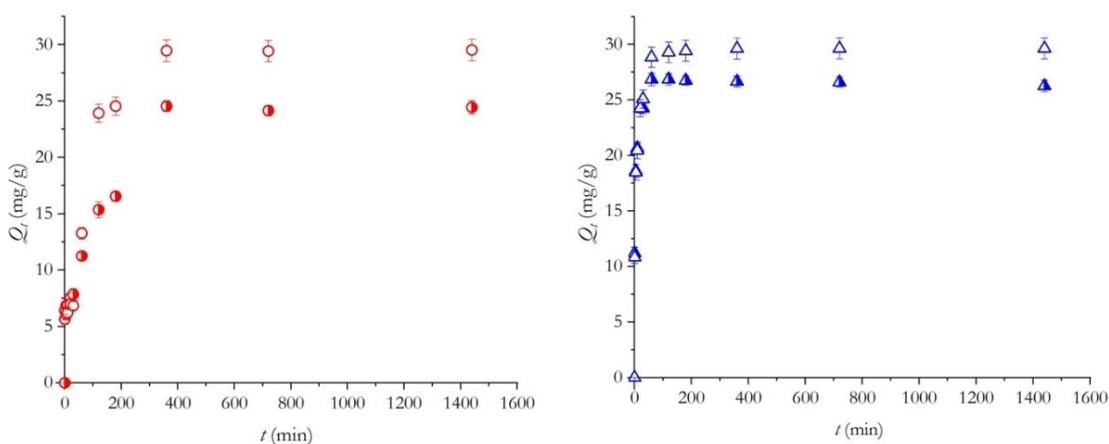


Figura 3.23. Cinética de adsorción de Cr(VI) en ODMt1 (○) y ODMt2 (△), a pH 3 y a una relación sólido/líquido de 1 g/L. Símbolos medio llenos y vacíos indican medidas de Cr_{Total} y Cr(VI), respectivamente.

3.4.4.2 Caracterización de los sólidos

3.4.4.2.1 Espectroscopia de reflectancia difusa UV/Vis (ERD)

Para determinar el efecto de la luz en la reducción de Cr(VI) en las OMTs, se utilizó la espectroscopia de reflectancia difusa (ERD). Los espectros de ERD pueden ser usados para estudiar los estados de oxidación de Cr sobre los sólidos (Weckhuysen *et al.*, 1993; Weckhuysen *et al.*, 1994), ya que esta espectroscopia proporciona información sobre las contribuciones de los componentes orgánicos e inorgánicos presentes en la muestra. Los cambios de color que se observó entre las OMT-Cr en la luz (OMt-Cr*), respecto a las OMT-Cr en la oscuridad (Figura 3.22), fueron comparados a través de los espectros ERD, como se observa en la Figura 3.24.

El espectro de absorción de la solución de Cr(VI) a pH 3 presentó dos bandas intensas de absorción a 257 y 350 nm (Figura 3.24a), características para la transferencia de carga electrónica O-Cr⁶⁺ de los cromatos en una estructura tetraédrica (Bensalem *et al.*, 1997; Weckhuysen *et al.*, 1994). Asimismo, se observó la aparición de un hombro alrededor de 444 nm que es atribuido a la presencia de especies de dicromato (Singh *et*

al., 2009; Weckhuysen *et al.*, 1994). Las bandas no presentan modificación ni en oscuridad o a la luz debido a la estabilidad química que presenta las sales de dicromato, lo cual permite su uso como patrón primario (Leita *et al.*, 2009).

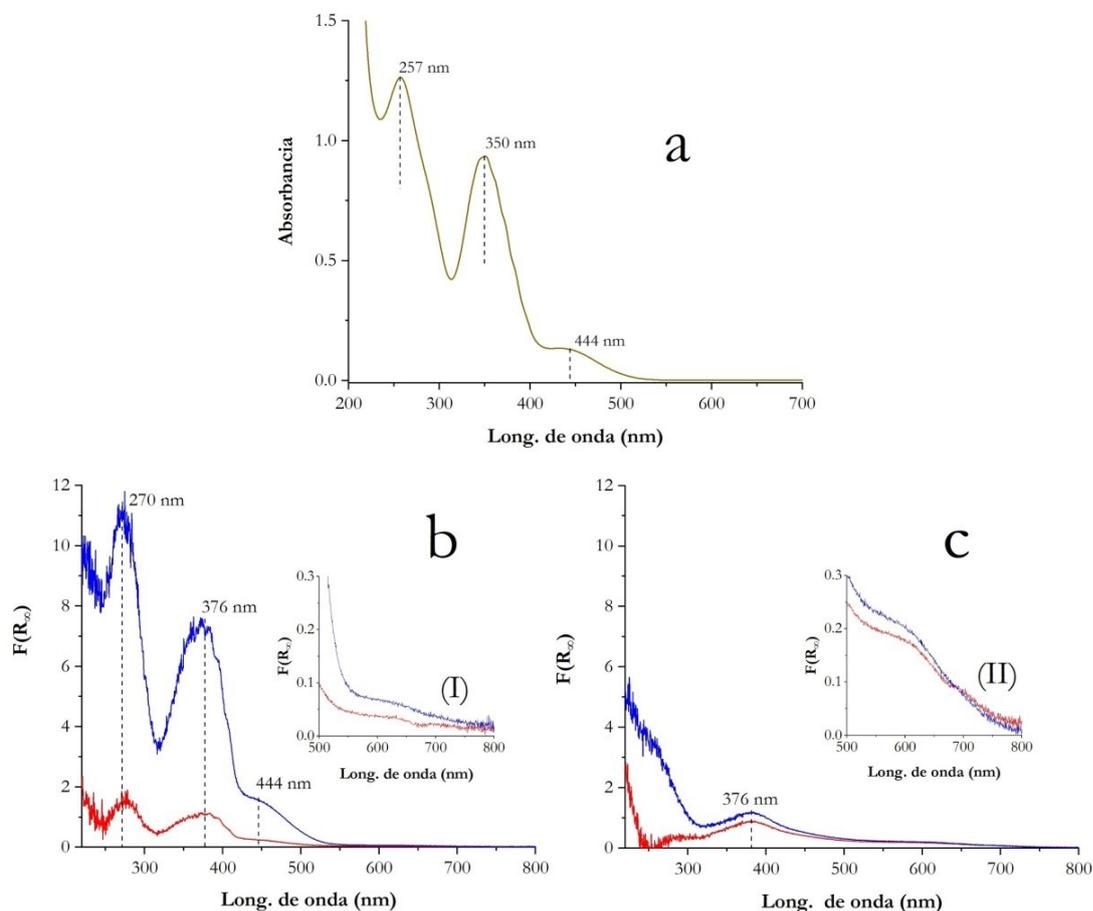


Figura 3.24. Espectro de: a) absorción de Cr(VI) a pH 3; y espectros de ERD de Cr(VI) de la ODMt1-Cr (—) y ODMt2-Cr (—) en b) condiciones de oscuridad y c) en presencia de luz. Recuadros muestran: I) y II) región de absorción entre 500-800 nm para las mismas muestras (eje Y aumentado x20), respectivamente.

Para la ODMt1-Cr y ODMt2-Cr, en condiciones de oscuridad (Figura 3.24b), las bandas de adsorción de Cr(VI) se desplazaron hacia valores mayores de longitud de onda respecto a las bandas en solución, ubicadas alrededor de 270 nm y 376 nm, respectivamente. Este desplazamiento podría indicar la transferencia de la carga electrónica intramolecular del $O-Cr^{6+}$ con el grupo amonio del surfactante que estabiliza el complejo formado, como previamente fue reportado para ácidos húmicos (Leita *et al.*, 2009). Además, el incremento en la intensidad de la banda en 376 nm (Figura 3.24b)

podría ser relacionado con el incremento de la adsorción de Cr(VI) de 10 mg/g a 35 mg/g para ODMt1-Cr y ODMt2-Cr, respectivamente, como fue mostrado en las adsorciones en *batch* en oscuridad (*ver* sección 3.4.2.2).

Al exponerse a la luz, se observaron diferentes cambios en los espectros de ERD de la ODMt1-Cr* y ODMt2-Cr* (Figura 3.24c). Aunque las cantidades de Cr(VI) adsorbido es 4,4 y 1,4 veces mayor para la ODMt1 y ODMt2, respectivamente, una disminución de la intensidad de la banda a 376 nm y la casi desaparición de la banda a 270 nm, apuntan a una disminución de la concentración de Cr(VI) adsorbido en ambas muestras en condiciones de luz. Incluso para las cantidades de Cr(VI) adsorbido de 53 mg/g y 81 mg/g para ODMt1-C* y ODMt2-Cr*, respectivamente (*ver* Anexo A, Figura A 2), las bandas en 370 nm y 276 nm no alcanzaron las intensidades obtenidas para las OMTs en oscuridad, 10 mg/g y 35 mg/g de Cr(VI) (Figura 3.24b).

La presencia de un pequeño hombro a 629 nm (Figura 3.24c) fue asignado a la especie de Cr(III), Cr₂O₃ (Singh *et al.*, 2009), que evidenció la presencia de Cr(III) en los sólidos por reducción de Cr(VI) en condiciones de luz (Weckhuysen *et al.*, 1994), que además explica las diferencias entre las intensidades de las bandas obtenidas (Figura 3.24b y c). Igualmente, debido a la presencia de la luz, se observó diferencias en las intensidades de las bandas a 629 nm entre los espectros de los recuadros (I) y (II) de la Figura 3.24b y Figura 3.24c, respectivamente.

Esto confirmó la hipótesis sugerida en las isothermas de adsorción de Cr(VI), en presencia de luz (Figura 3.21), que el Cr(III) no es liberado de la superficie de las OMTs después de la reducción del Cr(VI) a C₀ altas.

3.4.4.2.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para confirmar el proceso de adsorción/reducción de Cr(VI) sobre las OMTs en condiciones de luz, se utilizó el análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para observar los cambios en la superficie de los sólidos debido a las interacciones del Cr. En la Tabla 3.10 se resumen las proporciones atómicas de los elementos presentes en las muestras ODMt1-Cr* y ODMt2-Cr* obtenidas de los análisis de XPS.

La relación de C1s/Si2p fue calculado para cada sólido, obteniendo un valor de 0,23 para la Mt, de acuerdo con resultados de XPS previamente publicados (Torres Sánchez *et al.*, 2011), y un aumento a 2,93 y 6,12 para ODMt1-Cr* y ODMt2-Cr*,

respectivamente, indicando el recubrimiento de la superficie por el surfactante (Schampera *et al.*, 2016), como fue indicado en el capítulo anterior (*ver* sección 2.5.7).

Tabla 3.10. Proporción atómica (fracciones molares en %) de cada elemento obtenido para las muestras indicadas.

Elemento	Sólido		
	Mt (%)	ODMt1-Cr* (%)	ODMt2-Cr* (%)
C1s	5,7 ± 0,9	36 ± 2	52 ± 4
N1s	0	0,87 ± 0,04	1,3 ± 0,2
O1s	61±4	44 ± 1	32 ± 5
Na1s	1,66±0,05	0,01 ± 0,02	0
Mg2s	1,86 ± 0,24	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,2
Al2p	8,47 ± 0,78	4,4 ± 0,2	2,9 ± 0,5
Si2p	20,4 ± 0,7	12 ± 2	8,5 ± 0,9
K2p	0,30 ± 0,06	0,03 ± 0,04	0,08 ± 0,03
Ca2p	0,44 ± 0,07	0,29 ± 0,01	0,30 ± 0,02
Cr2p	0	1,0 ± 0,2	1,5 ± 0,5
Fe2p	0,7 ± 0,1	0,63 ± 0,02	0,42 ± 0,01

El ingreso del surfactante en la Mt generó una importante disminución de los cationes interlaminares (Na^+ , K^+ y Ca^{2+}) en las OMT-Cr*, de acuerdo con los resultados reportados para otros surfactantes (Schampera *et al.*, 2015; Schampera *et al.*, 2016). Las fracciones molares de Mg y Fe disminuyeron, así como las del Si y Al, con el aumento del surfactante en las OMTs-Cr* que es debida, como ya se indicó, al recubrimiento del surfactante en la superficie de los sólidos (Schampera *et al.*, 2015; Schampera *et al.*, 2016).

La relación Mg2s/Si2p y Fe2p/Si2p se detectaron en cantidades similares (alrededor de 0,04%) en Mt y Mt-Cr*, corroborando su presencia principalmente como sustituciones isomórficas en la capa octaédrica de la Mt. Siendo el Fe descartado en el proceso de reducción del Cr(VI) al no detectarse Fe^{2+} en la estructura de Mt por espectroscopia Mössbauer, como fue reportado previamente (Barraqué *et al.*, 2018; Yarza *et al.*, 2020)

Con el fin de determinar la adsorción/reducción del Cr(VI) en presencia de luz, fueron analizados los espectros XPS de alta resolución del Cr $2p$ y del N $1s$ de las ODMt1-Cr* (Figura 3.25a y c, respectivamente) y ODMt2-Cr* (Figura 3.25b y d, respectivamente). En la región de Cr $2p$, la señal del orbital $2p$ se presenta desdoblada (doblete) por el acoplamiento espín-orbital, por lo que el electrón puede estar en los estados $2p_{3/2}$ o $2p_{1/2}$. El Cr(III) se encuentra en energías de enlace de alrededor 576,4-577,0 eV para Cr $2p_{3/2}$ y 586,2-586,9 eV para Cr $2p_{1/2}$, mientras para el Cr(VI) entre 578,3-579,8 eV y 588,1-589,1 eV para Cr $2p_{3/2}$ y Cr $2p_{1/2}$, respectivamente (Park *et al.*, 2008). Entre tanto, en la región del N $1s$, se ajustaron dos picos alrededor de 403,5 eV y 402,7 eV, acordes a energías de enlace del N en -NO y R $_3$ -N, respectivamente, como fue indicado previamente (Han *et al.*, 2020; Schampera *et al.*, 2016).

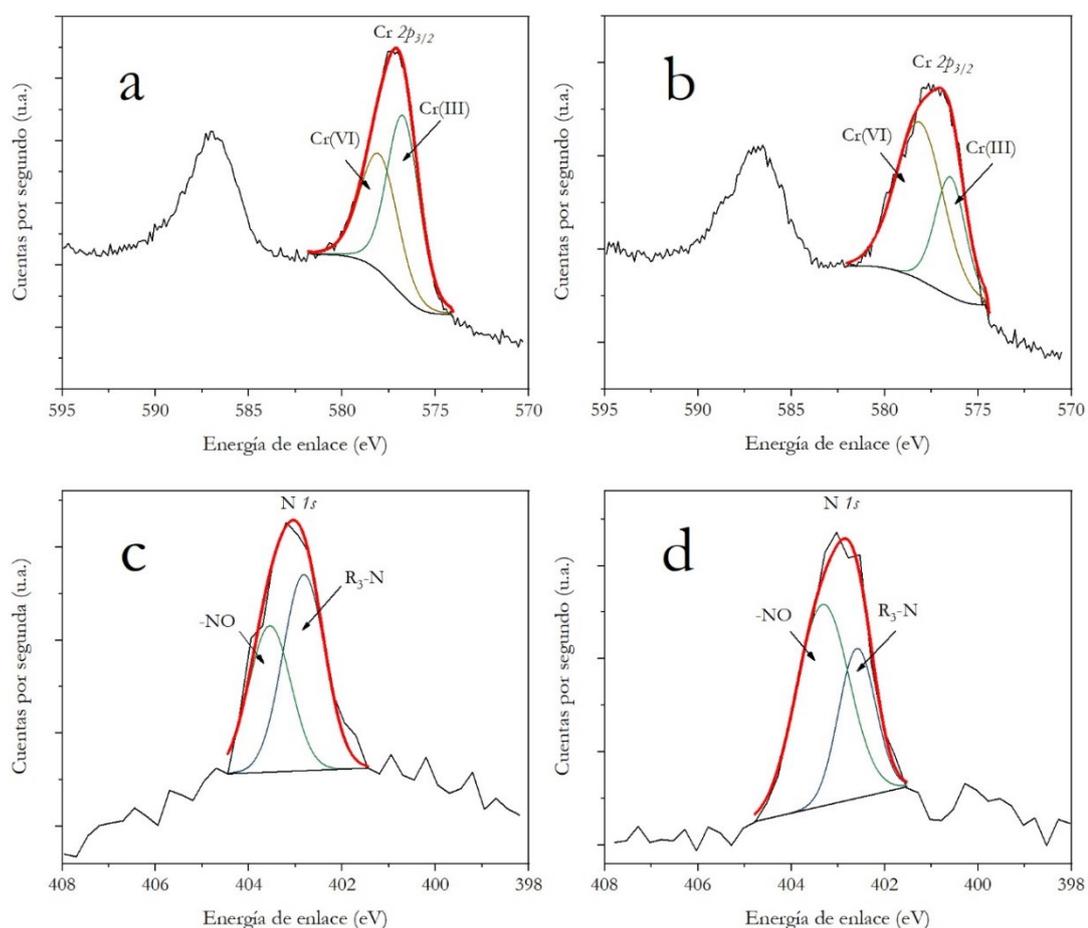


Figura 3.25. Espectros XPS de alta resolución del Cr $2p_{3/2}$ para a) ODMt1-Cr* y b) ODMt2-Cr*. Espectros de alta resolución del N $1s$ para c) ODMt1-Cr* y d) ODMt2-Cr*.

En la Tabla 3.11 se muestra las relaciones de las áreas de las distintas especies en ODMt1-Cr* y ODMt2-Cr* que fueron obtenidas de las deconvoluciones de los picos observados en la Figura 3.25.

La relación de las áreas relativas de Cr(III)/Cr(VI) son cercanas a las encontradas para el R₃-N/-NO, en ambas OMts-Cr*, lo cual corroboró que en el proceso de reducción de Cr(VI) está involucrada la oxidación del grupo amonio. Las áreas relativas de Cr(III)/Cr(VI) mayor que 1 para las ODMt1-Cr* y de 0,49 para la ODMt2-Cr*, fueron acordes con los resultados del pH obtenidos, donde ODMt1-Cr* y ODMt2-Cr* presentaron un aumento de 1,4 y 0,9 unidades de pH, respectivamente (Figura 3.22), indicando una mayor reducción para la muestra ODMt1 por el mayor consumo de H⁺.

Tabla 3.11. Relación de las especies de las muestras indicas calculadas de los datos de XPS.

Muestra	Cr(III)/Cr(VI) (576,77/578,86)	R ₃ -N/-NO (402,7/403,5)
ODMt1-Cr*	1,32	1,32
ODMt2-Cr*	0,49	0,52

3.4.4.2.3 DRX y Potencial ζ

La caracterización de las OMts-Cr* por DRX y medidas de potencial ζ se muestran en la Figura 3.26a y b, respectivamente. Los difractogramas de las muestras expuestas a la luz no mostraron ningún cambio importante en el espaciado interlaminar de las muestras, lo que indicó que este espacio no se encuentra involucrado en el proceso de retención/reducción del Cr(VI), como se mencionó previamente para las muestras obtenidas en oscuridad.

En el caso de las curvas de potencial ζ (Figura 3.26b) se observaron cambios para las muestras en presencia de luz, respecto a las muestras en oscuridad, evidenciando cambios a nivel superficial de los adsorbentes. Igualmente, se analizaron las curvas de potencial ζ de las muestras a dos C₀ de Cr(VI) en presencia de luz, 50 y 100 mg/L, para comparar la variación de las mismas con el aumento del Cr adsorbido.

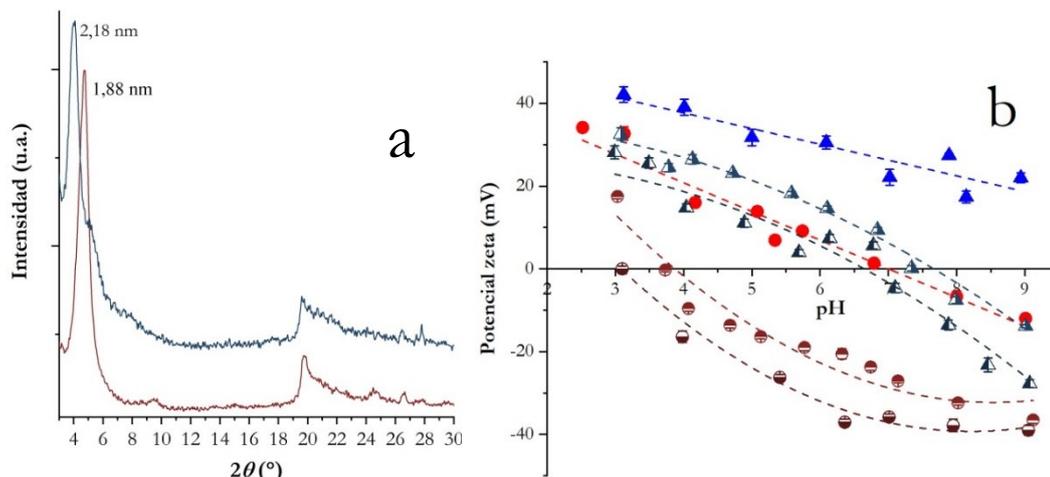


Figura 3.26. a) Difractogramas parciales para ODMt1-Cr* (—), ODMt2-Cr* (—). b) curvas de potencial ζ vs. pH de ODMt1-Cr* (C_0 50 mg/L (○); C_0 100 mg/L (□)), ODMt2-Cr* (50 mg/L (△); C_0 100 mg/L (◇)), ODMt1-Cr (●) y ODMt2-Cr (▲). Las líneas no presentan significado físico, solo son incluidas para un mejor seguimiento de los datos experimentales.

Teniendo en cuenta las Q_e para cada C_0 (50 y 100 mg/L), siendo para ODMt1-Cr* de 44 y 53 mg/g y para ODMt2-Cr* de 48 y 81 mg/g, respectivamente. Mientras que Q_e de los sólidos en oscuridad es 10 mg/g para ODMt1-Cr y de 34,8 mg/g para ODMt2-Cr. Lo cual indicó un decaimiento de los valores del potencial ζ con el aumento del Cr adsorbido en la superficie externa. Para explicar el comportamiento observado se podrían plantear las siguientes situaciones:

- Pérdida del surfactante de la superficie externa de los sólidos por formación de pares iónicos entre el HCrO_4^- y el grupo amonio del surfactante, como fue evidenciado por Tg en la ODMt2-Cr (Figura 3.18e),
- La reducción del Cr(VI) a Cr(III) donde se encuentra involucrado el grupo amonio, genera pérdidas de carga positiva por la oxidación, también podría disminuir los valores de potencial ζ ,
- El Cr(III) también podría generar la desorción del surfactante por intercambio catiónico, generando liberación del surfactante.

3.4.4.2.4 Análisis termogravimétrico (Tg/DTg)

Los análisis termogravimétricos de las OMTs-Cr* se pueden observar en la Figura 3.27 y las pérdidas correspondientes de las masas se resumen en la Tabla 3.12, en los rangos analizados para las OMTs.

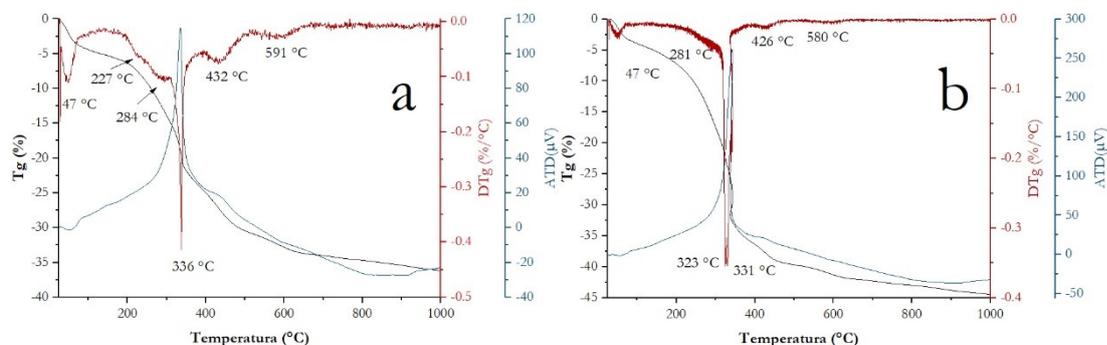


Figura 3.27. Curvas Tg, DTg y ATD de a) ODMt1-Cr* y b) ODMt2-Cr*.

En el rango I se observó para ambas OMTs-Cr* un mayor porcentaje (5,3%) debido al agua fisisorbida a 47 °C, respecto a lo obtenido para las OMTs-Cr (2,7 y 4,3% para ODMt1-Cr y ODMt2-Cr, respectivamente) que podría asignarse a la presencia de Cr(III), por complejos hexa-acuo (Magini, 2018).

Tabla 3.12. Porcentajes de pérdida de masas para las muestras indicadas.

Muestra	Rango (°C)		
	I	II	III
	25-150	150-500	500-1000
	(%)	(%)	(%)
ODMt1-Cr*	5,3	26,6	6,1
ODMt2-Cr*	5,3	36,3	5,1

Al igual como se observó para las OMTs-Cr en oscuridad, las OMTs-Cr* adsorbidas en presencia de luz presentaron cambios en la forma de combustión del surfactante. Los procesos debidos a la combustión de la materia orgánica complejada con el Cr son altamente exotérmicos generando un mayor porcentaje de pérdida en el rango II de temperatura y menor porcentaje de pérdida en el rango III.

Los porcentajes de pérdidas de masa totales (rango II y III) de 32,7% para ODMt1-Cr* y de 41,4% para ODMt2-Cr*, evidenció mayor pérdida de surfactante para la

ODMt2-Cr*, que reforzaría las suposiciones planteadas para la disminución de los valores positivos del potencial ζ (Figura 3.26b). Aunque se observó un aumento del porcentaje en la ODMt1-Cr* (32,7%) respecto al obtenido para la ODMt1 y ODMt1-Cr (28,2%), proceso que podría relacionarse al Cr(III), asignado a la deshidroxilación de especies de Cr(III) (Volzone *et al.*, 2003), como el $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, que se generan por hidrolisis a partir de pH cercanos de 4 (Zhitkovich, 2011).

3.4.4.2.5 Infrarrojo (FT-IR)

La caracterización de las OMts-Cr* por el análisis de los espectros de FT-IR se muestran en la Figura 3.28 en el rango de número de onda comprendido entre 1800-650 cm^{-1} , rango donde se observaron nuevas bandas y cambios en las bandas respecto a la OMts-Cr (Figura 3.19).

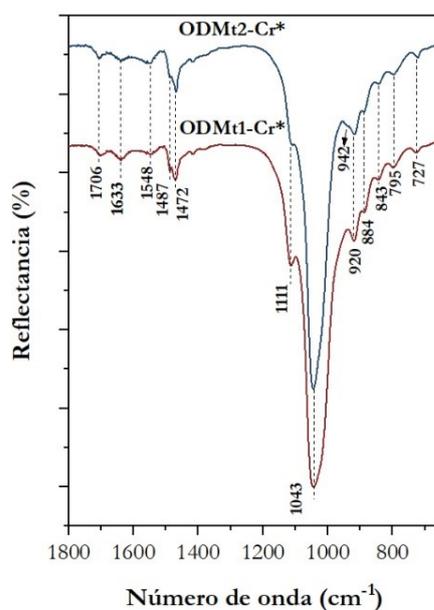


Figura 3.28. Espectros FT-IR de las muestras indicadas en el rango 1800-650 cm^{-1} .

En la ODMt1-Cr* no se observó la banda a 942 cm^{-1} , previamente encontrada en la ODMt1-Cr (Figura 3.19b), asignada al modo νCrO_3 asimétrico del HCrO_4^- . Igualmente, para la ODMt2-Cr* no se observaron la mayoría de las bandas asignadas al HCrO_4^- , identificadas previamente en el espectro de ODMt2-Cr (Figura 3.19c). Aunque se observó un pequeño hombro a 942 cm^{-1} , que como fue asignado previamente, responde a los modos νCrO_3 asimétricas de HCrO_4^- , (Johnston *et al.*, 2015). Estas observaciones indicarían la baja presencia de especies aniónicas del Cr(VI) (HCrO_4^-) a causa de la

reducción a la luz, resultados acordes a los obtenidos por ERD (sección 3.4.4.2.1) y por XPS (sección 3.4.4.2.2). La aparición de la banda a 1548 cm^{-1} puede ser atribuida a la vibración del grupo $\nu\text{N-O}$, banda encontrada en nitro compuestos, que concuerda con los resultados por XPS (sección 3.4.4.2.2). Mientras que la banda a 1706 cm^{-1} , asignada al grupo $\nu\text{C=O}$, podría evidenciar la oxidación de la cadena alquílica o metilos del surfactante, los cuales no fueron evidenciados por XPS (no mostrados).

En base a los resultados obtenidos, el mecanismo de adsorción/reducción de Cr(VI) a la luz sobre las OMts podría ser: Una primera etapa de adsorción de la especie aniónica HCrO_4^- por interacción electroestáticas con el grupo catiónico amonio del surfactante, como lo encontrado en oscuridad. Seguido, por la reducción del Cr(VI) a Cr(III), proceso que es catalizado por la luz y que conlleva también consumo de H^+ , además de la oxidación del grupo amonio. La comprensión del mecanismo de oxidación del grupo amonio, involucra la realización futura de otros estudios.

3.4.4.3 Adsorciones consecutivas de Cr(VI)

Las adsorciones consecutivas fueron realizadas con el objetivo de evaluar la efectividad de los adsorbentes para un uso tecnológico en procesos consecutivos de adsorción de adsorción de Cr(VI) a baja concentración de Cr(VI), en condiciones de oscuridad y luz (Figura 3.29).

Para ambas OMts, se observó la disminución de la Q_e , con similar comportamiento de los valores de Cr(VI) y de Cr_{Total} , en oscuridad con cada ciclo de adsorción realizado (Figura 3.29a y b). Como los Q_e están calculado con una relación de 1 g/L entonces la Figura 3.29a y b también muestran el porcentaje de remoción en cada ciclo (C_0 10 mg/L). La ODMt1 presentó una remoción de alrededor del 50% en el primer ciclo, mientras que en el segundo ciclo solo se obtuvo una remoción del 15%. En el caso de la ODMt2, en los dos primeros ciclos presentó remoción cercana al 100%, en el tercer ciclo de 70% y en el cuarto de alrededor de 25%. Estos resultados indicaron una rápida saturación de los sitios de adsorción de las OMts por el Cr(VI) en los primeros ciclos de adsorción, e igualmente la ausencia de Cr(III).

Cuando las adsorciones fueron realizadas en condiciones de luz, se observaron cambios importantes, como fue también evidenciado en las isothermas y cinéticas. Las diferencias entre las curvas de Cr(VI) y en Cr_{Total} evidenció la reducción de Cr(VI) a Cr(III) y liberación del mismo a la solución. Como se mencionó anteriormente,

analizando los porcentajes de remoción del Cr(VI) especie más tóxica, la ODMt1 (Figura 3.29a) presentó una remoción cercana al 100% en el primer ciclo y una disminución al 90% en el segundo ciclo, hasta llegar a un 20% en el último ciclo. En el caso de la ODMt2 (Figura 3.15b) presentó una remoción de Cr(VI) de alrededor del 100% hasta el ciclo 7, y disminuyó hasta el 50% en el ciclo 10, evidenciando la no saturación del adsorbente. Además, se observó en los primeros ciclos la liberación del Cr(III) a la solución, el cual fue disminuyendo hasta no encontrarse diferencia entre los valores de Cr(VI) y Cr_{Total} , indicando que el Cr(III), generado por la reducción del Cr(VI) y el efecto de la luz, es adsorbido en la ODMt2.

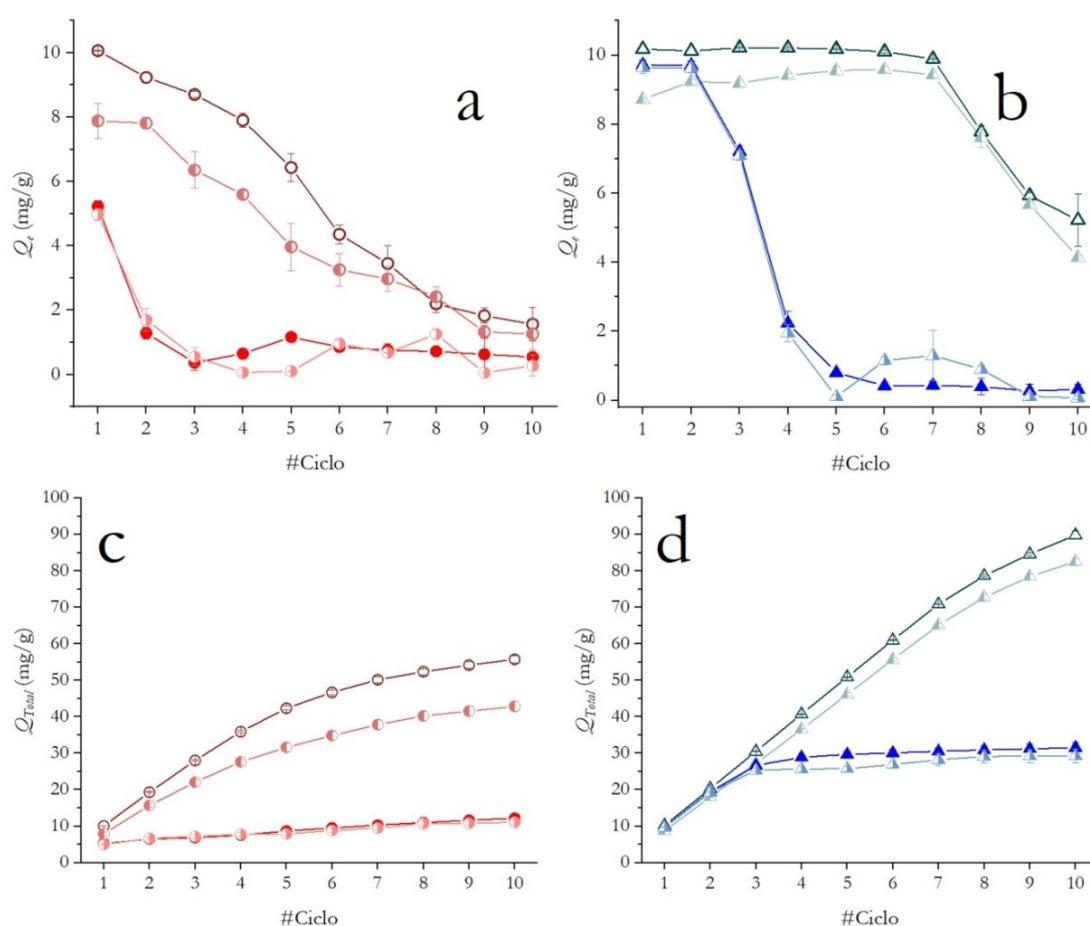


Figura 3.29. Adsorción de Cr(VI) por ciclo. Efecto de la luz sobre la capacidad de adsorción (Q_e) para a) ODMt1 y b) ODMt2, y sobre la capacidad de adsorción total (Q_{Total}) por ciclo para c) ODMt1 y d) ODMt2 de Cr(VI) (C_0 de 10 mg/L) a pH 3 y relación de 1 g/L. Símbolos llenos y vacíos indican, respectivamente, medidas de Cr(VI) en condiciones de oscuridad y luz. Mientras que, los símbolos claros indican medidas de Cr_{Total} en oscuridad (semi-llenos a la derecha) y a la luz (semi-llenos a la izquierda).

La Q_{Total} , que es Q_e acumulada por ciclo, para ambas OMTs en oscuridad y en luz (Figura 3.29c y d), muestra la saturación de los adsorbentes alcanzando valores de Q_{max} cercanos a los determinados por las isothermas de adsorción de 13 ± 2 mg/g y 53 ± 2 mg/g para ODMt1 y de $34,8 \pm 0,5$ mg/g y 81 ± 4 mg/g para ODMt2, en oscuridad y en luz, respectivamente. Teniendo en cuenta que el volumen inicial tratado de solución de Cr(VI) fue de 200 mL, como también que relación sólido/líquido es de 1 g/L, se puede comparar las Q_e en *batch* y en continuo (Tabla 3.13). Los datos de Q_e en *batch* son aquellos obtenidos por las isothermas a C_0 de 10 mg/L de Cr(VI), siendo menores a los obtenidos por el tratamiento continuo. Esto muestra la ventaja tecnológica de trabajar en sistema continuo sobre el *batch*, de tal forma de aumentar el rendimiento de los adsorbentes.

Tabla 3.13. Capacidad de adsorción (Q_e) de Cr(VI) de OMTs, en sistema *batch* y continuo, en condiciones de oscuridad y luz (C_0 de Cr(VI)= 10 mg/L, volumen=200 mL, relación sólido/líquido= 1 g/L y pH 3).

Condición	Adsorbente	Q_e de Cr(VI) por tratamiento	
		Batch (mg/g)	Continuo (mg/g)
Oscuridad	ODMt1	5,2 \pm 0,2	12 \pm 2
	ODMt2	9,7 \pm 0,1	32 \pm 2
Luz	ODMt1	10,1 \pm 0,1	56 \pm 3
	ODMt2	30,2 \pm 0,1	90 \pm 1

3.4.5 Adsorción de Cr(VI) en columnas de filtración: Estudio preliminar

Dentro las aplicaciones tecnológicas de adsorbentes, las columnas de filtración son una de las formas prácticas con las que se pueden retener contaminantes en sistemas acuosos. Este tipo de sistema presenta la ventaja de optimizar la remoción, evitando utilizar el proceso de centrifugación. En este ensayo previo de columna de filtración, se utilizó la ODMt2 para el relleno de la columna de filtración, elegido por ser el adsorbente que presentó mayor capacidad de remoción de Cr(VI), tanto en condiciones de oscuridad y luz a pH 3.

En la Figura 3.30a se puede observar el porcentaje de remoción de Cr(VI) (C_0 de 10 mg/L a pH 3) por una columna de filtración rellena con una mezcla de arena-ODMt2 (1%). Mientras, en la Figura 3.30b se muestra la desorción de Cr(VI) de la columna con una solución de KOH 0,1 M.

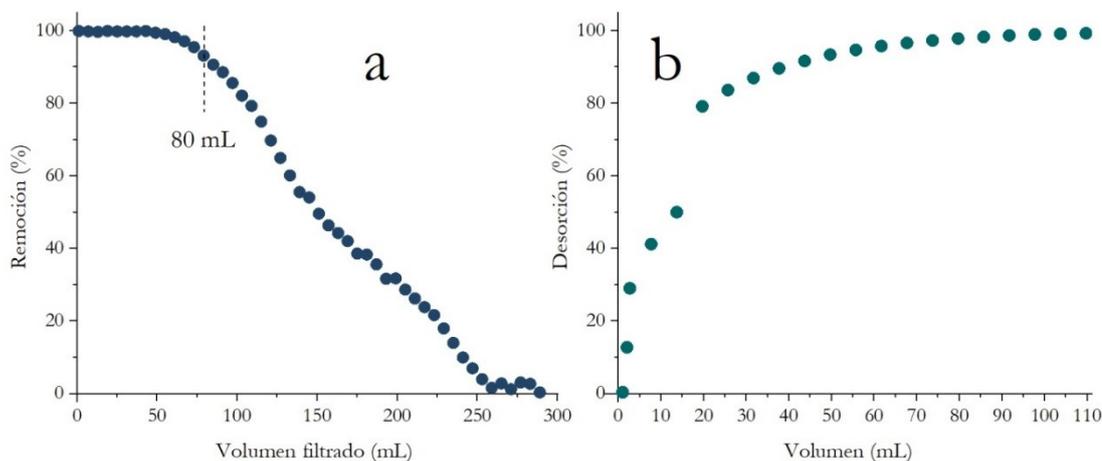


Figura 3.30. Columna de filtración de Cr(VI) rellena con una mezcla de arena-ODMt2 (1%): a) Porcentaje de remoción por volumen filtrado. b) Desorción por volumen filtrado con una solución de KOH 0,1M. C_0 de la solución de Cr(VI) 10 mg/L a pH 3.

Se obtuvo una remoción del 100% en la columna de filtración en los primeros volúmenes de filtración y una saturación gradual hasta un volumen final de 250 mL (Figura 3.30a). Comparando la eficiencia de remoción de Cr(VI) en sistema *batch* (~90% y 100% en oscuridad y luz, respectivamente) y el sistema de filtración en columna, para un volumen tratado de 80 mL donde la relación sólido/líquido es 1 g/L, la remoción fue de ~93%. El porcentaje cercano al obtenido por el sistema *batch* en oscuridad indicó que la columna de filtración adsorbe el Cr(VI) en estas condiciones, posiblemente a la poca penetración de la luz al interior del relleno. Igualmente, la saturación gradual de la columna evidenció también este comportamiento.

La desorción de Cr(VI) con la solución de KOH 0,1 M (Figura 3.30b) evidenció una importante remoción en los primeros volúmenes de filtración, se desorbió cerca del 80% de Cr(VI) adsorbido con 20 mL de solución. Mientras que, a 100 mL de KOH se obtuvo una desorción aproximada del 100%. Estos resultados mostraron no solo la desorción del Cr(VI) retenido en la columna, sino además la posibilidad de concentrar el mismo a volúmenes mínimos de solución filtrante.

Para probar la posibilidad de reuso de la columna de filtración, se realizó un nuevo ciclo de adsorción/desorción de Cr(VI) en iguales condiciones de concentración de Cr(VI) y pH, y de solución de KOH (Figura 3.31).

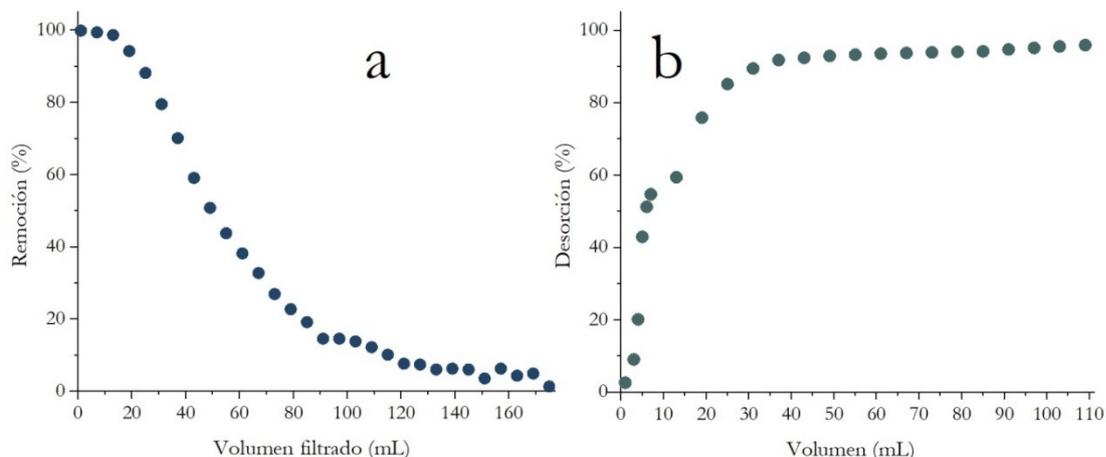


Figura 3.31. Columna de filtración de Cr(VI) rellena con una mezcla de arena-ODMt2 (1%): a) Porcentaje de remoción por volumen filtrado. b) Desorción por volumen filtrado con una solución de KOH 0,1M. C_0 de la solución de Cr(VI) 10 mg/L a pH 3.

El segundo ciclo de adsorción evidenció la disminución de la eficiencia de remoción de Cr(VI) de la columna, con una remoción cercana del 100% en los primeros volúmenes de filtración (~15 mL) y una posterior saturación gradual de la columna (Figura 3.31a). Esto podría indicar la pérdida del surfactante del ODMt2, como fue indicado en los estudios en sistema *batch*.

La desorción del Cr(VI) con la solución de KOH 0,1 M (Figura 3.31b) presentó igual comportamiento a la primera desorción (Figura 3.30b), aproximadamente se desorbió 80% de Cr(VI) a los 20 mL de solución filtrada y a los 100 mL cerca del 100%.

3.4.6 Ensayo de remoción de un efluente real

En la Tabla 3.14 se muestran los parámetros físicos/químicos del efluente proveniente del segundo lavado de las piezas luego de ser sumergidas en las cubas de galvanoplastia para cromado decorativo. El pH cercano a 4,5 es característico de los residuos líquidos provenientes del cromado, con un alto contenido de ácido crómico libre y dicromatos en solución neutra o ácida. Si se utilizan baños ácidos de Cu, Ni, Zn, etc., las aguas ácidas generadas contienen los metales correspondientes en

concentraciones trazas, como vemos en este caso, más los diversos compuestos asociados a productos anexos agregados al baño.

Tabla 3.14. Caracterización de los parámetros fisicoquímicos del efluente.

Parámetro	Valor
pH	4,5
Potencial Redox	340 ORP mV
Conductividad	0,742 mS/cm ⁻¹
Oxígeno Disuelto	86,8%
Turbidez	42,3 NTU
Salinidad	0,475 g/L TDS
Nitratos	1240 mg/L
Sulfatos	66 mg/L
Cloruros	160 mg/L
DQO	117 mg/L
Cr _{Total}	74 mg/L
Fe	<LC mg/L
Ni	6,8 mg/L
Cu	32,8 mg/L
Zn	81,4 mg/L
Cr(VI)	72,2 mg/L

Asimismo, la concentración de Cr_{Total} y Cr(VI) no presentaron diferencia por lo que en el efluente solo se presenta Cr(VI). Como el pH del efluente fue cercano a pH 5 fueron realizadas las adsorciones a este pH y a pH 3, el último como pH de máxima adsorción.

Los porcentajes de remoción del Cr(VI) del efluente se muestran en la Figura 3.32, los cuales son similares a los obtenidos en sistema *batch* a la luz (*ver* sección 3.3.5). La Mt presentó baja capacidad de remoción con 2%, para ambos pH estudiados, asignado previamente a la carga superficial negativa de la Mt. Mientras que las OMts, presentaron un incremento en la remoción de Cr(VI) alcanzando 63% y 85% para ODMt1 y ODMt2, respectivamente, a pH 3. El aumento del pH produjo la disminución en la remoción lográndose un 34% y 64% para ODMt1 y ODMt2, respectivamente, que

como fue indicado previamente, puede ser debido al cambio de la especie de Cr(VI), en oscuridad, y a la luz, en este último caso, a menor cantidad de H^+ en solución, iones involucrados en la oxidación/reducción del Cr(VI).

La presencia en el efluente de otra variedad de contaminantes, entre los cuales se encuentran compuestos aniónicos, como los nitratos, que pueden ser también adsorbidos en las OMTs (Jaworski *et al.*, 2019), podrían generar competencia. La competencia con otros compuestos aniónicos podría ser la causa de la disminución observada en la adsorción respecto a los valores obtenidos en el proceso en *batch* (70% y 94% para ODMt1 y ODMt2, respectivamente). Aunque, la elevada afinidad entre el Cr(VI) y el surfactante permite mantener altos porcentajes de remoción.

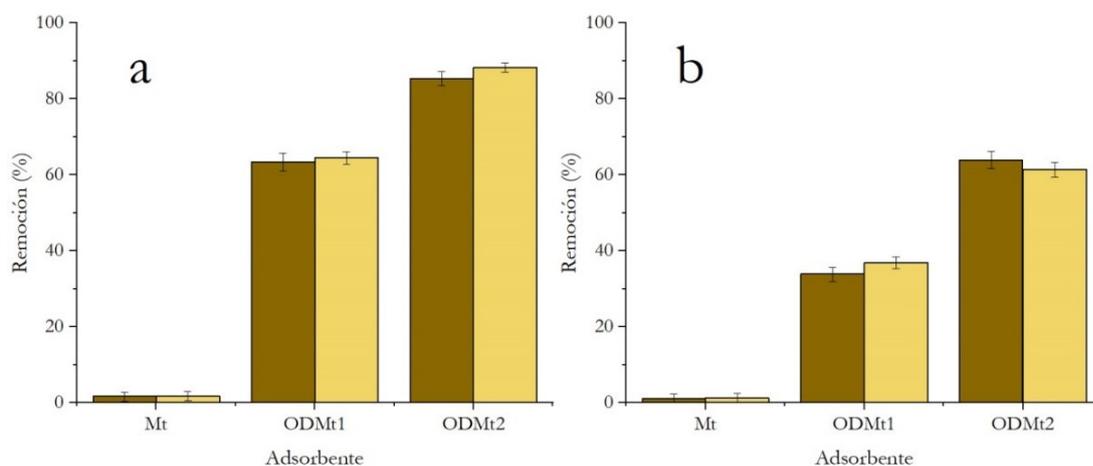


Figura 3.32. Porcentaje de remoción de Cr(VI), presente en un efluente de una industria galvanoplástica, en los adsorbentes indicados a una relación sólido/líquido de 1 g/L a pH 3 (a) y pH 4,7 (b). El color oscuro y claro de las barras indican los valores obtenidos para Cr_{Total} y Cr(VI), respectivamente.

3.5 CONCLUSIONES PARCIALES

En este capítulo se estudió la adsorción de Cr(VI) en organo-montmorillonitas (OMts) obtenidas por intercambio de distintos surfactantes catiónicos de diferente longitud de cadena alquílica y en bio-montmorillonitas (BMt) obtenidas a partir de biomasa fúngica (*Acremonium sp.*). La Mt y BMts presentaron baja capacidad de adsorción de Cr(VI) que fue relacionado a su carga eléctrica superficial negativa. La ODMt1 obtenida por intercambio al 100% de la CIC de Mt con el surfactante de cadena alquílica mayor, octadecil trimetil amonio (ODMTA), fue la que presentó la mayor capacidad de adsorción de Cr(VI) de 10,2 mg/g a pH 3. Este resultado fue relacionado tanto al mayor contenido de surfactante en la superficie externa por mecanismos de Van der Waals (por análisis térmico diferencial), como al elevado valor positivo de potencial ζ . Esto permitió inferir que el principal mecanismo de la adsorción es la interacción electrostática entre el grupo amonio catiónico del surfactante y la especie aniónica del Cr(VI).

Las isotermas de adsorción de Cr(VI) en ODMt1 con variación de la relación sólido/líquido y el pH, ajustaron al modelo Sips indicando una superficie heterogénea a pH 3 y homogénea a pH 5. La mayor capacidad de adsorción fue obtenida a una relación sólido/líquido de 1 g/L y a pH 3, debida, respectivamente, a un efecto de dispersión y a la especie de Cr(VI) presente (HCrO_4^-), la cual sólo requiere un sitio de adsorción.

El aumento progresivo de surfactante generó cambios en la superficie interna y externa de la Mt. En la primera, el análisis por DRX permitió evidenciar el ingreso del surfactante que generó un aumento del espaciado basal de la Mt de 1,26 nm a 1,45 nm (para la muestra intercambiada al 25% de CIC), y alcanzando 2,11 nm para la muestra intercambiada al 200% de la CIC. Estos ensanchamientos de la intercapa fueron asignados a distintas configuraciones del surfactante. Además, por potencial ζ se evidenció en la superficie externa de la Mt la disminución e inversión de la carga eléctrica superficial de la Mt con el aumento del surfactante. Esto fue relacionado al aumento de la concentración de surfactante por deconvolución de los picos de análisis termogravimétrico diferencial y corroborado por los cambios en las medidas de ángulo de contacto.

Las isotermas de adsorción de Cr(VI) con el aumento del contenido de surfactante, ajustadas al modelo de Sips, indicaron un aumento de la capacidad de adsorción de

Cr(VI) alcanzando 34,8 mg/g para la OMT intercambiada al 200% (ODMt2) de la CIC de la Mt.

Las cinéticas de adsorción de la ODMt1 y ODMt2 ajustaron al modelo matemático de pseudo segundo orden (PSO) que por lo general describe proceso de quimisorción, con tiempos de equilibrio de 200 min. Además, el ajuste no lineal del modelo de difusión intrapartícula evidenció que el mecanismo de adsorción es controlado por múltiples mecanismos, siendo la difusión externa la etapa que controla la adsorción.

Después de la adsorción del Cr(VI), la caracterización por DRX evidenció pequeños cambios en el espaciado basal de las OMTs, asignados a cambios en la configuración del surfactante en el espacio interlamilar. A su vez, la disminución del valor de potencial ζ positivo de las OMTs evidenció la adsorción del Cr(VI) en la superficie externa, donde la variación entre las curvas obtenidas podría ser debido a la modificación de la carga variable de los bordes de la Mt y/o a cambios de especie de cromo por otras que generan mayor carga negativa (CrO_4^{2-}). Los análisis de termogravimétricos e infrarrojos mostraron la adsorción del Cr(VI) en las OMTs reflejados en las mayores pérdidas de combustión exotérmica del orgánico a menores rangos de temperatura (150-500 °C) y por las bandas de vibración de la especie HCrO_4^- , respectivamente.

Los estudios de desorción mostraron que el mayor porcentaje de desorción se obtiene en medio básico con KOH 0,1 M, alcanzando 46% y 83% para ODMt1 y ODMt2, respectivamente. Además, la desorción con volúmenes menores a los utilizados en la adsorción muestra la posibilidad de concentrar el Cr(VI). Aunque, la desorción con distinta fuerza iónica evidenció la mayor interacción del Cr(VI) con el surfactante en la ODMt2, lo cual generó que los porcentajes de desorción fueran mayores para la ODMt1 (57% para ODMt1 y 43% para ODMt1 con KCl 1M).

El efecto de la luz generó un incremento en la capacidad de adsorción de Cr(VI) de 10 mg/g a 57 mg/g y de 35 mg/g a 80 mg/g para ODMt1 y ODMt2, respectivamente. Este comportamiento fue relacionado a la presencia de la luz que involucraría la reducción de Cr(VI) y Cr(III), el cual implicó un aumento del pH. El ajuste al modelo de Sips de las isothermas indicaron superficies heterogéneas.

Los análisis de los sólidos por espectroscopia de reflectancia difusa y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, evidenciaron la óxido/reducción del Cr(VI) a Cr(III), sin liberación del Cr(III) en los sólidos a C_0 altas. Las curvas de potencial ζ mostraron la disminución de la carga eléctrica superficial de los sólidos que podrían indicar la pérdida

de surfactante por interacción con el HCrO_4^- , por intercambio del Cr(III), o por una posible oxidación del grupo amonio catiónico.

Las adsorciones consecutivas en ODMt1 y ODMt2 a baja concentración de Cr(VI), en oscuridad y luz, evidenciaron el aumento del rendimiento de los adsorbentes para su aplicación en sistemas continuos.

La adsorción en columna (sistema continuo) con mezcla de arena/ODMt2 evidenció el comportamiento de la muestra como un sistema en *batch* en oscuridad debido a la poca penetración de la luz al interior de la columna y a la saturación gradual de esta. La desorción con KOH 0,1 M mostró altos niveles de recuperación del Cr(VI) con volúmenes mínimos de eluyente.

Se obtuvieron altos porcentajes de remoción de un efluente con Cr(VI) proveniente de una galvanoplastia en sistema *batch* a la luz de 63% y 85% para ODMt1 y ODMt2, respectivamente, a pH 3 y relación sólido/líquido de 1g/L, demostrando la elevada afinidad y selectividad de las OMts por el Cr(VI).

3.6 BIBLIOGRAFÍA

- Akar, S. T., Yetimoglu, Y., & Gedikbey, T. (2009). Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification. *Desalination*, 244(1-3), 97-108. doi: 10.1016/j.desal.2008.04.040
- Archundia, C., Bonato, P. S., Lugo Rivera, J. F., Mascioli, L. C., Collins, K. E., & Collins, C. H. (1993). Reduction of low concentration Cr(VI) in acid solutions. *Science of The Total Environment*, 130-131, 231-236. doi: 10.1016/0048-9697(93)90077-J
- Armagan, B., & Toprak, F. (2013). Optimum isotherm parameters for reactive azo dye onto pistachio nut shells: Comparison of linear and non-linear methods. [Article]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(4), 1007-1011.
- Atia, A. A. (2008). Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite. *Applied Clay Science*, 41(1), 73-84. doi: 10.1016/j.clay.2007.09.011
- Atkin, R., Craig, V. S., Wanless, E. J., & Biggs, S. (2003). Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. *Advances in colloid and interface science*, 103(3), 219-304. doi: 10.1016/S0001-8686(03)00002-2
- Bajda, T., & Klapyta, Z. (2013). Adsorption of chromate from aqueous solutions by HDTMA-modified clinoptilolite, glauconite and montmorillonite. [Article]. *Applied Clay Science*, 86, 169-173. doi: 10.1016/j.clay.2013.10.005
- Barraqué, F., Montes, M. L., Fernández, M. A., Mercader, R. C., Candal, R. J., & Sánchez, R. M. T. (2018). Synthesis and characterization of magnetic-montmorillonite and magnetic-organo-montmorillonite: Surface sites involved on cobalt sorption. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 466, 376-384.
- Bensalem, A., Weckhuysen, B. M., & Schoonheydt, R. A. (1997). In situ diffuse reflectance spectroscopy of supported chromium oxide catalysts: Kinetics of the reduction process with carbon monoxide. [Article]. *Journal of Physical Chemistry B*, 101(15), 2824-2829. doi: 10.1021/jp962488p
- Blanchard, G., Maunay, M., & Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water research*, 18(12), 1501-1507. doi: 10.1016/0043-1354(84)90124-6
- Brum, M. C., Capitaneo, J. L., & Oliveira, J. F. (2010). Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite. [Article]. *Minerals Engineering*, 23(3), 270-272. doi: 10.1016/j.mineng.2009.10.008
- Cieślak-Golonka, M., & Daszkiewicz, M. (2005). Coordination geometry of Cr(VI) species: Structural and spectroscopic characteristics. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(21), 2391-2407. doi: 10.1016/j.ccr.2005.03.029
- Clescerl, L. S., Greenberg, A. E., & Eaton, A. D. (1998). *APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater American Public Health Association*. Washington, DC.

- Cotton, F., Wilkinson, G., Mutillo, C., & Bochmann, M. (2000). Advanced inorganic chemistry. *Journal of Chemical Education*, 77(3), 311.
- EPA, U. S. (1998). Toxicological review of hexavalent chromium Retrieved 20 September 2018, from https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0144tr.pdf
- Fellenz, N., Perez-Alonso, F. J., Martin, P. P., García-Fierro, J. L., Bengoa, J. F., Marchetti, S. G., & Rojas, S. (2017). Chromium (VI) removal from water by means of adsorption-reduction at the surface of amino-functionalized MCM-41 sorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 239, 138-146. doi: 10.1016/j.micromeso.2016.10.012
- Fernández Solarte, A. M., Villarroel-Rocha, J., Fernández Morantes, C., Montes, M. L., Sapag, K., Curutchet, G., & Sánchez, R. M. T. (2019). Insight into surface and structural changes of montmorillonite and organomontmorillonites loaded with Ag. *Comptes Rendus Chimie*, 22(2-3), 142-153. doi: 10.1016/j.crci.2018.09.006
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B. A., & Drits, V. A. (2005). Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90(8-9), 1358-1374. doi: 10.2138/am.2005.1776
- Flores, F. M., Undabeytia, T., Jaworski, M., Morillo, E., & Sánchez, R. M. T. (2020). Organomontmorillonites as adsorbent materials for thiophanate-methyl removal: adsorption-desorption studies and technological applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103806. doi: 10.1016/j.jece.2020.103806
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. doi: 10.1016/j.ccej.2009.09.013
- Gamba, M., Flores, F. M., Madejová, J., & Sánchez, R. M. T. (2015). Comparison of imazalil removal onto montmorillonite and nanomontmorillonite and adsorption surface sites involved: An approach for agricultural wastewater treatment. [Article]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(5), 1529-1538. doi: 10.1021/ie5035804
- Guerra, S. M. (1991). Microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones de polímeros. *Butlletí de les Societats Catalanes de Física, Química, Matemàtiques i Tecnologia*, 161-173.
- Guo, X., & Wang, J. (2019). A general kinetic model for adsorption: theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 288, 111100.
- Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162(1), 39-58. doi: 10.1016/j.cis.2010.12.004
- Han, C., Yang, L., Yu, H., Luo, Y., & Shan, X. (2020). The adsorption behavior and mechanism of Cr(VI) on facile synthesized mesoporous NH-SiO₂. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(3), 2455-2463. doi: 10.1007/s11356-018-3599-1

- Havlin, J. L. (2013). Fertility☆ *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*: Elsevier.
- He, H., Frost, R. L., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., . . . Klopogge, J. T. (2006). Changes in the morphology of organoclays with HDTMA+ surfactant loading. *Applied Clay Science*, 31(3), 262-271. doi: 10.1016/j.clay.2005.10.011
- He, H., Ma, L., Zhu, J., Frost, R. L., Theng, B. K. G., & Bergaya, F. (2014). Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. [Article]. *Applied Clay Science*, 100(C), 22-28. doi: 10.1016/j.clay.2014.02.008
- Ho, Y., & McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE*, 76(Part B), 332-340. doi: 10.1205/095758298529696
- Hoffmann, M. M., Darab, J. G., & Fulton, J. L. (2001). An infrared and X-ray absorption study of the equilibria and structures of chromate, bichromate, and dichromate in ambient aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(10), 1772-1782. doi: 10.1021/jp0027041
- Hu, B., & Luo, H. (2010). Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide. *Applied Surface Science*, 257(3), 769-775. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.062
- Jaworski, M. A., Flores, F. M., Fernández, M. A., Casella, M., & Sánchez, R. M. T. (2019). Use of organo-montmorillonite for the nitrate retention in water: influence of alkyl length of loaded surfactants. *SN Applied Sciences*, 1(11), 1318. doi: 10.1007/s42452-019-1349-8
- Jeppu, G. P., & Clement, T. P. (2012). A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, 129-130, 46-53. doi: 10.1016/j.jconhyd.2011.12.001
- Johnston, C. P., & Chrysochoou, M. (2015). Mechanisms of chromate adsorption on boehmite. *Journal of Hazardous Materials*, 281, 56-63. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.05.067
- Kogure, T. (2013). Chapter 2.9 - Electron Microscopy. In F. Bergaya & G. Lagaly (Eds.), *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 275-317): Elsevier.
- Krishna, B. S., Murty, D. S. R., & Jai Prakash, B. S. (2001). Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Applied Clay Science*, 20(1-2), 65-71. doi: 10.1016/S0169-1317(01)00039-4
- Kumar, A. S. K., Ramachandran, R., Kalidhasan, S., Rajesh, V., & Rajesh, N. (2012). Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium. [Article]. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 396-405. doi: 10.1016/j.cej.2012.09.029
- Lagaly, G., Ogawa, M., & Dékány, I. (2013). Clay mineral-organic interactions *Developments in clay science* (Vol. 5, pp. 435-505): Elsevier.

- Lagarec, K., & Rancourt, D. G. (1998). Recoil-Mössbauer spectral analysis software for Windows. Ottawa: University Ottawa.
- Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- Lan, Y., Li, C., Mao, J., & Sun, J. (2008). Influence of clay minerals on the reduction of Cr⁶⁺ by citric acid. *Chemosphere*, 71(4), 781-787. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.10.010
- Leita, L., Margon, A., Pastrello, A., Arčon, I., Contin, M., & Mosetti, D. (2009). Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil. [Article]. *Environmental Pollution*, 157(6), 1862-1866. doi: 10.1016/j.envpol.2009.01.020
- Li, T., Shen, J., Huang, S., Li, N., & Ye, M. (2014). Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr (VI) from waste water. *Applied Clay Science*, 93, 48-55.
- Liu, R., Frost, R. L., Martens, W. N., & Yuan, Y. (2008). Synthesis, characterization of mono, di and tri alkyl surfactant intercalated Wyoming montmorillonite for the removal of phenol from aqueous systems. [Article]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 327(2), 287-294. doi: 10.1016/j.jcis.2008.08.049
- Magini, M. (2018). *X-Ray Diffraction of Ions in Aqueous Solutions: Hydration and Complex Formation*: CRC Press.
- Majdan, M., Sabah, E., Bujacka, M., Pikus, S., & Plaska, A.-G. (2009). Spectral and equilibrium properties of phenol-HDTMA-and phenol-BDMHDA-bentonite as a response to the molecular arrangements of surfactant cations. *Journal of Molecular Structure*, 938(1), 29-34.
- Murad, E., & Cashion, J. (2004). *Mössbauer spectroscopy of environmental materials and their industrial utilization* (1 ed.). Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers.
- Nelson, R., & Hendricks, S. (1943). Specific surface of some clay minerals, soils, and soil colloids. *Soil Science*, 56(4), 285-296.
- Olivelli, M. S., Curutchet, G. A., & Torres Sánchez, R. M. (2013). Uranium uptake by montmorillonite-biomass complexes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(6), 2273-2279.
- Orta, M. D. M., Flores, F. M., Morantes, C. F., Curutchet, G., & Torres Sánchez, R. M. (2019). Interrelations of structure, electric surface charge, and hydrophobicity of organo-mica and -montmorillonite, tailored with quaternary or primary amine cations. Preliminary study of pyrimethanil adsorption. [Article]. *Materials Chemistry and Physics*, 223, 325-335. doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.10.059
- Otunola, B. O., & Ololade, O. O. (2020). A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. *Environmental Technology & Innovation*, 100692. doi: 10.1016/j.eti.2020.100692

- Pacula, A., Bielańska, E., Gawel, A., Bahranowski, K., & Serwicka, E. M. (2006). Textural effects in powdered montmorillonite induced by freeze-drying and ultrasound pretreatment. [Article]. *Applied Clay Science*, 32(1-2), 64-72. doi: 10.1016/j.clay.2005.10.002
- Park, D., Yun, Y.-S., & Park, J. M. (2008). XAS and XPS studies on chromium-binding groups of biomaterial during Cr (VI) biosorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317(1), 54-61. doi: 10.1016/j.jcis.2007.09.049
- Pecini, E. M., & Avena, M. J. (2013). Measuring the isoelectric point of the edges of clay mineral particles: The case of montmorillonite. [Article]. *Langmuir*, 29(48), 14926-14934. doi: 10.1021/la403384g
- Pezzin, S. H., Rivera, J. F. L., Collins, C. H., & Collins, K. E. (2004). Reduction of trace quantities of chromium(VI) by strong acids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15, 58-65. doi: 10.1590/S0103-50532004000100011
- Qurie, M., Khamis, M., Manassra, A., Ayyad, I., Nir, S., Scranò, L., . . . Karaman, R. (2013). Removal of Cr (VI) from aqueous environments using micelle-clay adsorption. *The Scientific World Journal*, 2013. doi: 10.1155/2013/942703
- Roginsky, S., & Zeldovich, Y. B. (1934). The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. *Acta Phys. Chem. USSR*, 1(554), 2019.
- Santhana Krishna Kumar, A., Ramachandran, R., Kalidhasan, S., Rajesh, V., & Rajesh, N. (2012). Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium. *Chemical Engineering Journal*, 211–212, 396-405. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.029>
- Santiago, C. C., Fernández, M. A., & Torres Sánchez, R. M. (2016). Adsorption and characterization of MCPA on DDTMA- and raw-montmorillonite: Surface sites involved. [Article]. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 51(4), 245-253. doi: 10.1080/03601234.2015.1120618
- Schampera, B., Solc, R., Woche, S. K., Mikutta, R., Dultz, S., Guggenberger, G., & Tunega, D. (2015). Surface structure of organoclays as examined by X-ray photoelectron spectroscopy and molecular dynamics simulations. [Article]. *Clay Minerals*, 50(3), 353-367. doi: 10.1180/claymin.2015.050.3.08
- Schampera, B., Tunega, D., Šolc, R., Woche, S. K., Mikutta, R., Wirth, R., . . . Guggenberger, G. (2016). External surface structure of organoclays analyzed by transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy in combination with molecular dynamics simulations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 478, 188-200. doi: 10.1016/j.jcis.2016.06.008
- Shah, K. J., Mishra, M. K., Shukla, A. D., Imae, T., & Shah, D. O. (2013). Controlling wettability and hydrophobicity of organoclays modified with quaternary ammonium surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 407, 493-499. doi: 10.1016/j.jcis.2013.05.050

- Singh, A., Torita, N., Shylesh, S., Iwasa, N., & Arai, M. (2009). Catalytic aerobic oxidation of cyclohexane and ethyl benzene over chromium-containing mesoporous organosilicas. *Catalysis letters*, 132(3-4), 492. doi: 10.1007/s10562-009-0121-x
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2008). Principios de análisis instrumental.
- Stucki, J. (2013). Properties and behaviour of iron in clay minerals *Developments in clay science* (Vol. 5, pp. 559-611): Elsevier.
- Tan, K., & Hameed, B. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48. doi: 10.1016/j.jtice.2017.01.024
- Thanos, A. G., Katsou, E., Malamis, S., Psarras, K., Pavlatou, E. A., & Haralambous, K. J. (2012). Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions. [Article]. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 77-88. doi: 10.1016/j.ccej.2012.08.086
- Thanos, A. G., Sotiropoulos, A., Malamis, S., Katsou, E., Pavlatou, E. A., & Haralambous, K. J. (2016). Regeneration of HDTMA-modified minerals after sorption with chromate anions. [Article in Press]. *Desalination and Water Treatment*, 1-10. doi: 10.1080/19443994.2016.1186395
- Thomas, F., Michot, L. J., Vantelon, D., Montargès, E., Prélot, B., Cruchaudet, M., & Delon, J. F. (1999). Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. [Conference Paper]. *159(2-3)*, 351-358. doi: 10.1016/S0927-7757(99)00291-5
- Topalián, M. L., Castañé, P., Rovedatti, M., & Salibián, A. (1999). Principal component analysis of dissolved heavy metals in water of the Reconquista River (Buenos Aires, Argentina). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 63(4), 484-490.
- Torres Sánchez, R. M., Genet, M. J., Gaigneaux, E. M., dos Santos Afonso, M., & Yunes, S. (2011). Benzimidazole adsorption on the external and interlayer surfaces of raw and treated montmorillonite. *Applied Clay Science*, 53(3), 366-373. doi: 10.1016/j.clay.2010.06.026
- Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. [Review]. *Water Research*, 120, 88-116. doi: 10.1016/j.watres.2017.04.014
- Tzou, Y., Loeppert, R., & Wang, M. (2003). Light-catalyzed chromium (VI) reduction by organic compounds and soil minerals. *Journal of environmental quality*, 32(6), 2076-2084. doi: 10.2134/jeq2003.2076
- Underwood, T., Erastova, V., & Greenwell, H. C. (2016). Ion adsorption at clay-mineral surfaces: the Hofmeister series for hydrated smectite minerals. *Clays and Clay Minerals*, 64(4), 472-487. doi: 10.1346/CCMN.2016.0640310

- Vinuth, M., Naik, H. S. B., & Manjanna, J. (2015). Remediation of hexavalent chromium from aqueous solution using clay mineral Fe (II)–montmorillonite: Encompassing anion exclusion impact. *Applied Surface Science*, 357, 1244-1250. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.09.167
- Volzone, C., & Cesio, A. M. (2003). Changes in OH-Cr-montmorillonite after heating in air and nitrogen atmospheres. *Materials Chemistry and Physics*, 79(1), 98-102. doi: 10.1016/S0254-0584(02)00430-3
- Wang, F., Xu, W., Xu, Z., & Liu, H. (2020). CTMAB-Modified Bentonite–Based PRB in Remediating Cr (VI) Contaminated Groundwater. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(1), 20. doi: 10.1007/s11270-019-4386-4
- Wang, G., Hua, Y., Su, X., Komarneni, S., Ma, S., & Wang, Y. (2016). Cr(VI) adsorption by montmorillonite nanocomposites. [Article]. *Applied Clay Science*, 124-125, 111-118. doi: 10.1016/j.clay.2016.02.008
- Weber, W. J. (1984). Evolution of a Technology. *Journal of Environmental Engineering*, 110(5), 899-917. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1984)110:5(899)
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-60.
- Weckhuysen, B. M., De Ridder, L. M., & Schoonheydt, R. A. (1993). A quantitative diffuse reflectance spectroscopy study of supported chromium catalysts. [Article]. *Journal of Physical Chemistry*, 97(18), 4756-4763. doi: 10.1021/j100120a030
- Weckhuysen, B. M., Verberckmoes, A. A., Buttiens, A. L., & Schoonheydt, R. A. (1994). Diffuse reflectance spectroscopy study of the thermal genesis and molecular structure of chromium-supported catalysts. [Article]. *Journal of Physical Chemistry*, 98(2), 579-584. doi: 10.1021/j100053a037
- Wu, F.-C., Tseng, R.-L., & Juang, R.-S. (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical engineering journal*, 153(1-3), 1-8. doi: 10.1016/j.cej.2009.04.04
- Xi, Y., Frost, R. L., & He, H. (2007). Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides. [Article]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 305(1), 150-158. doi: 10.1016/j.jcis.2006.09.033
- Yariv, S. (2003). Differential thermal analysis (DTA) in the study of thermal reactions of organo-clay complexes *Natural and Laboratory-Simulated Thermal Geochemical Processes* (pp. 253-296). Dordrecht: Springer.
- Yariv, S. (2004). The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: An overview. [Article]. *Applied Clay Science*, 24(3-4), 225-236. doi: 10.1016/j.clay.2003.04.002

- Yarza, F., Morantes, C. F., Montes, M. L., Bellotti, N., Salduondo, J., Yapar, S., . . . Sánchez, R. M. T. (2020). Quantification of the distribution of cetylpyridinium chloride on the external and internal surfaces of montmorillonite: Relevance in antifungal activity assessment. *Materials Chemistry and Physics*, 123390. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123390
- Zadaka, D., Radian, A., & Mishael, Y. G. (2010). Applying zeta potential measurements to characterize the adsorption on montmorillonite of organic cations as monomers, micelles, or polymers. [Article]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 352(1), 171-177. doi: 10.1016/j.jcis.2010.08.010
- Zhang, S., Yang, J., Xin, X., Yan, L., Wei, Q., & Du, B. (2015). Adsorptive removal of Cr(VI) from aqueous solution onto different kinds of modified bentonites. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(1), 39-46. doi: 10.1002/ep.11947
- Zhitkovich, A. (2011). Chromium in drinking water: sources, metabolism, and cancer risks. *Chemical research in toxicology*, 24(10), 1617.

CAPÍTULO 4. ADSORCIÓN DE CROMO(VI) CON TRATAMIENTO PREVIO DE MONTMORILLONITA

4.1 INTRODUCCIÓN

Por medio de los estudios realizados se observó que el proceso de adsorción de Cr(VI) en las OMTs involucra la superficie externa de los sólidos, es decir que un contenido alto de moléculas de surfactante en la superficie externa de la Mt produce una mayor adsorción de Cr(VI). Mientras que el ingreso del surfactante en la intercapa por intercambio con los cationes interlaminares, no presentó modificaciones con la adsorción de Cr(VI), lo cual indicaría su falta de implicancia en la misma. Así, el surfactante intercambiado en el espaciado interlaminar de la Mt disminuye la eficiencia del proceso para la remoción de contaminantes aniónicos. Partiendo de que el intercambio de los surfactantes (catiónicos) se produce de forma simultánea en la superficie externa e interna (intercapa) a través de intercambio catiónico y por interacciones de Van der Waals, respectivamente, y como fue reportado recientemente (Yarza *et al.*, 2020). El control de la participación de la superficie interna de la Mt y/o un mayor recubrimiento de la superficie externa por el surfactante podría mejorar la retención de Cr(VI).

Los tratamientos térmicos y mecánicos han sido utilizados para modificar la estructura de la Mt, cambiando las propiedades físicas y químicas de su superficie (Dellisanti *et al.*, 2005; Fernández *et al.*, 2013; Torres Sánchez, 1997) para obtener productos de bajo costo para el tratamiento de aguas o rellenos (Christidis *et al.*, 2004;

España *et al.*, 2019). Trabajos dentro del grupo de investigación del CETMIC, demostraron que el tratamiento térmico y mecánico de la Mt alteran su composición y estructura, lixiviando Al de la estructura y también modificando la carga eléctrica superficial negativa de los productos (Fernández *et al.*, 2013). Además, ambos tratamientos producen una elevada aglomeración de las partículas y una disminución del área superficial específica total. Sin embargo, debido al colapso de la intercapa (Torres Sánchez *et al.*, 2011), el valor de la superficie externa de los productos medidos por adsorción de N₂ difieren: después de una molienda por 300 s, la superficie incrementó más del doble; entre tanto, para un tratamiento de 2 h a 600 °C, el área disminuyó solo 17%. La diferencia en el comportamiento de la superficie de la Mt a ambos tratamientos ofrece nuevas alternativas de aplicación que dependan de los sitios de superficie externos o internos involucrados.

De esta manera, tanto el aumento de la superficie externa de la Mt tratada mecánicamente, como el colapso de la intercapa en la Mt tratada térmicamente a 600°C podrían aumentar la cantidad de surfactante retenido en la superficie externa, haciendo más eficiente, por su menor desperdicio, su participación en la retención de Cr(VI).

Por lo anterior, en este capítulo de la tesis se evaluó el efecto de dos tratamientos (térmico o mecánico) de Mt previo a su intercambio con ODTMA sobre la remoción de Cr(VI). Los tratamientos realizados apuntan a la disminución del surfactante que ingresa a la intercapa de la Mt conduciéndolo a la superficie externa donde es realmente efectivo para la adsorción de Cr(VI).

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar la estructura de la Mt a través del tratamiento mecánico o térmico.
- Sintetizar OMt a partir de Mt tratada previamente.
- Caracterizar las OMt obtenidas y compararlas respecto a las OMts sin tratamiento.
- Observar el efecto de los tratamientos sobre la capacidad de adsorción de Cr(VI).

4.3 MATERIALES Y MÉTODOS

4.3.1 Materiales

4.3.1.1 Tratamiento mecánico y térmico

La Mt fue sujeta a tratamiento mecánico en un molino oscilante (Herzog HSM 100), con una frecuencia rotacional de 12,5 Hz por 300 seg. El sólido obtenido fue nombrado como Mt_{300s}. El tratamiento térmico de la Mt fue realizado en un horno (Indef, modelo 272) a dos temperaturas: 600°C y 950 °C, en aire y por un tiempo de 2 hs, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Los sólidos obtenidos fueron llamados como Mt_{600°C} y Mt_{950°C}, respectivamente.

La CIC de las muestras Mt_{300s} y Mt_{600°C}, determinadas por el mismo procedimiento indicado previamente para la Mt (Gamba *et al.*, 2015), fueron de 0,931 and 0,638 mmol/g arcilla, respectivamente. La muestra Mt_{950°C} no presentó un valor medible de CIC, debido probablemente al colapso irreversible de la intercapa o destrucción de la estructura cristalina. Las diferencia en los valores de CIC encontrados para las Mt con los tratamientos térmico y mecánico, es consistente con lo reportado previamente (Djukić *et al.*, 2013; Emmerich *et al.*, 1999).

4.3.1.2 Intercambio con ODMTA

El intercambio con ODMTA de las Mt tratadas fue realizado según el procedimiento descrito en la sección 2.4.2 (Capítulo 2). Los intercambios realizados se hicieron a: 50 y 100% respecto del valor correspondiente de CIC de cada muestra tratada. Las muestras intercambias con ODTMA fueron identificadas: ODMt_{300s}X, ODMt_{600°C}X y ODMt_{950°C}X, donde X fue 0,5 o 1, indicativo del porcentaje inicial de ODTMA utilizado. Las muestras fueron comparadas con respecto a las muestras sin tratamiento previo, ODMt0,5 y ODMt1.

4.3.1.3 Caracterización de los sólidos

Los sólidos fueron caracterizados por DRX (método de polvos cristalinos, *ver* sección 2.4.4.1), espectroscopia Mössbauer (*ver* sección 3.3.3.11), análisis termogravimétrico (Tg/ATD), potencial ζ, ángulo de contacto (AC), diámetro aparente de partícula (Dap), superficie específica total (S_w). Las condiciones utilizadas para estos análisis se describen en la sección 2.4.4 (Capítulo 2).

4.3.2 Eficiencia de remoción de Cr(VI)

La eficiencia de remoción de Cr(VI) de las muestras tratadas e intercambiadas con ODTMA fueron evaluadas en sistema *batch* y comparadas con las muestras sin tratar. Las adsorciones se realizaron como se describe en la sección 3.3.4.1 y en las mismas condiciones indicadas (C_0 de Cr(VI)=50 mg/L, pH 3 y a dos relaciones sólido/líquido de 1 g/L y 5 g/L).

La concentración de Cr(VI) de equilibrio (C_e) en el sobrenadante fue determinada por los métodos de DPC y AA, previamente descriptos (*ver* sección 3.3.2).

La eficiencia de remoción de Cr(VI) fue evaluada a través de la siguiente expresión (Ecuación 4.1):

$$\text{Remoción (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 4.1}$$

donde, C_0 y C_e son la concentración de Cr(VI) inicial y final (mg/L), respectivamente.

4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.1 Caracterización de los productos

4.4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.1 se muestran los difractogramas de la Mt y los productos del tratamiento mecánico o térmico.

La muestra $Mt_{600^\circ C}$ mostró el difractograma general de los minerales arcillosos dioctaédricos (TOT), deshidroxilación térmica con preservación de la estructura laminar, indicado por la presencia de picos a 20° (0,44 nm), 35° (0,26 nm) y 62° (0,15 nm) de 2θ y que corresponden a la difracción de los planos 100, 110 y 060, respectivamente (Schoonheydt *et al.*, 2018). El espaciado basal (d_{001}) disminuyó de 1,26 nm para Mt a 0,98 nm para $Mt_{600^\circ C}$ que evidenció su colapso, como se indica en la Figura 4.1.

Cuando la temperatura de tratamiento fue de $950^\circ C$, los picos que corresponden a los planos de difracción 001 y 060 (7° y 62° de 2θ , respectivamente) desaparecieron, evidenciando la destrucción de la estructura laminar de la Mt. El proceso de deshidroxilación de la hoja octaédrica produce un cambio en la coordinación del Al, de hexa- a tetra-, produciendo cristobalita y espinela, la cuales son reveladas por la presencia de picos de difracción en 2θ a 21° (0,41 nm) para la primera; y para la

segunda a 33° (0,27 nm), 35° (0,26 nm) y 65° (1,43 nm) (Emmerich *et al.*, 2017; Martignago *et al.*, 2006).

El tratamiento mecánico (Mt_{300s}) originó el ensanchamiento y la pérdida de intensidad del pico $d001$, que fue asignado a la disminución de la estructura cristalina debido a un proceso de delaminación (perdida de periodicidad de láminas adyacentes) y a la reducción del tamaño laminar y de partícula con la formación de pequeños dominios cristalinos⁶ (Bekri-Abbes *et al.*, 2016; Pérez-Rodríguez, 2003). También, la pérdida de intensidad del pico $d060$ indica una cierta degradación de la estructura (a lo largo de la lámina), respecto a la de la Mt, siendo esta menor (indicado por la intensidad de dicho pico) comparada con la obtenida por la Mt_{950°C}.

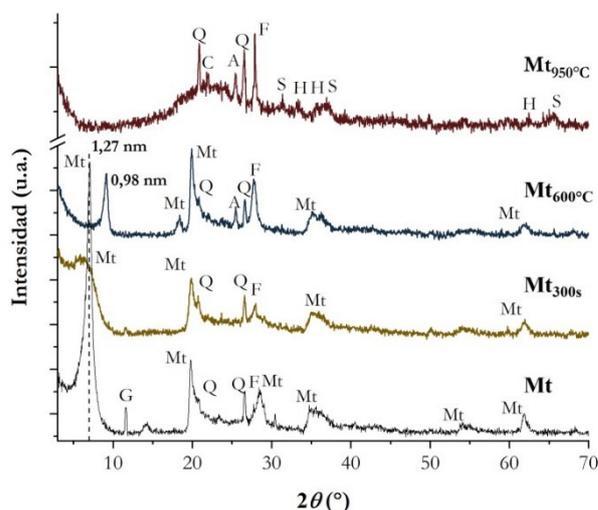


Figura 4.1. Patrones de DRX para las muestras indicadas. Las letras indican las fases presentes: G yeso, Mt montmorillonita, Q cuarzo, C cristobalita, S espinela, H hematita, y F feldespatos. El eje Y para Mt_{950°C} fue aumentado a 2x con respecto a las otras muestras.

Para la Mt intercambiada con ODMTA (Figura 4.2a), como se indicó previamente (sección 3.4.2.4.1), el plano $d001$ se desplaza a bajos valores 2θ en relación directa con la cantidad de ODTMA intercambiado, mostrando la incorporación del surfactante en el espacio interlaminar. El espacio interlaminar de todas las muestras, determinado por diferencia con el espacio de la Mt deshidratada (0,97 nm), indicó un arreglo del surfactante en monocapa para la ODMt0,5 y pseudotricapa o tipo parafina

⁶ Corresponde a las dimensiones de la región que genera la dispersión coherente de los rayos X, esto sería igual al número de planos (hkl) separados a una distancia d que conforman el dominio.

monomolecular para la ODMt1 (0,48 y 0,93 nm, respectivamente), consistente con trabajos previos (Gamba *et al.*, 2017; Orta *et al.*, 2019). La deconvolución del pico correspondiente al plano $d001$ para la ODMt0,5 (recuadro en la Figura 4.2a), con $R^2 > 0,996$, indicó la existencia de dos picos centrados a 1,45 y 1,67 nm. Estos valores corresponden, respectivamente, a un aumento de la intercapa de 0,48 y 0,70 nm, que fueron asignados previamente a una transición de arreglos del surfactante de monocapa a bicapa (Gamba *et al.*, 2017; Orta *et al.*, 2019). Sin embargo, para ODMt1, el ancho del espacio interlamilar de 0,99 y 0,93 nm indicó arreglos del surfactante en pseudotricapa o parafina con diferentes ángulos de inclinación (Bianchi *et al.*, 2013).

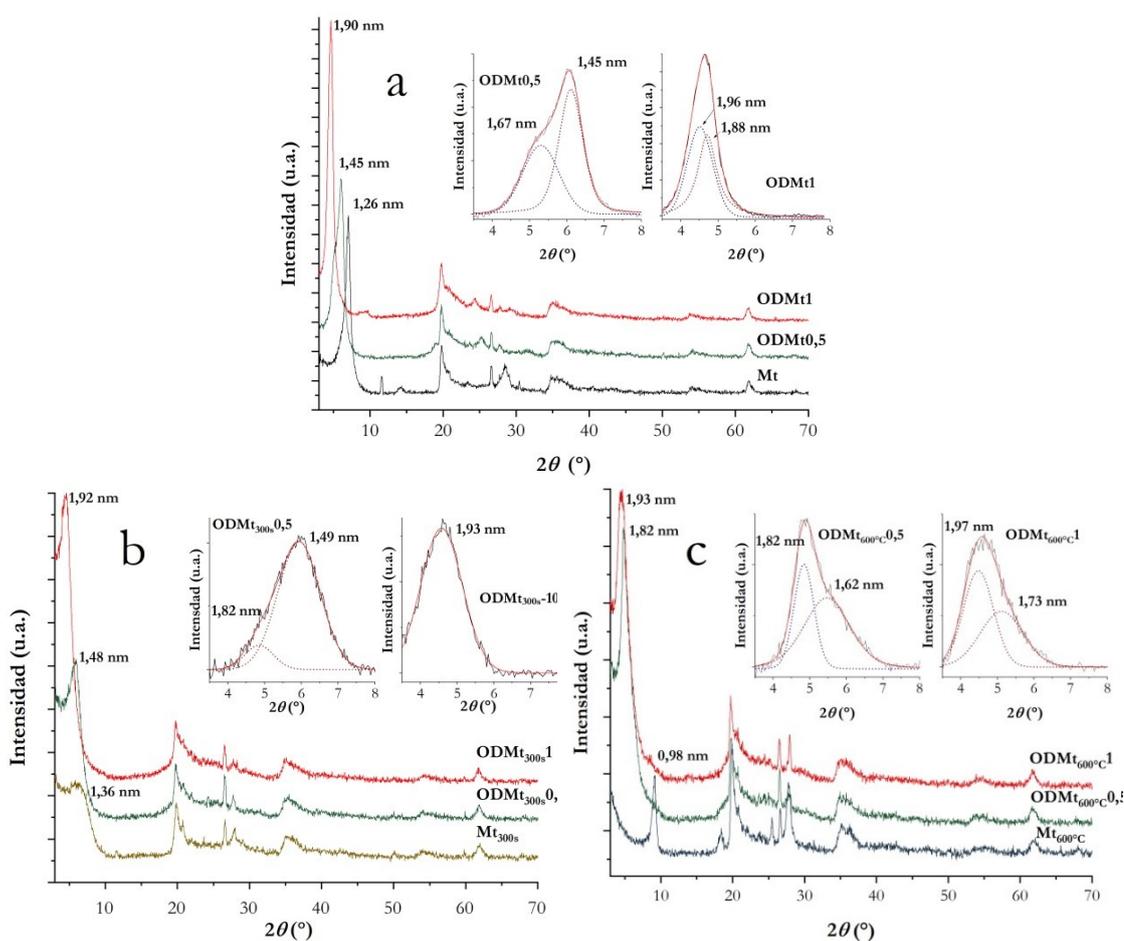


Figura 4.2. Patrones de difracción para a) Mt, b) Mt_{300s} y c) Mt_{600°C}, y sus respectivos productos de intercambio. Recuadros muestran las deconvoluciones de las muestras indicadas.

Cuando el ODTMA fue intercambiado en la Mt_{300s} (Figura 4.2b), la intensidad del pico $d001$ incrementó, indicando una mejor estructura cristalina respecto a la Mt_{300s}.

Además, desplazamientos similares a los encontrados para las ODMts indicaron arreglos análogos del surfactante en la intercapa. El valor similar del pico $d001$ encontrado, por deconvolución matemática, a 1,49 nm para la ODMt_{300s}0,5 (recuadro en Figura 4.2b) y para la ODMt0,5, indicó que además de la destrucción de la estructura laminar, existe el ingreso del ODTMA y su arreglo es en forma de monocapa. El pico de deconvolución del $d001$ para el ODMt_{300s}1, presentó un valor cercano al obtenido para la ODMt1, validando el arreglo del surfactante tipo parafina.

Para la muestra Mt_{600°C} (Figura 4.2c), el intercambio al 50% de la CIC del surfactante revirtió el colapso del espacio basal de la muestra inicial, desplazando el plano $d001$ de 0,98 nm a 1,82 nm. Sin embargo, los valores de deconvolución del pico $d001$ indicaron la presencia de ambos arreglos del surfactante, monocapa (ancho de la intercapa 0,65 nm) y pseudotricapa (0,85 nm) (recuadro en Figura 4.2c). Mientras que para la ODMt_{600°C}1, el surfactante alcanzó arreglos en bicapa y tipo parafina con anchos de espacio interlamilar de 0,76 y 1,00 nm, respectivamente (recuadro en Figura 4.2c).

Particularmente para la Mt_{950°C}, la destrucción de la estructura laminar de la Mt fue irreversible mostrando baja adsorción de surfactante, como se mostrará por su análisis termogravimétrico.

La comparación de la forma de los picos de $d001$, para las muestras con el mismo % de intercambio con respecto a la CIC, sin y con los diferentes tratamientos (Figura 4.3), reveló una mayor cristalinidad y dominios cristalinos más grandes (intensidades mayores) para las muestras ODMt0,5 y ODMt_{600°C}0,5 (Figura 4.3a).

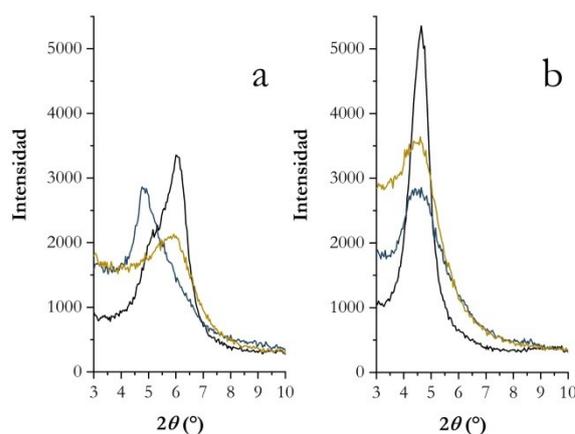


Figura 4.3. Difractogramas de las muestras intercambiadas al a) 50 y b) 100% de la CIC con ODMTA, para Mt (—), Mt_{300s} (—) y Mt_{600°C} (—).

Sin embargo, la disminución en el pico $d001$ y las distorsiones encontradas en el dominio cristalino para la ODMt_{300s}0,5 con respecto a las otras muestras intercambiadas indicaron que la pérdida de periodicidad de las láminas se conserva (delaminación). En las muestras intercambiadas al 100% de la CIC (Figura 4.3b), el incremento en la intensidad en la ODMt1 y en la ODMt_{300s}1 podría indicar un aumento del ordenamiento de las láminas o de la cristalinidad, con conservación de la delaminación para esta última. Mientras que para la ODMt_{600°C}1, la intensidad de valor similar indicaría la conservación del dominio cristalino.

4.4.1.2 Espectroscopia Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer fue utilizada para determinar la existencia de Fe²⁺ estructural y rechazar la posible reducción de Cr(VI) a Cr(III), a través de la oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺. El espectro Mössbauer reveló diferentes ambientes químicos⁷ del Fe presente en las muestras. En la Tabla 4.1 se muestran los parámetros hiperfinos de cada ambiente determinado.

Tabla 4.1. Parámetros hiperfinos Mössbauer de las muestras indicadas. δ y Δ representan el cambio de isómero y la división cuádrupolar en mm/s, respectivamente. H es el campo magnético hiperfino en T. RSA (%) es el porcentaje relativo del área del espectro de cada fase de Fe.

Muestra	Fe ³⁺ (I)			Fe ³⁺ (II)			Fe ³⁺ (III)			Fe ₂ O ₃			
	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	RSA (%)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	RSA (%)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	RSA (%)	δ (mm/s)	ϵ (mm/s)	H (T)	RSA (%)
Mt	0,36	0,50	50±6	0,37	1,03	28±5	0,45	0,01	22±4	-	-	-	-
Mt _{300s}	0,36	0,53	49±6	0,39	1,06	24±5	0,35	0,48	28±4	-	-	-	-
Mt _{600°C}	0,37	0,68	23±4	0,37	1,36	60±5	0,38	2,37	17±4	-	-	-	-
Mt _{950°C}	0,34	0,65	42±5	0,31	1,10	38±5	-	-	-	0,35	-0,11	50,2	20±4

Los espectros de Mt y Mt_{300s} fueron ajustados considerando dos sitios, cuyos parámetros hiperfinos son consistentes a los esperados para la estructura de la Mt, con ambientes octaédricos de Fe³⁺ (Johnston *et al.*, 1987), además de una relajación paramagnética causada por la baja concentración relativa de Fe (Murad *et al.*, 2004). Los espectros Mössbauer de Mt y Mt_{300s} no difieren considerablemente, es decir que el

⁷ Engloba los estados de oxidación, esferas de coordinación, apantallamiento electrónico y efectos de electronegativas de los átomos contiguos.

proceso de molienda realizado a la Mt no modifica significativamente los ambientes de Fe.

Los espectros de las muestras después del proceso térmico mostraron cambios considerables, como fue observado en otras muestras de Mt (Murad *et al.*, 2004), que exhibieron un incremento en la división cuadrupolar de los ambientes de Fe^{3+} . Considerando los resultados de DRX (*ver* sección 4.4.1.1) y de espectroscopia Mössbauer, se puede proponer que para la muestra $\text{Mt}_{600^\circ\text{C}}$, cuya estructura cristalina no cambia significativamente, parte de la energía térmica fue transferida a los iones Fe^{3+} localizados en los sitios octaédricos, promoviendo el rechazo de los átomos y perturbando la geometría del sitio. Para la $\text{Mt}_{950^\circ\text{C}}$, donde la estructura de la Mt no fue conservada, los sitios octaédricos pueden pertenecer a una estructura de espinela (FeAlO_4), formada por reemplazo de los iones Fe^{3+} por los Al, fase que fue identificada por DRX. En partes de esta muestra, la transferencia de la energía térmica fue la suficiente para producir el reemplazo total de los Al, provocando la formación de hematita (Fe_2O_3).

Dentro de las incertidumbres experimentales, en ninguna de las muestras, fue detectada la presencia de Fe^{2+} . Esto descarta la posible reducción de Cr(VI) a Cr(III) a través de la oxidación del Fe^{2+} presente en la estructura de la Mt.

Resumiendo, el proceso de molienda de la Mt parece no afectar significativamente los ambientes de Fe de la estructura de la Mt, en contraste a lo producido por los tratamientos térmicos en los cuales se identificaron perturbaciones de la geometría de los sitios ($\text{Mt}_{600^\circ\text{C}}$), compuestos intermediarios (FeAlO_4) o la formación de hematita - Fe_2O_3 ($\text{Mt}_{950^\circ\text{C}}$).

4.4.1.3 Análisis termogravimétrico (Tg/ATD)

Los análisis termogravimétricos fueron realizados en los productos del tratamiento térmico y mecánico de la Mt, sin y con intercambio del ODTMA, para evaluar la incorporación del surfactante y determinar el intercambio real con respecto a lo determinado para la Mt sin tratamiento.

La descomposición térmica de $\text{Mt}_{950^\circ\text{C}}$ no se muestra debido a su baja pérdida de masa (<1%) sobre el todo el rango de temperatura analizado, la cual está dentro del error del método.

Como fue indicado previamente, la descomposición térmica de las muestras fue analizada en tres rangos de temperatura: (I) <150 °C, (II) 150-500 °C y (III) >500 °C (Figura 4.4) (Orta *et al.*, 2019). El proceso de desorción del agua adsorbida en el primer rango de temperatura disminuyó de 14,3% para la Mt a 12,2 y 2,5% para Mt_{300s} y Mt_{600°C}, respectivamente (Tabla 4.2), que está acorde con la disminución de la intensidad del pico $d001$ de Mt_{600°C}, como fue indicado en la sección 4.4.1.1 (DRX). La pérdida de masa en el rango II, asignado a la descomposición térmica del surfactante (Hedley *et al.*, 2007), por lo que para las tres muestras se esperó un bajo porcentaje de pérdida de masa ($\leq 2,8\%$), debido a la ausencia de compuestos orgánicos. En el rango III, se observó una pérdida de masa de hasta 4,4% que fue asignada a la pérdida de los hidroxilos de las láminas de Mt. Además, se puede notar el desplazamiento hacia bajas temperaturas de la deshidroxilación de 663 °C obtenida para la Mt a 616 °C y 476 °C para Mt_{300s} y Mt_{600°C}, respectivamente (Figura 4.4). La disminución de la temperatura de deshidroxilación de la Mt_{300s} fue asignado previamente a la creación de nuevos sitios de borde que favorecen la deshidroxilación de la muestra (Fernández *et al.*, 2013). Mientras que para la Mt_{600°C}, este comportamiento podría ser asignado a la rehidroxilación después del tratamiento térmico (Emmerich *et al.*, 1999).

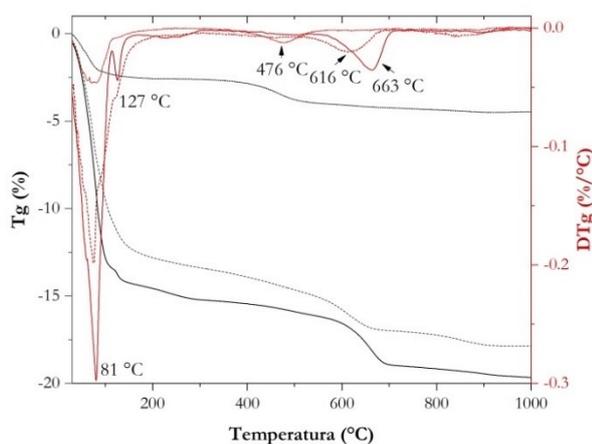


Figura 4.4. Curvas Tg/DTg de Mt (—), Mt_{300s} (⋯), y Mt_{600°C} (---).

Para las muestras Mt_{300s} y Mt_{600°C} intercambiadas con ODMTA, y como fue analizado para la Mt con distinto intercambio de ODTMA (*ver* sección 3.4.2.1), la temperatura de deshidratación evidenció una importante disminución de intensidad y un corrimiento a temperaturas más bajas (~ 30 °C) con respecto a las muestras tratadas sin intercambiar

(Figura 4.5a, b), indicando el intercambio de los cationes inorgánicos hidratados de la intercapa por el surfactante (Orta *et al.*, 2019).

La descomposición del catión orgánico fue evidenciada por la presencia de picos en el rango II de temperatura (150-500 °C) (Hedley *et al.*, 2007), donde el aumento de la cantidad del surfactante de 50 a 100% desplazó dicho pico en ambas muestras hacia temperaturas más bajas, además de un ensanchamiento por el mayor contenido del orgánico. En particular, en la ODMt_{600°C}1, también se puede observar la presencia de un hombro a 305 °C.

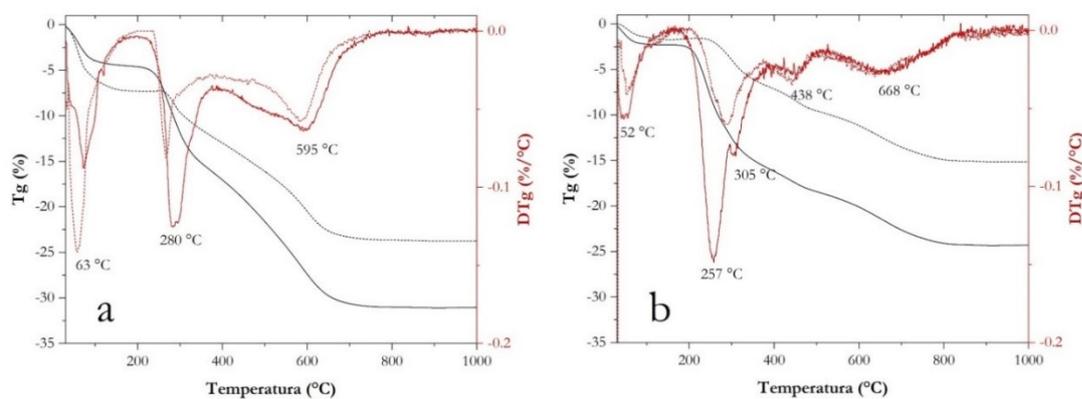


Figura 4.5. Curvas Tg/DTg para las muestras intercambiadas con ODTMA. a) Mt_{300s} y b) Mt_{600°C}. La línea cortada y continua indican, respectivamente, intercambio a 50 y 100% del surfactante.

Los cambios en la forma de los picos de DTg con el aumento de surfactante valida la aparición de interacciones más fuertes correspondientes al proceso de intercambio catiónico a temperaturas más altas (>300 °C) e interacciones de VdW, entre cadenas alquílicas del surfactante adsorbido en la superficie de la Mt, a temperaturas más bajas (~260 °C) (Orta *et al.*, 2019; Yarza *et al.*, 2020).

En trabajos previos, la deconvolución matemática de los mencionados picos de DTg permitió determinar los porcentajes correspondientes a ambos mecanismos de interacción del surfactante con el sólido (Orta *et al.*, 2019; Yarza *et al.*, 2020). Los porcentajes de pérdidas de masa de la Mt y de las muestras tratadas, y sus productos con ODTMA, son resumidos en la Tabla 4.2. Las áreas de los picos dentro del rango II, fueron usados para determinar el contenido de surfactante en las muestras, y la deconvolución matemática de esos picos (Figura 4.6) permitió determinar la cantidad de

surfactante asignado a los procesos de intercambio catiónico y de VdW, respectivamente. Con el propósito de comparar los valores obtenidos en cada proceso, las unidades de área obtenidas fueron referidas como %CIC de la respectiva muestra tratada.

Tabla 4.2. Porcentaje de pérdida de masa de las muestras Mt, Mt_{300s}, Mt_{600°C} y sus productos con ODTMA. Resultados de los porcentajes de surfactante real (%CIC_R) y los asignados a los procesos de Van der Waals (%CIC_W) e intercambio catiónico (%CIC_C).

Muestra	Rango (°C)			Surfactante intercambiado real (%CIC _R)	VdW (%CIC _W)	Intercambio catiónico (%CIC _C)	R ²
	I	II	III				
	25-150 (%)	150-500 (%)	500-1000 (%)				
Mt	14,3	1,9	4,4	-	-	-	-
ODMt0,5	4,6	8,3	9,9	49	11	38	0,995
ODMt1	2,6	16,6	11,6	91	50	41	0,996
Mt _{300s}	12,2	2,8	3,7	-	-	-	-
ODMt _{300s} 0,5	7,1	9,7	8,2	42	21	21	0,990
ODMt _{300s} 1	4,4	18,0	9,9	79	58	20	0,995
Mt _{600°C}	2,5	1,3	0,7	-	-	-	-
ODMt _{600°C} 0,5	1,7	8,0	5,7	59	32	28	0,990
ODMt _{600°C} 1	2,3	16,5	6,0	105	79	26	0,997

Los diferentes valores de CIC encontrados para la Mt_{300s} y Mt_{600°C} (0,931 y 0,638 mmol/g, respectivamente) con respecto a Mt (0,825 mmol/g) generó la disminución o el incremento del porcentaje real de surfactante para estas muestras, comparadas con las ODMt0,5 y ODMt1 (Tabla 4.2). Es importante notar que el porcentaje de surfactante asignado a mecanismos de intercambio catiónico (%CIC_C) disminuye para las muestras tratadas, respecto a las muestras sin tratamiento, mientras que el porcentaje correspondiente al mecanismo de VdW aumentó para ODMt_{300s} y ODMt_{600°C} dos y tres veces para las muestras intercambiadas al 50%, y 1,2 y 1,7 veces para las muestras con intercambio al 100 %.

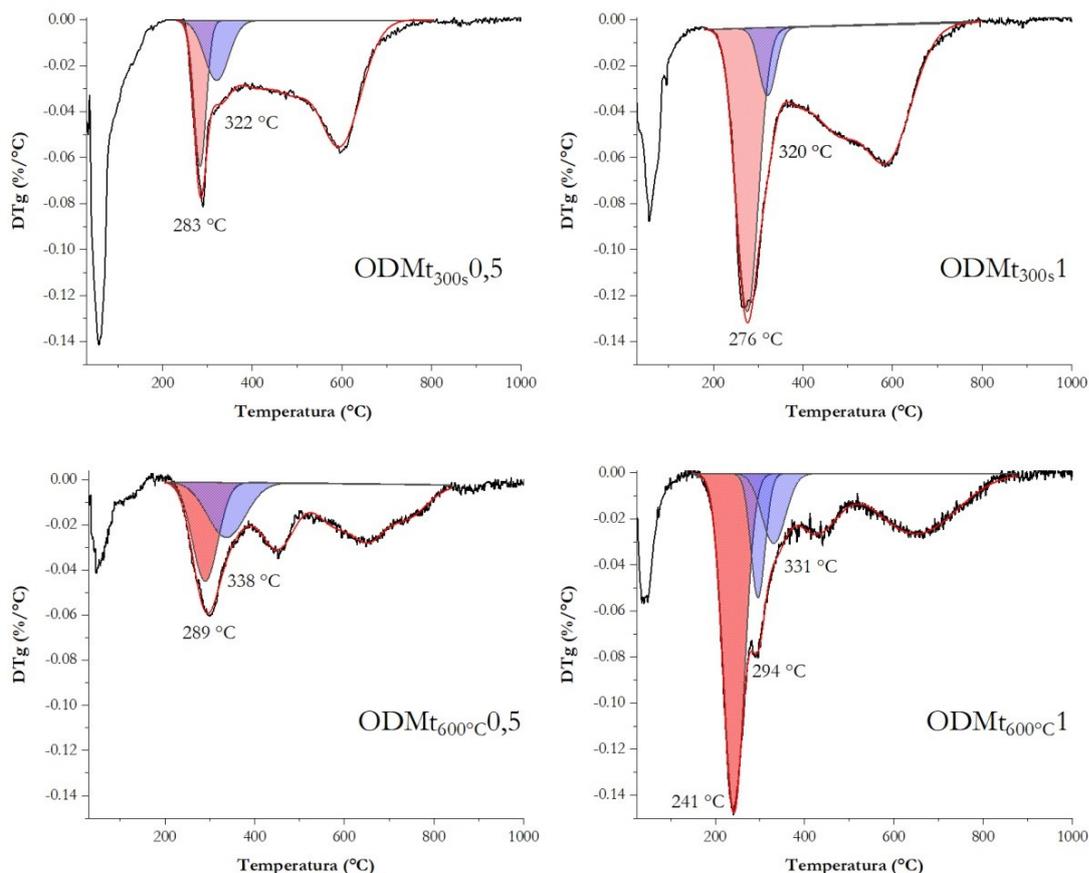


Figura 4.6. Deconvolución matemática de los picos de DTg para las OMTs indicadas. Los colores de los picos rosados y azules corresponden a pérdidas por VdW y electroestáticas, respectivamente.

El incremento en el porcentaje de pérdida de masa observado en el rango de temperatura III (500-1000 °C) para todas las muestras con surfactante intercambiado fue asignado no solamente al proceso de deshidroxilación sino también a la pérdida del residuo carbónico, producido por la combustión del orgánico encontrado en el espacio interlamilar (Yariv, 2001).

4.4.1.4 Potencial ζ

Recordando que la carga eléctrica superficial de la Mt, evaluada por medidas de potencial ζ , está determinada por la carga permanente negativa de la superficie siloxánica (cara) y por la carga variable de los bordes, que cambian de negativo a positivo con la disminución del pH. El predominio de las cargas negativas de la superficie siloxánica de la partícula sobre la carga positiva de los bordes ($\text{pH}_{\text{PZC, borde}} = 5,3$ (Pecini *et al.*, 2013))

genera una carga total negativa en todo el rango de pH medido (Missana *et al.*, 2000), como se muestra en la Figura 4.7.

Para la Mt_{300s} y $Mt_{600^{\circ}C}$, la disminución de la carga superficial negativa con respecto a la Mt fue asignado previamente a los siguientes comportamientos (Torres Sánchez *et al.*, 2011):

- Liberación de Al estructural a la solución,
- Enriquecimiento de iones de Al o especies hidrox-Al en los bordes o en los contactos cara (-) /borde (+), y
- Migración de cationes Al de los sitios octaédricos originales a prismas o sitios pentagonales.

La comparación de las curvas de potencial ζ entre la $Mt_{600^{\circ}C}$ y Mt_{300s} , indicó un aumento importante de los valores de potencial ζ negativos para la tratada térmicamente respecto a la tratada de forma mecánica. Este comportamiento puede ser asignado a diferentes alteraciones estructurales originadas por cada uno de dichos tratamientos, que podrían modificar la exposición de los sitios de borde después de cada proceso. La carga positiva hasta pH alrededor de 5,3 de los sitios de borde de Mt (Pecini *et al.*, 2013) disminuye el valor negativo del potencial ζ de las muestras tratadas respecto al de la Mt . Además, la delaminación que sufre la Mt_{300s} , evidenciado por DRX, podría también contribuir a la disminución del potencial ζ negativo de dicha muestra con respecto al de la $Mt_{600^{\circ}C}$.

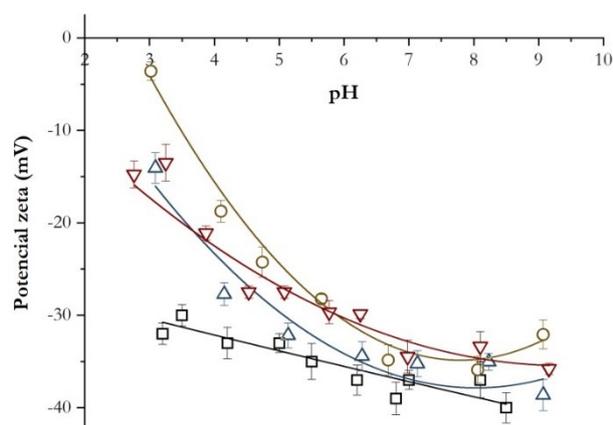


Figura 4.7. Curvas de potencial ζ vs pH de (□) Mt , (○) Mt_{300s} , (△) $Mt_{600^{\circ}C}$ y (▽) $Mt_{950^{\circ}C}$.

Para la $Mt_{950^{\circ}C}$, además de las consideraciones anteriores, la presencia de cristobalita (DRX), cuyo punto isoeléctrico está localizado a pH 2,5 (Júnior *et al.*, 2014), podría contribuir a la disminución del valor de potencial ζ negativo con respecto al de la Mt.

El método de microelectroforesis, debido a que la neutralidad de la intercapa se mantiene a pesar de que se produzca un intercambio catiónico (Thomas *et al.*, 1999), evalúa solamente los cambios en la superficie externa, lo cual permite el análisis de la modificación de las cargas eléctricas generada por la adsorción de surfactantes en dicha superficie.

Como fue indicado en secciones anteriores, el intercambio de ODMTA en la Mt a distinto %CIC produce una disminución del valor del potencial ζ negativo de la Mt, de ~ 10 mV para ODMt0,5 y una inversión de carga para ODMt1 a +30 mV (Figura 4.8), en coincidencia con lo obtenido en trabajos previos (Bianchi *et al.*, 2013). En el caso de la ODMt1, explicado anteriormente, el valor de potencial ζ encontrado fue asignado al aumento del recubrimiento del surfactante y a los arreglos de los grupos amonio en orientación cabeza-cola en la superficie externa (Orta *et al.*, 2019).

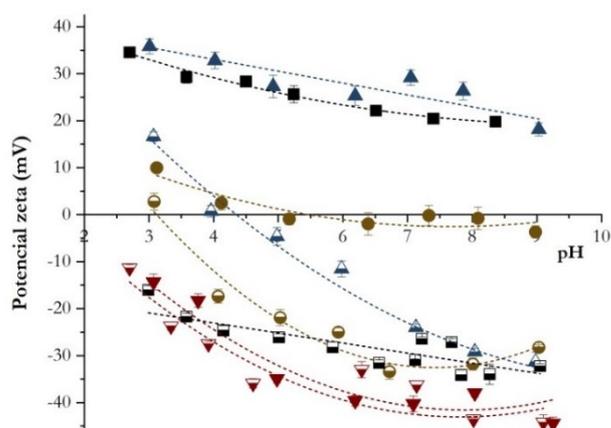


Figura 4.8. Curvas de potencial ζ vs pH de: (\square) Mt, (\circ) Mt_{300s} , (\triangle) $Mt_{600^{\circ}C}$ y (∇) $Mt_{950^{\circ}C}$ intercambiadas con 50 % (símbolos semillenos) y 100 % (símbolos llenos) de la CIC.

La cobertura de la superficie de Mt_{300s} para los dos % de intercambio ($ODMt_{300s}0,5$ y $ODMt_{300s}1$), a pesar de que su %CIC_R fue cercano a los valores de las respectivas OMT sin tratamiento (Tabla 4.2), generó menores valores negativos de potencial ζ respecto a los valores obtenidos para las OMTs sin tratamiento (Figura 4.8). La diferencia en los valores de potencial ζ para la $ODMt_{300s}0,5$ y $ODMt_{300s}1$ con respecto a la Mt_{300s} fueron, respectivamente, de alrededor de 5 y 20 mV, mientras que la diferencia para la $ODMt0,5$

y ODMt1 con respecto a la Mt fueron de alrededor de 10 y 65 mV, respectivamente. Este comportamiento del valor del potencial ζ podría indicar que la cantidad de surfactante en la superficie externa fue menor para la muestra tratada mecánicamente que para la Mt. Sin embargo, la cantidad de surfactante asignado a interacciones de VdW (%CIC_w) para la ODMt_{300s}0,5 y ODMt_{300s}1 fueron mayores a las respectivas OMts sin tratamiento (Tabla 4.2), lo cual parece contradecir la suposición previa. Este comportamiento podría ser asignado al desarrollo de una alta superficie de las OMt_{300s} con respecto a las OMts a los distintos porcentajes de intercambio. Aunque la ODMt_{300s}1 tiene un %CIC_w similar a la ODMt1, la superficie mayor de la muestra tratada mecánicamente, como se mostrará en la Tabla 4.3, es una consecuencia del proceso de delaminación.

Para la Mt_{600°C}, el mayor %CIC_R obtenido respecto a las OMts (Tabla 4.2), produjo una disminución de los valores del potencial ζ negativo de ~25 a 30 mV para ODMt_{600°C}0,5 con respecto a la Mt_{600°C} (Figura 4.7 y Figura 4.8), mientras que se alcanzaron diferencias de hasta 35 mV para ODMt_{600°C}1 (Figura 4.8). La mayor disminución de valores negativos del potencial ζ de la ODMt_{600°C}0,5 respecto a la ODMt0,5 valida la mayor cantidad de surfactante interactuando por mecanismos de VdW en la primera muestra (Tabla 4.2) y/o la disminución de la superficie en la muestra tratadas térmicamente (Tabla 4.3). El valor similar de los potenciales ζ para la ODMt_{600°C}1 y ODMt1, cuando la primera muestra presenta mayor %CIC_w (Tabla 4.2), podría indicar, además de la orientación cabeza/cola del surfactante a altas concentraciones, que lograron formar micelas mixtas en solución (Zhang *et al.*, 2012), no permitiendo un incremento adicional del valor del potencial ζ .

Particularmente, para la ODMt_{950°C} y ODMt_{950°C}1, los valores de potencial ζ (Figura 4.8) permanecen cercanos a los valores obtenidos para la Mt_{950°C} (Figura 4.7), que valida la adsorción casi nula del surfactante como fue indicado previamente por Tg/DTg.

Resumiendo, en una primera aproximación, los resultados de potencial ζ mostraron que el intercambio con el surfactante en Mt_{300s}, logra una menor disminución relativa de los valores de potencial ζ negativo que para las OMts obtenidas sin tratamiento previo. Mientras tanto, en Mt y Mt_{600°C}, la disminución de los valores negativos del potencial ζ después del intercambio del surfactante parece estar relacionado con la cobertura de la superficie por el surfactante interactuando por VdW. Como los valores de potencial ζ están relacionados a la cobertura de la superficie externa, la determinación del área

superficial específica debería elucidar los diferentes comportamientos encontrados dentro de las OMT, sin y con los dos tratamientos previos de la Mt.

4.4.1.5 Determinación del diámetro aparente (Dap), ángulo de contacto (AC) y área superficial específico por adsorción de vapor de agua (S_w)

En la Tabla 4.3 se resume los tamaños estables de los agregados, en 10⁻³ M KCl, indicados como Dap, y la evaluación de los cambios de hidrofiliad/hidrofobidad por medidas de CA y S_w para la Mt y sus productos de los distintos tratamientos.

Tabla 4.3. Valores de diámetro aparente de partícula (Dap), ángulo de contacto (AC) y superficie específica por adsorción de vapor de agua (S_w) para las muestras Mt, Mt_{300a}, Mt_{600°}, Mt_{950°}C y sus productos de intercambio con ODMTA a diferente %CIC.

Muestra	Dap (nm)	AC (°)	S _w (m ² /g)
Mt	972 ±32	56±2	387 ±40
ODMt0,5	2880 ±36	70±1	142 ±2
ODMt1	3752 ± 487	79±1	84 ± 3
Mt _{300s}	1541 ±118	48±1	314 ±1
ODMt _{300s} 0,5	1568 ±14	68±2	195 ±6
ODMt _{300s} 1	3494 ±501	64±2	158 ±1
Mt _{600°} C	912 ±85	-	88 ±4
ODMt _{600°} C0,5	1529 ±240	63±1	56 ±1
ODMt _{600°} C1	2358 ±402	51±1	73 ±1
Mt _{950°} C	453 ±24	-	-
ODMt _{950°} C0,5	963 ±168	146±4	-
ODMt _{950°} C1	>L.C.	138±1	-

>L.C. mayor al límite de cuantificación del equipo

El incremento de los Dap de Mt con el intercambio con el ODTMA fue asignado previamente a la formación de micelas sobre la superficie externa de las OMTs y los consecuentes cambios de la carga eléctrica que generan diferentes atracciones interpartículas (Gamba *et al.*, 2015).

Los tratamientos mecánico y térmico realizados en la Mt causó efectos opuestos sobre los valores de Dap. El incremento obtenido en el tamaño de los agregados para la Mt_{300s} fue asignado previamente a un daño estructural producido por el tratamiento mecánico (Fernández *et al.*, 2013). Este comportamiento fue confirmado en párrafos previos (DRX). Sin embargo, una disminución leve o de casi el doble en el tamaño de los agregados, comparados a la Mt, fueron obtenidos, para las muestras tratadas térmicamente a 600 y 950 °C, respectivamente. El comportamiento diferente de las muestras tratadas a diferente temperatura fue validado por los resultados de DRX, que evidenciaron el colapso de la intercapa a 600 °C, mientras que tratamiento a más alta temperatura generó la destrucción de la estructura de la Mt y la presencia de cristobalita y espinela.

En las muestras tratadas previamente, con cualquiera de los dos tratamientos, el intercambio posterior del surfactante aumentó los valores de Dap, siguiendo la misma tendencia que las OMts sin tratamiento previo (Tabla 4.3). Esto evidencia que el comportamiento de la superficie externa, como fue indicado por las medidas del potencial ζ , y los cambios debidos a la adsorción del surfactante gobiernan las propiedades de agregación.

Anteriormente, se indicó que el incremento en los valores del AC para las OMts confirma el aumento de la propiedad hidrofóbica con respecto a hidrofílica de la Mt (Zhao *et al.*, 2017). Además, es importante recordar que el intercambio del surfactante al 200% de la CIC de Mt (ODMt2), disminuyó el valor del AC a $59 \pm 1^\circ$ (Tabla 3.4), lo cual indicó la inversión de estado de hidrofílico/hidrofóbico a un estado más hidrofílico.

La Mt_{300s} presentó un valor de AC de $48 \pm 1^\circ$, menor que el valor de Mt ($56 \pm 2^\circ$), revelando un aumento la propiedad hidrofílica de la muestra por los nuevos sitios de borde originados por el tratamiento mecánico. El intercambio con ODMTA evidenció un aumento del AC a 68° y posteriormente, con un mayor intercambio, disminución a 64° , que está relacionado a una mayor cantidad de surfactante en la superficie externa y en orientación de los grupos amonio en cabeza/cola. Acordes a los valores obtenidos por análisis de DTg (Tabla 4.2).

Para la Mt_{600°C}, el valor de AC no se pudo determinar debido a la inversión por hidratación del espacio basal colapsado (Önal, 2007), mientras que el intercambio al 50% de la CIC generó un valor de 63° , por la presencia del compuesto orgánico en la superficie externa. El intercambio al 100% en la Mt_{600°C} (ODMt_{600°C}1), produjo la

disminución del valor del AC a 51°, siguiendo un comportamiento similar al encontrado para las muestras tratadas mecánicamente.

Para la $Mt_{950^{\circ}C}$, el valor de AC no pudo ser obtenido, al igual que ocurrió para la $Mt_{600^{\circ}C}$. Aunque casi no se obtuvo adsorción de surfactante a diferente % CIC ($ODMt_{950^{\circ}C}0,5$ y $ODMt_{950^{\circ}C}1$), se observó un fuerte incremento en los valores de AC a 146° y 138°, respectivamente.

De forma general, los valores de S_w disminuyeron para todas las muestras intercambiadas con el surfactante (Tabla 4.3) con respecto a las muestras sin intercambiar, lo que parece ser consecuencia de los cambios en las propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas. Particularmente, el incremento en la hidrofilidad para la $ODMt_{600^{\circ}C}1$ comparada con la $ODMt_{600^{\circ}C}0,5$ se evidenció por el aumento en 30 m^2/g de la S_w .

Los valores de S_w para $Mt_{950^{\circ}C}$ y sus muestras intercambiadas con surfactante a distinto %CIC no lograron ser medidos. Esto fue asignado al sinterizado por el tratamiento térmico de la muestra (Tarasevich *et al.*, 1975).

Para evidenciar la importancia de las interacciones del surfactante asignado a interacciones de VdW en la superficie externa de las muestras, el %CIC_w (Tabla 4.2) fue convertido a $\mu mol/m^2$ a través de los valores de S_w para cada muestra (Tabla 4.3). La Figura 4.9 muestra el valor de potencial ζ a pH 3 (a partir de los datos de la Figura 4.8) vs. la cobertura del surfactante para todas las muestras con ODTMA.

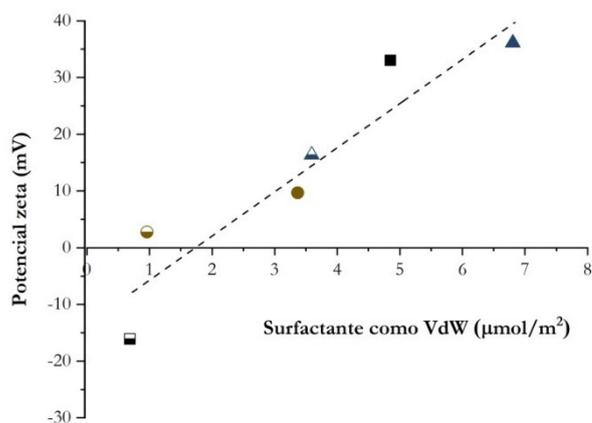


Figura 4.9. Potencial ζ a pH 3 vs la cantidad de surfactante asignada VdW por unidad de área para (\square) Mt , (\circ) Mt_{300s} y (\triangle) $Mt_{600^{\circ}C}$ intercambiadas a 50% (símbolos medio llenos) y 100 % (símbolos llenos) respecto a la CIC.

La relación lineal encontrada en la Figura 4.9 muestra la importancia de la cobertura del surfactante en el desarrollo de la carga eléctrica en la superficie externa. Comportamiento que también fue analizado para las OMts con distinto surfactantes, en el Capítulo 2.

4.4.2 Eficiencia en la remoción de Cr(VI)

La Figura 4.10 muestra la eficiencia en la remoción de Cr obtenida para todos los adsorbentes para las dos relaciones de sólido/líquido (1 y 5 g/L). Debido a la posibilidad de la reducción de Cr(VI) a Cr(III) sobre la sorción, la desorción de Cr(VI) y C_{Total} fueron reportados separadamente. Los datos cercanos del porcentaje de remoción para el Cr(VI) y C_{Total} para todas los adsorbentes indicaron la insignificante reducción de Cr(VI). La Figura 4.10 también revela el bajo porcentaje de remoción del anión Cr(VI) a pH 3 en la Mt que presenta carga superficial negativa, como fue reportado previamente para arcillas similares (Dimos *et al.*, 2012). Además, Mt_{300s} , $Mt_{600°C}$ y $Mt_{950°C}$ mostraron también porcentajes similares de remoción a los de la Mt, asignados también a la carga superficial negativa (Figura 4.7). Particularmente para $ODMt_{950°C,0,5}$ y $ODMt_{950°C,1}$, la casi nula adsorción de surfactante y sus valores potenciales ζ negativos permanentes (Figura 4.8) no contribuyen a mejorar la remoción de Cr(VI).

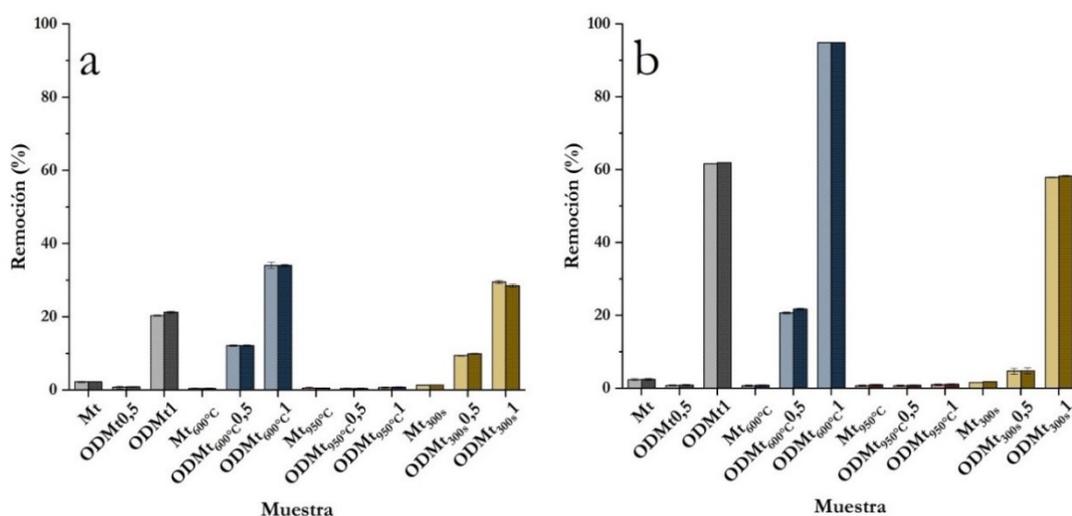


Figura 4.10. Remoción de Cr(VI) (colores claros) y C_{Total} (colores oscuros) en los adsorbentes indicados, a pH 3 y relación sólido/líquido: a) 1 g/L y b) 5 g/L.

Para las muestras intercambiadas con ODTMA, sin tener en cuenta la relación sólido/líquido y la cantidad de surfactante, fue observado un incremento en el

porcentaje en la eficiencia de remoción en el siguiente orden: ODMt < ODMt_{300s} < ODMt_{600°C}, de acuerdo con los valores de %CIC_w (Tabla 4.2), validando que la carga eléctrica superficial impulsa la adsorción del anión Cr(VI) a pH 3.

A pesar de que la relación sólido/líquido incrementó 5 veces, el incremento de la máxima remoción de Cr(VI) fue de 3 veces y de alrededor de 2,5 para ODMt_{300s} y ODMt_{600°C}, respectivamente, de acuerdo con la relación del surfactante asignado al mecanismo de VdW (%CIC_w, Tabla 4.2). El bajo incremento de la remoción de Cr(VI) cuando se aumentó la relación sólido/líquido podría ser asignado a un factor de dispersión mejor a baja relación sólido/líquido (Figura 4.10a).

Particularmente, la ODMt_{600°C}, con relación sólido/líquido de 5 g/L, evidenció la mejor eficiencia de remoción de Cr(VI) de 95% (Figura 4.10b). Esta cantidad es cercana a la reportada en la literatura para carbón activado (Xu *et al.*, 2014; Zinicovscaia *et al.*, 2014) y también para una Mt con mayor porcentaje de intercambio de surfactante que las sintetizadas (Qurie *et al.*, 2013; Thanos *et al.*, 2012). Este comportamiento refuerza la suposición indicada previamente, de que la principal fuerza que conduce la adsorción de Cr(VI) es la carga superficial positiva ubicada en la superficie externa del adsorbente. Para validar esta suposición, los valores de potencial ζ fueron medidos después de la adsorción de Cr(VI) en todas las muestras (Tabla 4.4).

Tabla 4.4. Valores de potencial ζ a pH 5, antes y después de la remoción de Cr(VI) en las muestras indicadas.

Muestra	Potencial ζ (mV)	
	Antes de remoción	Después de remoción
Mt	-35,05 ±1,94	-31,44 ±0,60
ODMt0,5	-28,23 ±1,12	-29,13 ±0,80
ODMt1	25,26 ±1,83	9,14 ±0,50
Mt _{300s}	-24,25 ±1,62	-22,14 ±0,42
ODMt _{300s} 0,5	-21,91 ±0,93	-27,64 ±0,94
ODMt _{300s} 1	-0,92 ±0,43	-5,76 ±1,00
Mt _{600°C}	-34,42 ±1,59	-34,65 ±1,12
ODMt _{600°C} 0,5	-4,64 ±1,91	-20,61 ±0,70
ODMt _{600°C} 1	27,31 ±2,40	13,86 ±0,78
Mt _{950°C}	-27,48 ±0,66	-25,94 ±0,93
ODMt _{950°C} 0,5	-32,97 ±1,71	-31,95 ±0,62
ODMt _{950°C} 1	-34,95 ±0,88	-34,35 ±1,25

A pesar de que la remoción de Cr(VI) fue a pH 3, los valores de potencial ζ fueron comparados a pH 5, antes y después de la remoción de Cr(VI), debido a que fue el pH obtenido al resuspender los sólidos en el electrolito soporte. En la Tabla 3.10 se evidencia una variación significativa de los valores de potencial ζ para las muestras después de la remoción de Cr(VI), evidenciando su adsorción en la superficie externa.

4.5 CONCLUSIONES PARCIALES

Para aumentar la remoción de Cr(VI) a pH 3, en este capítulo se estudió la modificación estructural y superficial de la Mt, la cual fue sometida a dos pretratamientos térmicos, 600 °C (Mt_{600°C}) y 950 °C (Mt_{950°C}) durante 2 hs, o una molienda mecánica durante 300 s (Mt_{300s}), y su posterior intercambio con octadecil trimetil amonio (ODTMA) al 50 o 100% de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de las respectivas muestras tratadas.

La ausencia de Fe²⁺ en los materiales base (Mt_{600°C}, Mt_{950°C} y Mt_{300s}) revelada por el análisis Mössbauer, descartó una posible reducción del Cr(VI), mediante la oxidación del hierro.

En el capítulo anterior la deconvolución de los picos del análisis termogravimétrico diferencial (DTg), dentro del rango de temperatura de 150 a 500 °C, permitió determinar que en las muestras de Mt con ODTMA, el mecanismo de intercambio catiónico interviene en la unión del surfactante con la superficie interna, mientras que el mecanismo de Van der Waals (VdW) es utilizado en la superficie externa. Mientras que, el ODTMA retenido en las muestras tratadas térmica o mecánicamente, el surfactante se adsorbió mayoritariamente en la superficie externa también por mecanismo de VdW, probablemente relacionado con el colapso o daño del espacio interlamilar de la Mt.

Los análisis de DRX evidenciaron el ingreso del ODTMA a la intercapa, revirtiendo el colapso del espacio basal para la Mt_{600°C}, mientras que la delaminación no mejoró para la muestra tratada mecánicamente (Mt_{300s}).

Los valores de potencial zeta a pH 3 se relacionaron directamente con la cobertura de la superficie externa por el surfactante. Cuando el intercambio con ODTMA fue del 100% de la CIC respecto de la Mt_{600°C} y de la Mt, alcanzaron un potencial ζ positivo más alto que en la OMt producto de la Mt_{300s}. Este comportamiento está relacionado con una mayor concentración de ODTMA en la superficie externa de los materiales, y consecuentemente a la mejora en la remoción de Cr(VI). Los valores del potencial ζ evidenciaron que solo las muestras que remueven Cr(VI) disminuyen sus valores positivos.

Para ambas relaciones sólido/líquido estudiadas, la mejor muestra para la remoción de Cr(VI) es ODMt_{600°C}1 con ~38 y 96% para 1 y 5 g/L, respectivamente, lo cual se asignó al mayor porcentaje de surfactante en la superficie externa (79%), como consecuencia del colapso de la intercapa. Estos resultados son evidencia de que la Mt

tratada térmicamente tiene un mayor potencial como adsorbentes de bajo costo que la Mt no tratada, mejorando la remoción de Cr(VI) en la superficie externa y haciendo de este un proceso de mayor eficiencia, al reducir la cantidad de ODTMA.

Los resultados obtenidos demuestran que el pretratamiento de la estructura de la Mt permite dirigir el surfactante a la superficie externa, mejorando significativamente la remoción de Cr(VI). Este método reduce la cantidad de surfactante a menos de la mitad para una eficiencia de eliminación similar de Cr(VI) obtenida en otros estudios. Además, estudios adicionales permitirán lograr la dosis óptima de sólido/líquido.

4.6 BIBLIOGRAFÍA

- Bekri-Abbes, I., & Srasra, E. (2016). Effect of mechanochemical treatment on structure and electrical properties of montmorillonite. *Journal of Alloys and Compounds*, 671, 34-42. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.02.048
- Bianchi, A. E., Fernández, M., Pantanetti, M., Viña, R., Torriani, I., Sánchez, R. M. T., & Punte, G. (2013). ODTMA+ and HDTMA+ organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge. [Article]. *Applied Clay Science*, 83-84, 280-285. doi: 10.1016/j.clay.2013.08.032
- Christidis, G. E., Makri, P., & Perdikatsis, V. (2004). Influence of grinding on the structure and colour properties of talc, bentonite and calcite white fillers. [Article]. *Clay Minerals*, 39(2), 163-175. doi: 10.1180/0009855043920128
- Dellisanti, F., & Valdré, G. (2005). Study of structural properties of ion treated and mechanically deformed commercial bentonite. [Article]. *Applied Clay Science*, 28(1-4 SPEC. ISS.), 233-244. doi: 10.1016/j.clay.2003.12.036
- Dimos, V., Haralambous, K., & Malamis, S. (2012). A review on the recent studies for chromium species adsorption on raw and modified natural minerals. *Critical reviews in environmental science and technology*, 42(19), 1977-2016. doi: 10.4236/ajac.2013.47A002
- Djukić, A., Jovanović, U., Tuvic, T., Andrić, V., Grbović Novaković, J., Ivanović, N., & Matović, L. (2013). The potential of ball-milled Serbian natural clay for removal of heavy metal contaminants from wastewaters: Simultaneous sorption of Ni, Cr, Cd and Pb ions. [Article]. *Ceramics International*, 39(6), 7173-7178. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.02.061
- Emmerich, K., Madsen, F. T., & Kahr, G. (1999). Dehydroxylation behavior of heat-treated and steam-treated homoionic cis-vacant montmorillonites. [Article]. *Clays and Clay Minerals*, 47(5), 591-604. doi: 10.1346/CCMN.1999.0470506
- Emmerich, K., Studel, A., & Merz, D. (2017). Dehydroxylation of dioctahedral smectites in water vapor atmosphere. [Article]. *Applied Clay Science*, 137, 1-5. doi: 10.1016/j.clay.2016.12.003
- España, V. A. A., Sarkar, B., Biswas, B., Rusmin, R., & Naidu, R. (2019). Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. [Article]. *Environmental Technology and Innovation*, 13, 383-397. doi: 10.1016/j.eti.2016.11.005
- Fernández, M., Alba, M. D., & Torres Sánchez, R. M. (2013). Effects of thermal and mechanical treatments on montmorillonite homoionized with mono- and polyvalent cations: Insight into the surface and structural changes. [Article]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 423, 1-10. doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.01.040
- Gamba, M., Flores, F. M., Madejová, J., & Sánchez, R. M. T. (2015). Comparison of imazalil removal onto montmorillonite and nanomontmorillonite and adsorption surface sites

- involved: An approach for agricultural wastewater treatment. [Article]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(5), 1529-1538. doi: 10.1021/ie5035804
- Gamba, M., Olivelli, M., Lázaro-Martínez, J. M., Gaddi, G., Curutchet, G., & Torres Sánchez, R. M. (2017). Thiabendazole adsorption on montmorillonite, octadecyltrimethylammonium- and Acremonium sp.-loaded products and their copper complexes. [Article]. *Chemical Engineering Journal*, 320, 11-21. doi: 10.1016/j.cej.2017.03.034
- Hedley, C. B., Yuan, G., & Theng, B. K. G. (2007). Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. [Article]. *Applied Clay Science*, 35(3-4), 180-188. doi: 10.1016/j.clay.2006.09.005
- Johnston, J. H., & Cardile, C. M. (1987). Iron substitution in montmorillonite, illite, and glauconite by ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy. [Article]. *Clays & Clay Minerals*, 35(3), 170-176. doi: 10.1346/CCMN.1987.0350302
- Júnior, J. A. A., & Baldo, J. B. (2014). The behavior of zeta potential of silica suspensions. *New Journal of Glass and Ceramics*, 4(02), 29. doi: 10.4236/njgc.2014.42004
- Martignago, F., Andreozzi, G., & Negro, A. D. (2006). Thermodynamics and kinetics of cation ordering in natural and synthetic Mg (Al, Fe $^{3+}$) 2O_4 spinels from in situ high-temperature X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 91(2-3), 306-312. doi: 10.2138/am.2006.1880
- Missana, T., & Adell, A. (2000). On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. [Article]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 230(1), 150-156. doi: 10.1006/jcis.2000.7003
- Murad, E., & Cashion, J. (2004). *Mössbauer spectroscopy of environmental materials and their industrial utilization* (1 ed.). Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers.
- Önal, M. (2007). Swelling and cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations and heat treatments. [Article]. *Applied Clay Science*, 37(1-2), 74-80. doi: 10.1016/j.clay.2006.12.004
- Orta, M. D. M., Flores, F. M., Morantes, C. F., Curutchet, G., & Torres Sánchez, R. M. (2019). Interrelations of structure, electric surface charge, and hydrophobicity of organo-mica and -montmorillonite, tailored with quaternary or primary amine cations. Preliminary study of pyrimethanil adsorption. [Article]. *Materials Chemistry and Physics*, 223, 325-335. doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.10.059
- Pecini, E. M., & Avena, M. J. (2013). Measuring the isoelectric point of the edges of clay mineral particles: The case of montmorillonite. [Article]. *Langmuir*, 29(48), 14926-14934. doi: 10.1021/la403384g
- Pérez-Rodríguez, J. (2003). Transformation of clay minerals on grinding: A review. In J. Pérez-Rodríguez (Ed.), *Applied Study of Cultural Heritage and Clays* (pp. 425-444). Madrid, Spain: Servicio Publicaciones del CSIC.

- Qurie, M., Khamis, M., Manassra, A., Ayyad, I., Nir, S., Scrano, L., . . . Karaman, R. (2013). Removal of Cr (VI) from aqueous environments using micelle-clay adsorption. *The Scientific World Journal*, 2013. doi: 10.1155/2013/942703
- Schoonheydt, R. A., Johnston, C. T., & Bergaya, F. (2018) Clay minerals and their surfaces. *Vol. 9. Developments in Clay Science* (pp. 1-21).
- Tarasevich, Y. I., & Ovcharenko, F. (1975). *Adsorption on clay minerals*: Naukova Dumka, Kiev.
- Thanos, A. G., Katsou, E., Malamis, S., Psarras, K., Pavlatou, E. A., & Haralambous, K. J. (2012). Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions. [Article]. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 77-88. doi: 10.1016/j.cej.2012.08.086
- Thomas, F., Michot, L. J., Vantelon, D., Montargès, E., Prélot, B., Cruchaudet, M., & Delon, J. F. (1999). Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. [Conference Paper]. *159(2-3)*, 351-358. doi: 10.1016/S0927-7757(99)00291-5
- Torres Sánchez, R. M. (1997). Mechanochemical effects on physicochemical parameters of homoionic smectite. [Article]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 127(1-3), 135-140. doi: 10.1016/S0927-7757(97)00105-2
- Torres Sánchez, R. M., Genet, M. J., Gaigneaux, E. M., dos Santos Afonso, M., & Yunes, S. (2011). Benzimidazole adsorption on the external and interlayer surfaces of raw and treated montmorillonite. *Applied Clay Science*, 53(3), 366-373. doi: 10.1016/j.clay.2010.06.026
- Xu, C. H., Zhu, L. J., Wang, X. H., Lin, S., & Chen, Y. M. (2014). Fast and highly efficient removal of chromate from aqueous solution using nanoscale zero-valent iron/activated carbon (NZVI/AC). [Article]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 225(2). doi: 10.1007/s11270-013-1845-1
- Yariv, S. (2001). IR spectroscopy and thermo-IR spectroscopy in the study of the fine structure of organo-clay complexes. In S. Yariv & H. Cross (Eds.), *Organo-clay complexes and interactions* (pp. 357-474). Bacon Raton: CRC Press.
- Yarza, F., Morantes, C. F., Montes, M. L., Bellotti, N., Salduondo, J., Yapar, S., . . . Sánchez, R. M. T. (2020). Quantification of the distribution of cetylpyridinium chloride on the external and internal surfaces of montmorillonite: Relevance in antifungal activity assessment. *Materials Chemistry and Physics*, 123390. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123390
- Zhang, Y., Zhao, Y., Zhu, Y., Wu, H., Wang, H., & Lu, W. (2012). Adsorption of mixed cationic-nonionic surfactant and its effect on bentonite structure. [Article]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 24(8), 1525-1532. doi: 10.1016/S1001-0742(11)60950-9
- Zhao, Q., Choo, H., Bhatt, A., Burns, S. E., & Bate, B. (2017). Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications. [Article]. *Applied Clay Science*, 142, 2-20. doi: 10.1016/j.clay.2016.11.024

Zinicovscaia, I., Mitina, T., Lupascu, T., Duca, G., Frontasyeva, M. V., & Culicov, O. A. (2014). Study of chromium adsorption onto activated carbon. [Article]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 225(3). doi: 10.1007/s11270-014-1889-x

CAPITULO 5. ADSORCIÓN DE CROMO(III)

5.1 INTRODUCCIÓN

La descarga de metales pesados de efluentes industriales de diferentes procedencias se ha convertido en un grave problema ambiental. En el caso del Cr(III), las curtiembres son una de las principales fuentes de contaminación por este metal, debido a la necesidad de sales de cromo (por. ej. sulfato de cromo, Cromosal B) para el curtido del cuero. La baja eficiencia de este proceso genera un alto contenido de Cr(III) en medios acuosos, tanto por descarga directa a los efluentes o por lixiviación de los lodos formados (Belay, 2010; Dhal *et al.*, 2013; Tahir *et al.*, 2007). En contraste con el Cr(VI), la toxicidad del Cr(III) es menor que la de otros elementos (Hg, Cd, Pb, Ni y Zn), debido a su baja solubilidad y alta estabilidad termodinámica (Belay, 2010; Choppala *et al.*, 2013). Además, es un micronutriente esencial en la dieta de animales y humanos, regulando el metabolismo de proteínas, lípidos y azúcares (Carolin *et al.*, 2017; Dhal *et al.*, 2013). Debido a todo esto, la regulación de este metal pesado está aún en discusión, en particular teniendo en cuenta que a pesar de su estabilidad termodinámica, minerales naturales como el MnO₂ logran oxidar el Cr(III) a Cr(VI) (Belay, 2010). Siendo el Cr(VI), como se indicó previamente, la especie del cromo con mayor solubilidad y movilidad en sistemas acuosos, y de elevada toxicidad (Choppala *et al.*, 2013; Dhal *et al.*, 2013). A causa de todo lo anterior, el nivel máximo permitido de Cr(III) es de 0,1 mg/L,

un poco mayor al de Cr(VI) (0,05 mg/L), en aguas destinadas al consumo humano (EPA, 1998; Uddin, 2017).

La Mt ha sido utilizada para la adsorción de metales catiónicos en soluciones acuosas por sus ventajas sobre otros adsorbentes comerciales debido a su bajo costo, abundancia, excelentes propiedades de adsorción, entre otras (Abollino *et al.*, 2003; Uddin, 2017). Esta puede adsorber metales pesados por dos mecanismos diferentes: i) intercambio catiónico en el espacio interlaminar por la interacción entre los iones y la carga negativa permanente; y ii) por la formación de complejos de esfera interna a través de los grupos de borde, Si-O⁻ y Al-O⁻ (Abollino *et al.*, 2003). La disminución del pH (pH<5,3) produce la protonación de los sitios de borde por lo que el mecanismo de adsorción en estos grupos es pH dependiente. Además, las modificaciones físicas, químicas o biológicas en la Mt logran mejorar su capacidad de adsorción de metales (Olivelli *et al.*, 2013; Uddin, 2017; Zhu *et al.*, 2016).

Por lo general, el método de adsorción requiere de adsorbentes que logren retener el metal adsorbido de forma efectiva y evitando la desorción y/o el intercambio, lo cual permite prevenir la contaminación secundaria por lixiviación en la zona donde es dispuesto. Así, se han propuesto métodos para disminuir la desorción del metal mediante el secuestro térmico dentro de la estructura laminar de la Mt (Zhu *et al.*, 2016). Pero la fácil desorción de los iones metálicos y su posibilidad de intercambio con otros cationes, después de ser adsorbidos sobre Mt o Mt modificada, es un parámetro importante para tener en cuenta, ya que su recuperación puede generar un importante rédito económico y tecnológico.

Por todo lo anterior, en este capítulo se estudia la adsorción de Cr(III), en una Mt nacional y los productos de su modificación con surfactante catiónico a distinto porcentaje de CIC (OMt), crecimiento de la biomasa fúngica (*-Acremonium sp.*) y tratamiento mecánico (molienda por 300 seg.) o térmico (600 °C por 2 hs). Todos los adsorbentes fueron caracterizados antes y después de la adsorción de Cr(III), por DRX, Tg/ATD, potencial ζ y FTIR y a su vez estas caracterizaciones fueron relacionadas en el estudio de desorción.

5.2 OBJETIVOS

- Estudiar la capacidad de adsorción de Cr(III) en Mt, bio-montmorillonitas y Mt con tratamiento térmico o mecánico previo.

- Estudiar adsorción de Cr(III) en OMT, obtenidas por intercambio con ODTMA.
- Estudiar la desorción de Cr(III) previamente adsorbido.
- Caracterizar los sólidos adsorbidos con Cr(III).

5.3 MATERIALES Y MÉTODOS

5.3.1 Materiales

Los materiales utilizados para evaluar la adsorción de Cr(III) fueron, aquellos que presentaron carga superficial negativa Mt, BMt5%, BMt1% (*ver* sección 2.4.3), Mt₆₀₀ y Mt_{300s} (*ver* sección 4.3.1.1). También se utilizaron los adsorbentes ODMt1 y ODMt2, obtenidos según los métodos indicados (*ver* sección 2.4.2 y 2.4.3).

Para las isotermas de adsorción se utilizó el sulfato de Cr(III) básico (Cr₄(SO₄)₅(OH)₂) provista por Sigma Aldrich Co, con un contenido total de Cr₂O₃ de 42,08%. A partir de esta sal, se preparó una solución madre de 500 mg/L de Cr(III), de la cual se realizaron diluciones, para preparar soluciones patrón de distinta concentración (100 y 50 mg/L). El HNO₃ al 65% fue provisto por Merck de grado analítico.

5.3.2 Método de cuantificación

Para la determinación de Cr(III) se utilizó una curva de calibración a partir de estándares externos con concentraciones comprendidas entre 2 y 15 mg/L de Cr(III), obtenidos a partir de una solución patrón de 100 mg/L de Cr(III). La concentración de Cr(III) en solución se realizó través de absorción atómica -AA (Aire/acetileno). La determinación se realizó en el equipo Sens AA, de GBC Scientific Equipment con atomización por llama a $\lambda = 357,9$ nm.

5.3.3 Caracterización de los sólidos

5.3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Para detectar cambios en el espaciado interlamilar de los adsorbentes luego de la adsorción del Cr(III), se realizaron los espectros de DRX por el método de agregados orientados, como fue descrito en la sección 3.3.3.1.

5.3.3.2 Análisis termogravimétrico (Tg/ATD)

Las muestras analizadas por Tg/ATD se prepararon y midieron con la misma metodología que se detallan anteriormente (*ver* sección 2.4.4.5).

5.3.3.3 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Para el análisis por FT-IR los sólidos con Cr fueron colocados sobre el cristal de SeZn del módulo de ATR utilizando las mismas condiciones detalladas en la sección (2.4.4.7).

5.3.4 Estudios de adsorción

5.3.4.1 Adsorción en *batch*

Se realizó un estudio preliminar de adsorción de Cr(III), utilizando los mismos procedimientos y condiciones a las indicadas en la sección 3.3.4.1. Los adsorbentes empleados fueron: Mt, BMt5%, BMt1%, Mt_{300s}, Mt_{600°C}, ODMt1 y ODMt2, muestras que fueron sintetizadas y caracterizadas en capítulos anteriores. Se realizaron adsorciones en sistema *batch* utilizando una solución de Cr(III) de C₀ de 50 mg/L, ajustada a pH 3 con la adición de HNO₃ 0,1 M. La relación sólido/líquido fue de 1 g/L. Los sólidos se mantuvieron en agitación continua en un agitador rotatorio por 24 hs dentro de una cámara climática a 25 °C. Después, los sólidos fueron separados del sobrenadante por centrifugación a 15000 r.p.m. por 15 min.

La concentración de Cr(III) de equilibrio (C_e) en el sobrenadante fue determinada por el método de AA (*ver* sección 5.3.2). La capacidad de adsorción para cada adsorbente Q_e (mg/g) fue calculada a través de la Ecuación 3.2.

5.3.4.2 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción de Cr(III) se realizaron en sistema *batch* a diferentes C₀ de Cr(III) comprendidas entre 2 y 50 mg/L, las cuales fueron ajustadas a pH 3 con la adición de HNO₃ (0,1 M), y a una relación sólido/líquido de 1 g/L para cada adsorbente estudiado. Los sólidos se mantuvieron en agitación continua por 24 hs en un agitador rotatorio dentro de una cámara climática oscura (Forma scientific, model #11) a temperatura de 25 °C. Después de alcanzar el equilibrio, fue separada la fase sólida de la líquida por centrifugación a 15000 r.p.m. por 15 min. La concentración del Cr_{Total} en cada sobrenadante fue determinado por AA. (*ver* sección 5.3.2)

Los datos experimentales fueron graficados como Q_e vs C_e y fueron ajustados a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Sips, como fue indicado en la sección 3.3.4.3. La bondad de ajuste a los modelos fue determinada por el RECM (Ecuación 3.13) y el R^2 (Ecuación 3.16).

Los sólidos con Cr(III) se etiquetaron como X-Cr(III), donde X hace referencia al adsorbente. Los sólidos con mayor Q_e fueron posteriormente caracterizados por DRX, potencial ζ , Tg/ATD y FTIR/ATR.

5.3.5 Estudio de desorción

Se estudió la desorción del Cr(III) en sistema *batch* de Mt, ODMt0,50, ODMt1, Mt_{300s}, BMt1% y BMt5%, utilizando una solución de 0,1 mM de HNO₃.

Las adsorciones se realizaron, a tres concentraciones iniciales (C_0) de Cr(III) de 8, 15 y 50 mg/L a pH 3 y relación 1 g/L. Para ello, 20 mg de cada adsorbente se colocaron en contacto con 20 mL de una solución de 8, 15 y 50 mg/L de Cr(III) por 24 hs. Luego las suspensiones se centrifugaron, retirando todo el sobrenadante. La desorción se realizó con 10 mL de solución de HNO₃, con agitación continua durante 24 hs. Después del tiempo de contacto, se centrifugaron las suspensiones (15000 r.p.m. por 15 min), y se determinó en los sobrenadante la concentración de Cr(III) por el método antes mencionado (*ver* sección 5.3.2). El porcentaje de desorción fue calculado con la Ecuación 5.1.

$$\text{Desorción (\%)} = \frac{C_D \cdot V_e}{Q \cdot R} \times 100 \quad \text{Ecuación 5.1}$$

donde, la C_D es la concentración de Cr(VI) desorbida (mg/L), V_e es la relación entre los volúmenes de desorción y adsorción (adimensional), Q la capacidad de adsorción (mg/g) y R la relación sólido/líquido (g/L).

5.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.4.1.1 Estudios de adsorción

La Figura 5.1 muestra el cambio de especie del Cr(III) en función del pH del medio. En consecuencia, a una concentración inicial de 50 mg/L de Cr(III), a partir de pH > 4 ocurre la precipitación del Cr(III) como Cr₂O₃, mientras que a pH ácidos el Cr(III) se mantiene en solución como las especies catiónicas, Cr³⁺ y/o Cr(OH)²⁺. Teniendo en

cuenta la posible precipitación del Cr(III), los estudios fueron realizados a un pH inicial de 3. Midiéndose los pH finales de los *batch* experimentales para descartar la precipitación del metal. Todos los pH finales de los *batch* fueron inferiores a pH 4 indicando que los resultados obtenidos son debidos a procesos de adsorción del Cr(III) y no a precipitación de este (Figura 5.1).

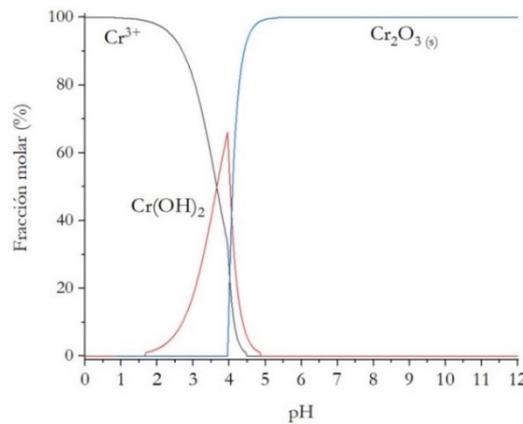


Figura 5.1. Especiación del Cr(III) en fracción molar (%) vs. pH, realizado en el software MINEQL+ v. 4.6 (Schecher *et al.*, 2003). ($C_0=50$ mg/L)

Los resultados de la adsorción de Cr(III) en los adsorbentes se muestran en la Figura 5.2. La Mt, BMt5%, y Mt_{300s} fueron las muestras que presentaron mayor Q_e de Cr(III) de 17,4; 18,5 y 13,7 mg/g, respectivamente. Como fue analizado por medidas de potencial ζ (*ver* secciones 2.5.2 y 4.4.1.4), estos adsorbentes presentaron carga eléctrica superficial negativa. Lo cual genera interacciones de tipo electrostática entre estos adsorbentes y los cationes presentes en solución (Tahir *et al.*, 2007).

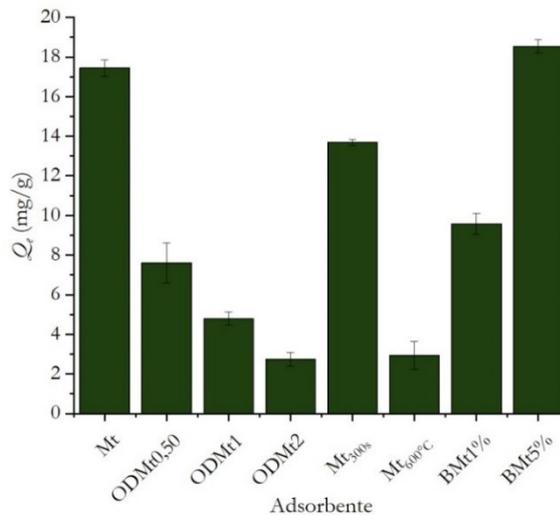


Figura 5.2. Capacidad de adsorción de Cr(III) en los adsorbentes de indicados.

En el caso de la Mt_{300s} , como fue indicado previamente (*ver* sección 4.4.1.4), a pH 3 presentó una disminución del potencial ζ negativo (~ -5 mV), respecto al de la Mt (-30 mV), debido al aumento de los sitios de borde, originados por el tratamiento mecánico, y su protonación. Este efecto podría generar una repulsión entre los cationes en solución y los sitios cargados positivamente, generando la disminución de Q_e (14,2 mg/g), respecto de la obtenida para Mt (17,5 mg/g). La muestra tratada térmicamente ($Mt_{600^\circ C}$) presentó una baja Q_e (~ 3 mg/g), a pesar de presentar un potencial ζ negativo (-15 mV) mayor que el de la muestra Mt_{300s} , asignándose el menor valor de Q_e obtenida al colapso de la intercapa por el tratamiento térmico y la menor superficie específica (S_w) (Tabla 4.3).

En el caso de las BMts, la BMt5% presentó una Q_e comparable a la obtenida para la Mt (17,5 mg/g), a pesar de tener una carga superficial negativa menor (-20 mV, Figura 2.13b), lo cual sugeriría que la materia orgánica (*Acremonium sp.*) con su carga negativa (Olivelli *et al.*, 2013) colabora en la retención del Cr(III) a través de interacciones de tipo electroestáticas. Sin embargo, la disminución del valor de Q_e a 9,55 mg/g para la BMt1%, respecto del obtenido para BMt5% evidenció que el crecimiento de la biomasa no colabora de forma marcada en la adsorción de Cr(III). En consecuencia, la disminución de adsorción de Cr(III) entre las muestras BMt5% y BMt1%, se asignó principalmente a la menor cantidad de Mt.

Para las OMts, el intercambio con el surfactante generó una disminución de la Q_e respecto a la obtenida por la Mt. Así, los valores de Q_e obtenidos fueron 7,6; 4,8 y 2 mg/g para ODMt0,50, ODMt1 y ODMt2, respectivamente. El comportamiento encontrado puede ser relacionado a la cantidad de orgánico presente, con la consecuente pérdida de carga superficial negativa en las OMts (Figura 3.7b). Considerando que el valor de Q_e de ~ 3 mg/g obtenido para la $Mt_{600^\circ C}$, es la mitad del alcanzado para la ODMt0,50 (7,6 mg/g), a pesar de la coincidencia de valor del potencial ζ a pH 3 de ambas muestras (-15 mV, Figura 3.7b y Figura 4.7, respectivamente), se plantea la importante participación de la intercapa en la adsorción de Cr(III) mediante intercambio catiónico en la muestra ODMt0,50, a pesar de estar parcialmente ocupada por el surfactante, respecto a la muestra $Mt_{600^\circ C}$ donde la intercapa está colapsada. Lo cual señala que el surfactante interfiere, pero no anula el principal mecanismo de adsorción del Cr(III) que es el intercambio catiónico (Abollino *et al.*, 2003).

De los anteriores adsorbentes utilizados, los que fueron seleccionados para estudiar el efecto de la concentración inicial de Cr(III) fueron aquellos que presentaron mayor Q_e : Mt, BMt5%, y Mt_{300s}. Sumadas a estos, se realizaron también las isothermas para la BMt1%, ODMt0,50 y ODMt1, lo cual permitió comparar los resultados entre BMts y entre las OMts.

5.4.2 Isothermas de adsorción

Las isothermas de adsorción de Cr(III) en Mt, ODMt0,50, ODMt1, Mt_{300s}, BMt1% y BMt5% se muestran en la Figura 5.3, como también los ajustes a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips. Además, en la Tabla 5.1 se muestran los parámetros para cada modelo ajustado, asimismo el R² y RECM.

Las isothermas de adsorción de todos los adsorbentes, a excepción de la Mt_{300s} y ODMt0,5, muestran la progresiva saturación de los sitios de adsorción, evidenciado por la presencia de un *plateau*. Los valores de R² y RECM indicaron un buen ajuste de los datos experimentales al modelo Sips que mostró valores de n correspondientes a superficie homogénea para Mt y BMt5% y heterogénea para ODMt1 y BMt1%. Los valores de Q_{max} obtenidos por este modelo fueron 22 ± 2 ; $7,2 \pm 0,7$; 23 ± 3 ; $9,5 \pm 0,3$ mg/g para la Mt, ODMt1, BMt5% y BMt1%, respectivamente (Tabla 5.1).

Particularmente la Mt_{300s} y ODMt0,5, presentaron un mejor ajuste al modelo de Freundlich indicando una superficie heterogénea con sitios de diferente energía, sin adsorción cooperativa.

Las constantes de afinidad (K_a) para Mt ($0,37 \pm 0,08$ L/mg) y BMt5% ($0,32 \pm 0,08$ L/mg) indicaron una leve disminución de la afinidad entre la superficie con el Cr(III), sin modificar la capacidad de adsorción, que podría deberse a la presencia de la biomasa ubicada en la superficie externa. Mientras que para la BMt1%, el valor de K_a ($0,6 \pm 0,1$ L/mg) aumentó al doble de lo obtenido para BMt5%, indicando una mayor interacción entre adsorbato-adsorbente, que podría ser generado por el mayor porcentaje de biomasa presente en BMt1%. Además, la heterogeneidad de la superficie indicada por el valor de n podría indicar dos sitios posibles de adsorción: i) la adsorción tanto en la superficie de Mt (presente en menor cantidad) y en la biomasa ó, ii) a dos sitios diferentes de la biomasa (presente en mayor cantidad).

En el caso de la ODMt1, presentó una importante disminución de K_a ($7 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$ L/mg) respecto al valor obtenido para la Mt. Esto evidenció que la presencia del

surfactante modifica la afinidad del Cr(III) con la superficie de la Mt disminuyendo a la mitad el valor de Q_e del material.

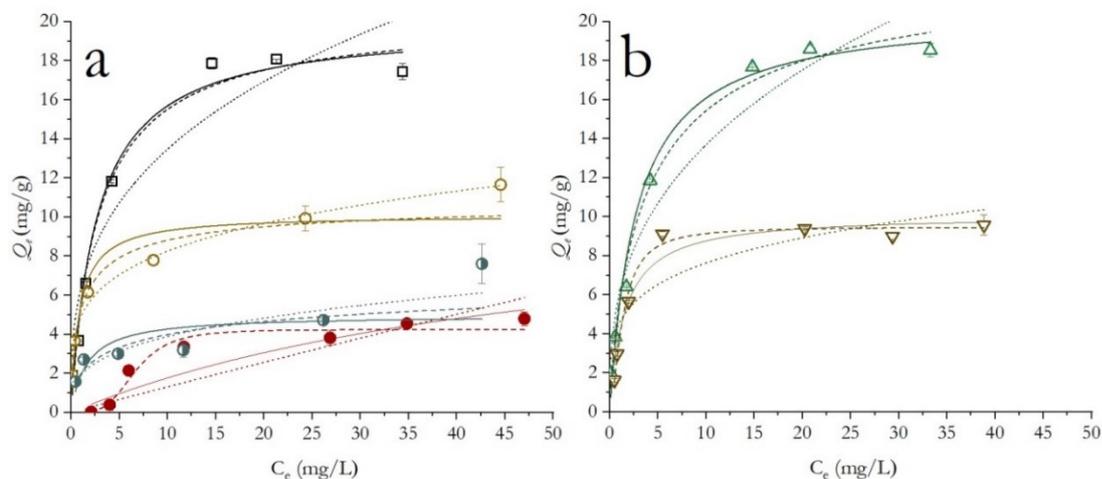


Figura 5.3. Isothermas de adsorción de Cr(III) en a) (\square) Mt; (\circ)Mt_{300s}; (\bullet) ODMt0,50 y (\bullet) ODMt1; b) (\triangle) BMt5% y (∇) BMt1%. Las líneas indican los ajustes a los modelos: Langmuir (continua), Freundlich (punteada) y Sips (intermitente).

Tabla 5.1. Parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos no lineales de Langmuir, Freundlich y Sips, de las isothermas de adsorción de Cr(III) en los adsorbentes indicados.

Modelo	Parámetro	Adsorbente					
		Mt	ODMt0,5	ODMt1	Mt _{300s}	BMt5%	BMt1%
Langmuir	Q_m (mg/g)	20,7 ± 0,3	5 ± 1	11,3 ± 10	10,1 ± 0,9	21 ± 1	10,1 ± 0,5
	K_L (L/mg)	0,32 ± 0,07	0,6 ± 0,6	0,02 ± 0,02	1,2 ± 0,5	0,36 ± 0,08	0,7 ± 0,2
	R ²	0,997	0,973	0,765	0,993	0,997	0,997
	RECM	0,25	0,66	0,70	0,41	0,27	0,23
	R_L	0,57-0,03	0,45-0,03	0,99-0,5	0,29-0,008	0,58-0,05	0,41-0,03
Freundlich	K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	6 ± 1	1,9 ± 0,4	0,09 ± 0,07	4,9 ± 0,3	6,0 ± 0,9	4,6 ± 0,9
	n	3,0 ± 0,6	3,2 ± 0,8	0,9 ± 0,2	4,4 ± 0,4	2,8 ± 0,4	4 ± 1
	R ²	0,987	0,989	0,770	0,998	0,992	0,982
	RECM	0,54	0,43	0,82	0,18	0,44	0,56
	Q_m (mg/g)	22 ± 2	8 ± 3	4,3 ± 0,3	11 ± 3	23 ± 3	9,5 ± 0,3
Sips	K_s (L/mg)	0,37 ± 0,08	1 ± 2	7x10 ⁻⁴ ± 1x10 ⁻⁴	0,9 ± 0,5	0,32 ± 0,08	0,6 ± 0,1
	n	0,9 ± 0,2	1 ± 1	3,8 ± 0,9	0,7 ± 0,2	0,8 ± 0,2	1,6 ± 0,2
	R ²	0,997	0,724	0,997	0,991	0,997	0,999
	RECM	0,27	2,8	0,25	0,40	0,25	0,14

5.4.3 Caracterización de los sólidos adsorbidos

Los difractogramas parciales de las muestras adsorbidas con la mayor adsorción de Cr(III) (Figura 4.4) se presentan en la Figura 5.4. De forma general, la adsorción de Cr(III) generó una expansión del espacio interlaminar de todas las muestras (Figura 2.10, Figura 2.12 y Figura 4.1), con valores cercanos de 0,29 nm para la Mt, Mt_{300s}, BMt1% y BMt5%. Mientras que, para la ODMt0,5 y ODMt1, debido a la presencia del surfactante en la intercapa, la adsorción de Cr(III) originó un pequeño aumento del espaciado interlaminar en 0,11 y 0,06 nm, respectivamente.

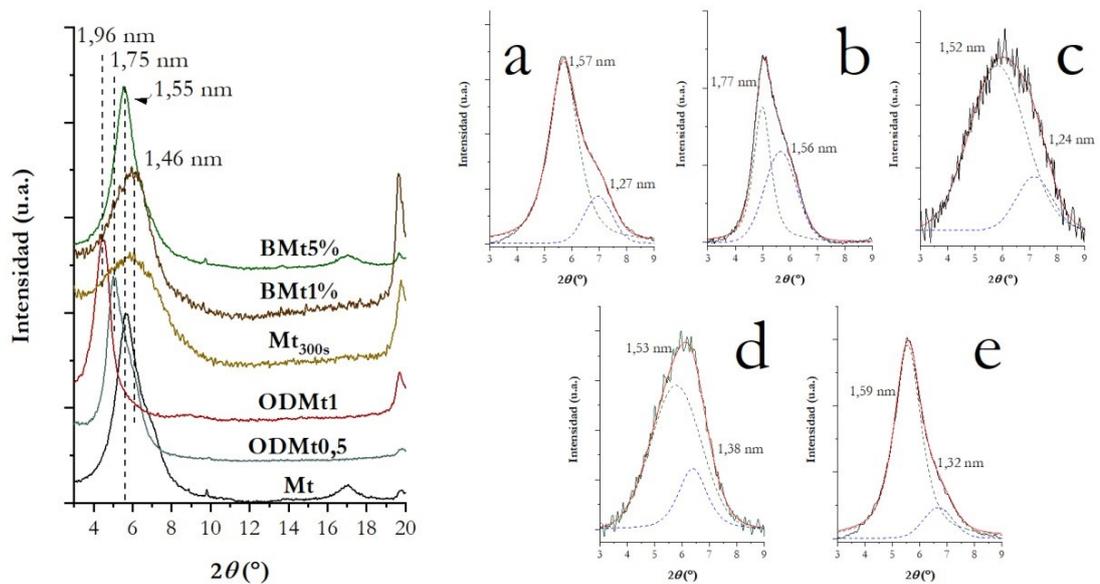


Figura 5.4. Difractogramas parciales de las muestras indicadas después de la adsorción de Cr (III). Recuadros muestran la deconvolución del pico $d001$ para a) Mt, b) ODMt0,5, c) Mt_{300s}, d) BMt1% y e) BMt5%.

El ensanchamiento del pico de difracción sugirió una estructura laminar altamente heterogénea de las muestras. La deconvolución matemática del pico de $d001$ ($R^2 > 0,99$) para cada muestra (recuadros en la Figura 5.4), a excepción de la ODMt1, marcó la heterogeneidad de la estructura interlaminar por presencia de dos espacios basales. Para la Mt a 1,55 y 1,27 nm (Figura 5.4a), Mt_{300s} a 1,52 y 1,24 nm (Figura 5.4c) y BMt5% a 1,59 y 1,32 nm (Figura 5.4e), fueron atribuidos al ingreso del Cr(III) en su forma acuo - $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{OH})_5]^{2+}$ y al Na^+ natural, respectivamente (Magini, 2018; Oueslati *et al.*, 2009). La relación de áreas Cr(III)/ Na^+ del $d001$ con valores de 5,3; 4,9 y 7,1 para Mt, Mt_{300s} y BMt5%, respectivamente, evidenciaron el mayor intercambio del

Na⁺, por el Cr(III) en la intercapa. En el caso de la ODMt0,5 con Cr(III) (Figura 5.4b), se encontraron espacios basales a 1,77 nm y 1,56 nm, siendo el primero asignado al arreglo del surfactante en bicapa y el segundo, aumentado respecto al ODMt0,5 sin Cr(III) (1,45 nm, Figura 2.10), al Cr(III) adsorbido y/o la modificación del arreglo en monocapa del surfactante a causa del catión hidratado de mayor volumen. Mientras que en la ODMt1 el pequeño aumento del espaciado basal (0,06 nm) no evidenció el ingreso del Cr(III) en la superficie interna de la Mt debido a la mayor cantidad de surfactante intercambiado.

En la BMt1%, el espacio basal a 1,53 nm (Figura 5.4d) que como fue indicado previamente, fue atribuido al Cr(III) adsorbido, mientras aquel a 1,38 nm al Ca²⁺ presente inicialmente (Ferrage *et al.*, 2005), lo que indicaría el mayor intercambio de Na⁺.

Los potenciales ζ de los sólidos antes y después de la adsorción de Cr(III) se muestran en la Figura 5.5. La Mt que presenta un potencial ζ negativo casi constante en todo el rango del pH (~ 35 mV) (Figura 5.5a), que después de la adsorción de Cr(III) presentó disminución en +20 mV, confirmando la presencia y adsorción del Cr(III) en la superficie externa de la Mt. La disminución significativa del potencial ζ es acorde con la regla de Schultz-Hardy (Van Olphen, 1977), siendo que los cationes trivalentes presentan radios iónicos hidratados pequeños, distancia de aproximación más cercana y una alta polarización respecto a cationes mono y divalentes. Esto permite que los cationes trivalentes se acerquen fácilmente a la superficie de la Mt y se adsorban específicamente, produciendo una compresión de la doble capa de la partícula, generando la disminución del potencial ζ (Saka *et al.*, 2006).

En el caso de las OMts (ODMt0,50 y ODMt1, con carga eléctrica superficial negativa y positiva, respectivamente, Figura 5.5a), la adsorción de Cr(III) generó una disminución significativa del valor del potencial ζ positivo (± 20 mV) en la ODMt1, solo vario unos pocos mV el potencial ζ negativo para la ODMt0,50 (Figura 5.5b). La disminución de del valor del potencial ζ positivo encontrado para la ODMt1 con Cr, teniendo en cuenta su adsorción real de 4,8 mg/g y leve modificación del espaciado basal respecto a la misma muestra sin Cr, podría asignarse a dos procesos: i) la pérdida de surfactante de la superficie externa por intercambio catiónico con el Cr(III); y/o ii) la adsorción de los contraiones (SO₄²⁻) de la sal de Cr(III) (Zadaka *et al.*, 2010), a través de fuerzas electrostáticas entre la superficie cargada positivamente del adsorbato y los iones sulfato cargados negativamente (Dong *et al.*, 2011). El cambio no significativo del potencial ζ de

la ODMt0,50 podría indicar la adsorción en la superficie externa no específica del Cr(III) en sitios superficiales libre de surfactante y/o intercambio con el surfactante, al igual que en la ODMt1, además del ingreso del Cr(III) en el espacio interlaminar, como fue observado por DRX, lo cual no genera modificación del valor del potencial ζ .

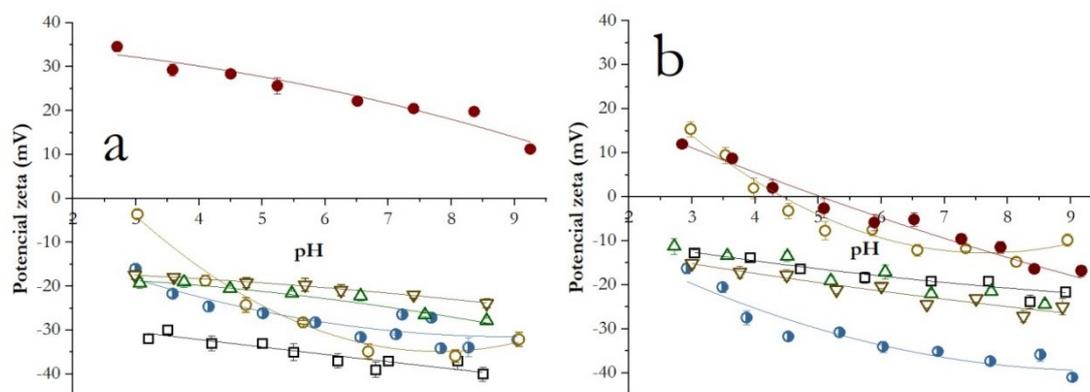


Figura 5.5. Curvas de potencial vs. pH de (\square) Mt; (\circ)Mt_{300s}; (\bullet) ODMt0,50; (\bullet) ODMt1; (\triangle) BMt5% y (∇) BMt1% a) antes y b) después de la adsorción de Cr(III).

La Mt_{300s}, al igual que la Mt, también presentó disminución del valor del potencial ζ negativo (Figura 5.5a), después de la adsorción de Cr(III) (Figura 5.5b) a potenciales ζ comprendidos entre -10 y +15 mV y con un IEP en 4,5. Esto evidenció la adsorción específica de Cr(III) en la superficie externa de la Mt_{300s}, al igual que lo analizado previamente para la Mt. Además, teniendo en cuenta que el proceso de delaminación que presenta esta muestra, como fue indicado por DRX (*ver* sección 4.4.1.1), y el aumento de la superficie específica, como fue reportado previamente (Torres Sánchez *et al.*, 2011), una gran parte del Cr(III) estaría presente en la superficie externa del adsorbente generando la disminución del potencial ζ y la inversión de carga, efecto que depende de la concentración de los iones trivalentes adsorbidos (Duman *et al.*, 2008; Saka *et al.*, 2006).

La adsorción del Cr(III) en las BMts (Figura 5.5b) generó una pequeña disminución del potencial ζ negativo (± 5 mV y ± 1 mV, para BMt5% y BMt1%, respectivamente). Esto podría indicar una adsorción parcial del Cr(III) en la superficie externa de cada adsorbente, como se indicó para los otros adsorbentes. Particularmente para la BMt5%, que presenta Q_e igual a la obtenida para Mt (~ 18 mg/g) (Figura 5.2), el menor cambio del potencial ζ observado después de la adsorción de Cr(III) respecto al generado en la

Mt, podría indicar su mayor ingreso en el espacio interlaminar de la Mt, como fue indicado por DRX (relación $\text{Cr(III)/Na}^+ = 7,1$ y $5,3$ para BMt5% y Mt, respectivamente). Mientras que para la BMt1%, la leve variación del potencial ζ negativo con la mitad del valor de adsorción de Cr(III) que la BMt5%, no parece ocurrir de manera significativa en la superficie externa del adsorbente. Lo cual sugiere que la adsorción podría originarse en grupos de la biomasa no expuestos superficialmente y/o en la superficie interna de la Mt, indicado también por DRX.

Los análisis termogravimétricos de los sólidos después de la adsorción del Cr(III) se muestran en la Figura 5.6, y en la Tabla 5.2 se resumen los porcentajes de las pérdidas de masa de las curvas de Tg en los rangos I (<180 °C), rango II (180-500 °C) y rango III (>500 °C), los cuales son originados por, pérdida del agua fisisorbida y/o coordinada a los cationes interlaminares, oxidación de la materia orgánica y deshidroxilación de las láminas, respectivamente (Orta *et al.*, 2019).

En el rango I (<180 °C), la Mt presentó un 3,8% de disminución en el porcentaje de pérdida de masa después de la adsorción de Cr(III) (Figura 5.6a) la aparición de un pico importante a 61 °C y hombros a más altas temperaturas 90 y 156 °C, respecto a las obtenidas para la Mt (82 y 130 °C, Figura 2.14a), identificados por picos endotérmicos en el ATD, debido al intercambio de los cationes naturales (Volzone *et al.*, 2003). Las OMts (Figura 5.6b y c) no presentaron modificación en las pérdidas de masa después de la adsorción del Cr(III) (

Tabla 5.2), mientras que para la Mt_{300s} (Figura 5.6d) fueron observadas pérdidas de masa a temperaturas similares a las encontradas para la Mt (90 y 150 °C). Las BMts después de la adsorción del Cr(III) (Tabla 5.2) presentaron un aumento de las pérdidas de masa de 3,6% y 2,2% respecto a las mismas muestras sin Cr(III) (Tabla 2.4) para la BMt1% y BMt5%, respectivamente. La pérdida de masa a 60 °C, no se identificó en la BMt5% sin Cr(III) (*ver* Figura 2.17, capítulo 2), mientras que aquellas a 90 °C indicaron un aumento de 10-20 °C, para BMt5% y BMt1%, respectivamente, con referencia a las muestras sin Cr(III) y atribuidos a procesos endotérmicos en el ATD.

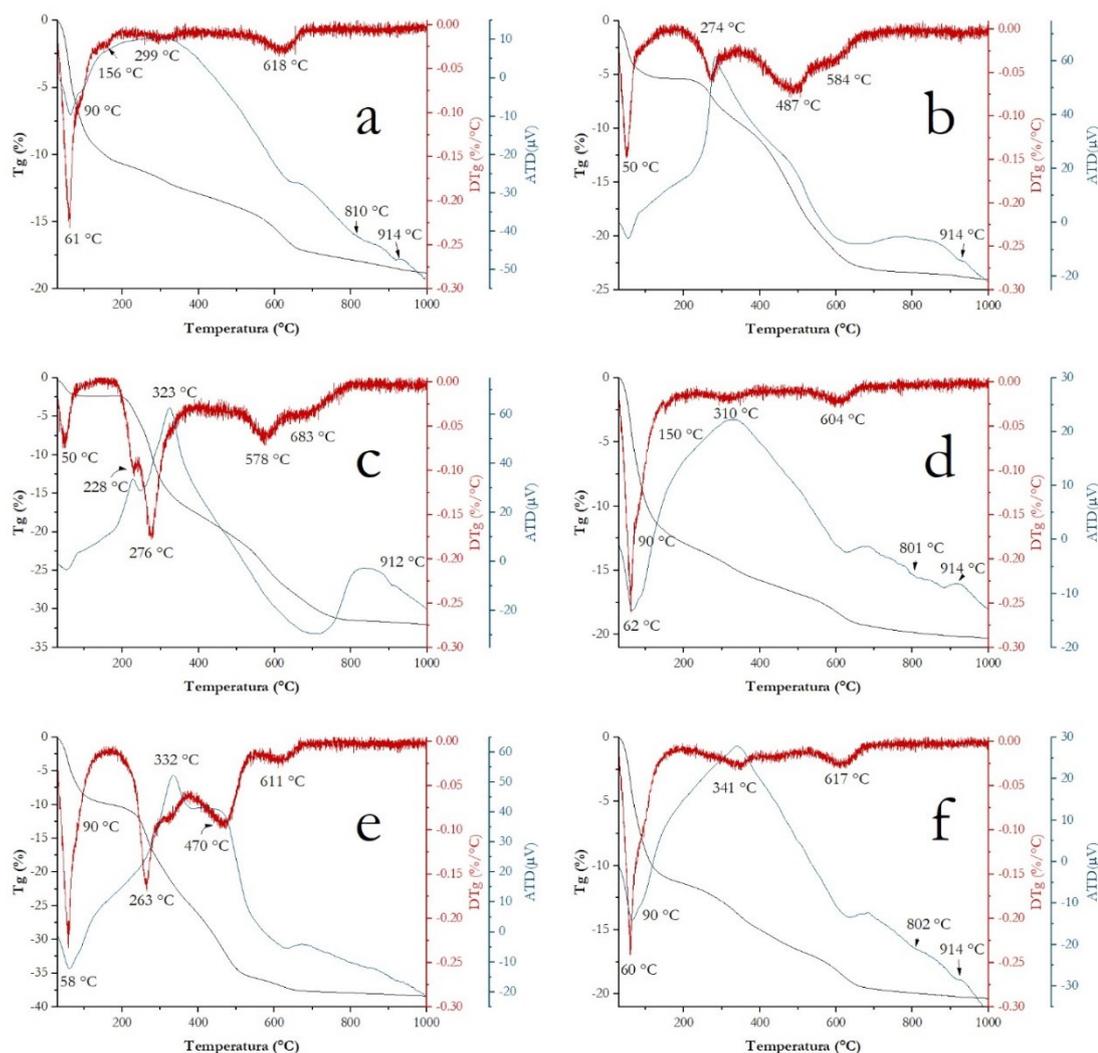


Figura 5.6. Curvas Tg/DTg/ATD para las muestras adsorbidas con Cr(III). a) Mt; b) ODMt0,50; c) ODMt1; d) Mt_{300s}; e) BMt1% y f) BMt5%.

En el rango II (180-500 °C), todos los adsorbentes con Cr(III) presentaron aumento de las pérdidas de masa (Tabla 5.2) con respecto a las muestras sin Cr(III) (Tabla 4.2 y Tabla 2.4). El aumento de las pérdidas para la Mt, Mt_{300s} y BMt5% de ~2,0% en temperaturas entre 300-340 °C (proceso exotérmico en el ATD), puede ser debido a la oxidación del Cr(III) a CrO₃ o deshidroxilación, la cual con el aumento de la temperatura puede transformarse a Cr₂O₃ (Zhu *et al.*, 2016).

Tabla 5.2. Porcentaje de pérdida de masa de las muestras indicadas adsorbidas con Cr(III) (C_0 50 mg/L, 1 g/L y pH 3)

Muestra	Rango (°C)		
	I	II	III
	25-180 (%)	180-500 (%)	500-1000 (%)
Mt	10,5	3,8	5,5
ODMt0,50	5,4	12,2	7,5
ODMt1	2,4	19,0	11,4
Mt _{300s}	12,6	4,9	4,0
BMt1%	10,1	27,0	4,5
BMt5%	11,2	6,0	4,3

La ODMt0,50-Cr(III) y BMt1-Cr(III) (Figura 5.6b y e) presentaron disminución de procesos que ocurrían en el rango III (>500 °C) a 487 y 470 °C, respectivamente (procesos exotérmicos en el ATD). Esto produjo el incremento en el porcentaje de pérdida masa en el rango II, respecto al obtenido para ODMt0,50 y BMt1% (Tabla 2.3 y Tabla 2.4), sin descartar los procesos antes mencionados para la Mt y Mt_{300s}. Mientras que la combustión del surfactante y biomasa ODMt0,50-Cr(III) y BMt1%-Cr(III) se mantuvieron a temperaturas de los adsorbente sin Cr(III) (Figura 3.8 y Figura 2.17), la disminución de la temperatura de los procesos asignados a la interacción del surfactante o de la biomasa con los hidroxilos estructurales evidenció la presencia del Cr(III) cerca de estos. Contrariamente, la ODMt1-Cr(III) (Figura 5.6c) presentó la combustión del orgánico a más bajas temperaturas (228 °C), respecto a la ODMt1 (Figura 2.14e) indicó la presencia de surfactante libre en la superficie de la Mt, el cual podría ser aquel que interacciona con los sulfatos o desplazado por el Cr(III).

En el rango III (>500 °C), el ingreso del Cr(III) generó disminución de la temperatura del proceso de deshidroxilación de las láminas debido a la fuerte interacción con este. El aumento de la temperatura durante el análisis térmico, genera que el Cr(III), con radio iónico pequeño (0,63 Å), difunda dentro de las cavidades hexagonales de la estructura de la Mt logrando una mayor interacción con estos y consecuentemente una disminución de la temperatura de deshidroxilación (Churchman, 2002). Así, la disminución de la temperatura de deshidroxilación fue de 45, 13, 12 y 28 °C para la Mt,

ODMt0,50, Mt_{300s} y BMt5%, respectivamente. En particular la Mt, Mt_{300s} y BMt5% presentaron cambios de fase (como μ -corderita ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), β -cristobalita (SiO_2) y α - Cr_2O_3 (eskoláita), sin pérdida de masa), (Volzone *et al.*, 2003) evidenciado por los distintos picos exo-endo térmicos entre 700-800 °C en el ATD, diferentes a los obtenidas para las mismas muestras sin Cr(III) (Figura 2.14a, Figura 4.4 y Figura 2.17a).

En la Figura 5.7 se muestran los espectros FT-IR de las muestras antes y después de la adsorción de Cr(III), donde las bandas de los modos vibracionales de los grupos estructurales de la Mt no presentaron modificación, νSiO a 1117 cm^{-1} , δAlOH a 914 cm^{-1} , $\delta\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$ a 885 cm^{-1} , $\delta\text{AlMg}^{2+}\text{OH}$ a 844 cm^{-1} (Madejová, 2003; Petit *et al.*, 2013; Xi *et al.*, 2005).

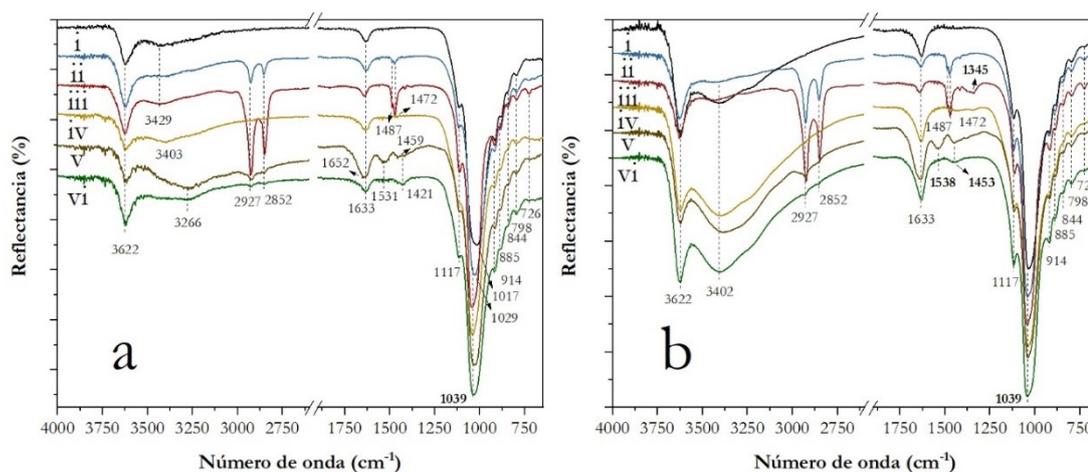


Figura 5.7. Espectro MIR de las muestras antes (a) y después (b) de la adsorción de Cr(III) entre $4000\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ y $1900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$. i) Mt, ii) ODMt0,50, iii) ODMt1, iv) Mt_{300s}, v) BMt5% y vi) BMt1%.

La banda asignada al modo νSiO de la Mt (1017 cm^{-1}) (Figura 5.7a-i), después del intercambio con el surfactante y biomasa se desplazó a valores cercanos a 1039 cm^{-1} , indicando la interacción de estos compuestos con la superficie siloxánica (Xi *et al.*, 2005). La adsorción del Cr(III) (Figura 5.7b), desplazó o mantuvo en 1039 cm^{-1} este modo vibracional para todas las muestras. En particular, para la Mt (Figura 5.7b-i), ODMt0,50 (Figura 5.7b-ii), BMt1% (Figura 5.7b-v) evidenció la interacción del Cr(III) con la superficie de la Mt. Para la Mt_{300s}, la banda νSiO antes de la adsorción de Cr(III) se encontró a 1039 cm^{-1} (Figura 5.7a) indicando una interacción de la superficie con Al^{3+} , el cual es liberado de la estructura por el tratamiento mecánico y que es posteriormente

adsorbido en la superficie resultante (Torres Sánchez *et al.*, 2011). Allí, la adsorción del Cr(III) no modificó esta banda de vibración. La BMt5%, tampoco presentó modificación antes y después de la adsorción del Cr(III) de la banda νSiO (1039 cm^{-1}) (Figura 5.7a y b-v), debido al crecimiento homogéneo de la biomasa sobre la superficie de la Mt, como fue indicado previamente (*ver* sección 2.5.6).

La banda a 3622 cm^{-1} del modo νAlOHAl , propia de los hidroxilos internos ubicados entre la hoja tetraédrica y octaédrica (Madejová, 2003), presentaron aumento en las intensidades en todas las muestra después de la adsorción del Cr(III), esto podría indicar la interacción de los mismos con el metal. Lo cual está en relación directa con los resultados obtenidos por el Tg/ATD, que indicaron una temperatura de deshidroxilación a menor temperatura.

El aumento de las bandas a 3429 y 1633 cm^{-1} asignadas a vibraciones νOH y δOH , respectivamente (Petit *et al.*, 2013) (Figura 5.7a), evidenció el aumento del contenido del agua adsorbida correlacionado con la energía de hidratación del catión, siendo mayor para el Cr(III) (-4670 kJ/mol) que para el Na^+ (-416 kJ/mol) y Ca^{2+} (-1602 kJ/mol), como también a especies hidroxiladas ($\text{Cr}(\text{OH})_2^+$) (Figura 5.1) (Marcus, 1987; Petit *et al.*, 2013). Además, el desplazamiento del número de onda a 3402 cm^{-1} podría estar relacionado a la polarización del metal (carga/radio) (Madejová, 2003).

Particularmente, la ODMt0,50 y ODMt1 no presentaron el incremento probablemente a su bajo contenido de adsorción de Cr(III) en estas muestras y a la hidrofobicidad que presentan debido a la presencia del surfactante.

Las bandas a 1531 y 1459 cm^{-1} para BMt1% y 1421 cm^{-1} para BMt5% (Figura 5.7a- v y vi, respectivamente), fueron asignadas previamente a proteínas de amida II, δCH_3 y δCH asimétrico, respectivamente (Erukhimovitch *et al.*, 2005), presentaron modificación a valores de 1538 y 1453 cm^{-1} (Figura 5.7b-v y vi) evidenciando la adsorción e interacción de la biomasa con el Cr(III).

Particularmente, la OMt0,50 (Figura 5.7a-ii) evidenció un aumento en las intensidades de los modos de vibración de νCH_2 asimétrica (2927 cm^{-1}) y simétrica (2852 cm^{-1}) después de la adsorción del Cr(III) (Figura 5.7b-ii), al igual que las bandas a 1487 y 1472 cm^{-1} debidos al $\delta\text{CH}_3\text{-N}$ asimétrico y δCH_2 simétrico, respectivamente. Teniendo en cuenta los resultados de DRX (Figura 5.4b), donde se observó un cambio en el ordenamiento del surfactante en la intercapa con la adsorción de Cr(III), lo cual podría indicar la concentración del surfactante por unidad de área en la superficie interna de la

Mt. La ODMt1 con Cr(III) (Figura 5.7b-iii) evidenció la aparición de un pequeño hombro a 1345 cm^{-1} que se asignó a cambios de los modos vibracionales de la $\delta\text{CH}_3\text{-N}$.

5.4.4 Estudio de desorción

En la Figura 5.8 se muestran los porcentajes de desorción de Cr(III), para los distintos adsorbentes con diferentes C_0 de adsorción, con una solución de HNO_3 1mM. Para una mejor visualización en la Figura 5.8 se representaron de menor a mayor porcentaje de desorción de Cr(III), siendo el menor para BMt1% y mayor para Mt_{300s} para todas las C_0 evaluadas.

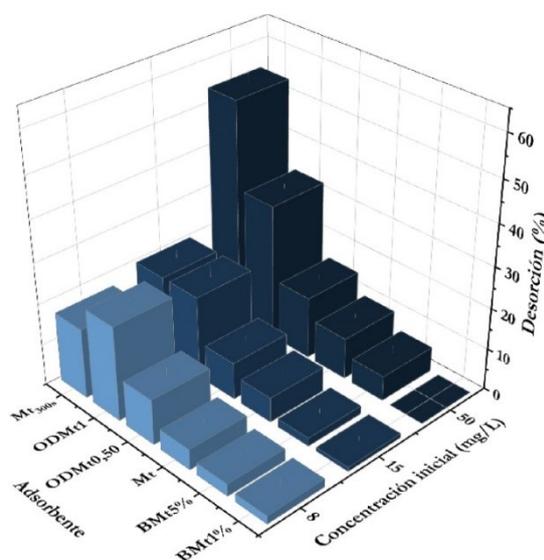


Figura 5.8. Desorción de Cr(III) de los adsorbentes indicados a diferentes C_0 de adsorción (8, 15 y 50 mg/L) con una solución de HNO_3 1mM.

Teniendo en cuenta que la Mt y BMt5% son las muestras que presentaron mayor Q de adsorción ($\sim 18\text{ mg/g}$ para una C_0 de 50 mg/L), los porcentajes de desorción obtenidos son bajos (10% y 6%, respectivamente). Esto evidenció la fuerte interacción existente entre el Cr(III) y la superficie de la Mt, que en el caso de la BMt5% podría ser también con la biomasa de la superficie externa, y que se refleja en los bajos porcentajes de desorción para la BMt1% ($< 2\%$ para todas las C_0), y como fue evidenciado con el aumento de la K_d en las isotermas de adsorción (*ver* sección 5.4.2).

La ODMt0,50 y ODMt1 mostraron mayor porcentaje de desorción respecto a los porcentajes obtenidos para la Mt, guardando una relación directa con el contenido de surfactante, a pesar de la baja Q de Cr(III) de 8 y 5 mg/g ($C_0=50\text{ mg/L}$),

respectivamente. Estos resultados reflejan la competencia entre el surfactante y el Cr(III) por los sitios de adsorción en la superficie de la Mt, generando menor adsorción, también sugieren una menor la fuerza de interacción, concordando con la K_a obtenida para la ODMt1 (*ver* sección 5.4.2).

La Mt_{300s} fue el adsorbente con el que se obtuvo mayor porcentaje de desorción para la C₀ de 50 mg/L (54%), y mayor para todas las C₀ (17% y 20% para 8 y 15, respectivamente) respecto a los porcentajes obtenidos para Mt (5%, 6% y 10% para 8, 15 y 50 mg/L, respectivamente). Como el proceso de molienda generó la delaminación en la Mt_{300s} (Bekri-Abbes *et al.*, 2016), la cual se conserva después de la adsorción de Cr(III), como fue observado por DRX (Figura 5.4c), permite que el proceso de desorción o el intercambio del Cr(III) por los H⁺ se realiza con mayor facilidad.

5.5 CONCLUSIONES PARCIALES

En este capítulo se estudió la adsorción de Cr(III) sobre una montmorillonita nacional (Mt) y en productos de su modificación: por intercambio con octadecil trimetil amonio (ODTMA) para obtener organo-montmorillonitas (OMt) al 50%, 100% y 200% de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la Mt, por el crecimiento de biomasa fúngica (*Acremonium sp.*) para sintetizar bio-montmorillonitas (BMt) y por cambios estructurales por temperatura a 600 °C (Mt_{600°C}) y molienda por 300 seg (Mt_{300s}).

La Mt y BMt5% fueron los adsorbentes que presentaron mayor capacidad de adsorción (Q_e) de Cr(III) de ~18 mg/g a pH 3 y relación sólido/líquido de 1 g/L. Mientras que en las OMt el surfactante generó una disminución de la Q_e respecto a la obtenida para Mt, directamente relacionado con el contenido orgánico intercambiado ODMt0,50 (7,6 mg/g) > ODMt1 (4,8 mg/g) > ODMt2 (2 mg/g). Este hecho evidencia la competencia por los sitios de adsorción en la superficie de la Mt entre el surfactante y el Cr(III). La modificación estructural por molienda (Mt_{300s}) generó la disminución del valor de Q_e a 14,2 mg/g respecto a la Mt, asignado no solo a la disminución de su valor de potencial ζ negativo (~-5 mV), respecto al de la Mt (~-30 mV) sino también al aumento y protonación de los sitios de borde. Mientras que la disminución Q_e en la Mt_{600°C} (~3 mg/g), a pesar de presentar un potencial ζ negativo, fue asignado principalmente al colapso de la intercapa y la consecuente menor superficie específica. La diferencia del valor de Q_e obtenido para ODMt0,50 (7,6 mg/g) y Mt_{600°C} (~3 mg/g), a pesar de la coincidencia de sus valores de potencial ζ (-15 mV) a pH 3, plantea la importante participación de la intercapa en la adsorción de Cr(III) mediante intercambio catiónico en la muestra ODMt0,50, a pesar de su parcial ocupación por el surfactante, respecto a la muestra Mt_{600°C} donde la intercapa está colapsada. Esto evidencia claramente la interferencia del surfactante, en el principal mecanismo de adsorción del Cr(III) que es el intercambio catiónico.

Los datos experimentales de las isothermas de adsorción ajustaron al modelo Sips que indicó una superficie homogénea para Mt y BMt5% y heterogénea para ODMt1 y BMt1%, con capacidades máximas de adsorción (Q_{max}) de 22 ± 2 ; $7,2 \pm 0,7$; 23 ± 3 ; $9,5 \pm 0,3$ mg/g para la Mt, ODMt1, BMt5% y BMt1%, respectivamente. Mientras que las muestras Mt_{300s} y ODMt0,5, presentaron un mejor ajuste al modelo de Freundlich indicando una superficie heterogénea con sitios de adsorción con diferente energía. Las constantes de afinidad (K_a) para Mt ($0,37 \pm 0,08$ L/mg) y BMt5% ($0,32 \pm 0,08$ L/mg)

marcaron una leve disminución de la afinidad entre sus superficies y el Cr(III), sin modificar el valor de Q_s , asignado a que la presencia de la biomasa es principalmente en la superficie externa. Mientras que el aumento de biomasa en la BMt1% a pesar de corresponder a un 43% del valor de Q_s , de la BMt5%, originó un valor de K_d ($0,6 \pm 0,1$ L/mg) correspondiente al doble del valor obtenido para la BMt5%, indicando una mayor interacción entre adsorbato-adsorbente, que podría ser generado por el mayor porcentaje de biomasa presente en BMt1%. Además, la heterogeneidad de la superficie indicada por el valor de n podría indicar dos sitios posibles de adsorción: i) la adsorción tanto en la superficie de Mt (presente en menor cantidad) y en la biomasa ó, ii) a dos sitios diferentes de la biomasa (presente en mayor cantidad). La afinidad Q de la ODMt1 ($K_d = 7 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$ L/mg), mostró una importante disminución respecto al valor obtenido para la Mt, evidenciando la interferencia del surfactante en la adsorción del Cr(III) en la superficie de la Mt y disminuyendo un 30% el valor de Q .

La caracterización de los sólidos antes y después de la adsorción de Cr(III) evidenció el ingreso del Cr(III) en el espaciado interlaminar de los adsorbentes, a excepción de la ODMt1, donde la presencia del surfactante es importante. La deconvolución matemática del $d001$ evidenció un importante intercambio del Na^+ por Cr(III) en el espacio interlaminar. En la ODMt0,50 se encontró espacios basales a 1,77 nm y 1,56 nm, asignados respectivamente, al arreglo del surfactante en bicapa y al Cr(III) adsorbido y/o la modificación del arreglo en monocapa del surfactante a causa del catión hidratado de mayor volumen.

Los cambios de los potenciales ζ evidenciaron la participación de la superficie externa en la adsorción del Cr(III). La disminución significativa de los valores de potencial ζ siguió la regla de Schultz-Hardy, que indica que cationes trivalentes presentan radios iónicos hidratados pequeños, distancia de aproximación más cercana y una alta polarización lo cual permite su adsorción específica, produciendo la compresión de la doble capa de la partícula, y consecuentemente generando la disminución del potencial ζ . La ODMt0,50 no evidenció cambios del potencial ζ indicando débil participación en la adsorción del Cr(III) de la superficie externa y corroborando la adsorción en la superficie interna. La ODMt1 presentó una importante disminución del valor de potencial ζ , positivo con la adsorción de Cr(III), respecto a la misma muestra sin Cr. Esto fue asignado a la pérdida de surfactante y/o adsorción del sulfato, contraión de la sal de cromo utilizada. La Mt_{300s} con Cr(III) disminuyó su valor de potencial ζ negativo

con la adsorción de Cr(III), evidenciando la importante participación de la superficie externa en la adsorción a pH 3 con la inversión del valor de potencial ζ a +15 mV. Las BMt presentaron pequeños cambios del potencial ζ con la adsorción de Cr(III). En particular, este hecho en la BMt5% con Q_e similar al obtenido en la Mt, indicaría una mayor adsorción en la superficie interna, mientras que para la BMt1%, con menor contenido en Mt, evidenciaría la intercapa de la Mt como superficie fundamental para la adsorción, señalado también por DRX, y/o en los grupos de la biomasa no expuestos superficialmente.

Los análisis de Tg/ATD evidenciaron la modificación de los procesos térmicos después de la adsorción de Cr(III), con un aumento de las pérdidas de masa en el rango comprendido entre 180-500 °C generado por la oxidación del Cr(III) a Cr(VI) y por procesos oxidativos provenientes de temperaturas >500 °C. La disminución de la temperatura de los procesos asignados por interacción del surfactante o de la biomasa con los hidroxilos estructurales evidenció la presencia del Cr(III) cerca de estos.

La modificación de la banda del modo ν SiO de la Mt, ODMt0,50 y BMt1% a 1039 cm^{-1} después de la adsorción de Cr(III) evidenció la interacción con la superficie siloxánica. Además, el aumento de las intensidades de la banda a 3622 cm^{-1} , asignada a los hidroxilos internos, marcaría su interacción con el metal. Estos resultados están en línea con los resultados de Tg/ATD donde la deshidroxilación se presentó a menor temperatura. La modificación de las bandas en las BMts, asignadas a proteínas de amida II (1531 cm^{-1}), δCH_3 (1459 cm^{-1}) y δCH asimétrico (1421 cm^{-1}), a 1538 y 1453 cm^{-1} evidenció la interacción de la biomasa con el Cr(III).

Los estudios de desorción de Cr(III) en medio ácido, mostraron un mayor porcentaje para la Mt_{300s} alcanzando un valor de 54%, mientras que dicho porcentaje fue de 10% y 6% para Mt y BMt5% , respectivamente. Este importante valor de desorción para la Mt_{300s} fue asignado al proceso de delaminación, generado por el tratamiento mecánico, el cual facilita el intercambio o desorción por los H⁺. Los bajos porcentajes de desorción obtenidos para las BMts (BMt1% < 2%) evidenciaron la mayor interacción del Cr(III) con la superficie y/o con la biomasa, y señalados por los valores obtenidos de K_d . Las OMts presentaron mayor porcentaje de desorción respecto a la Mt o BMt5%, indicando no solo la competencia del surfactante con el Cr(III) sino también la disminución de su fuerza de interacción ($K_d = 7 \times 10^{-4} \text{L/mg}$). Los pequeños valores Q_e , (4,8 y 2 mg/g, para ODMt1 y ODMt2, respectivamente) no plantean rentabilidad en la recuperación del Cr.

5.6 BIBLIOGRAFÍA

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., & Mentasti, E. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, 37(7), 1619-1627. doi: 10.1016/S0043-1354(02)00524-9
- Bekri-Abbes, I., & Srasra, E. (2016). Effect of mechanochemical treatment on structure and electrical properties of montmorillonite. *Journal of Alloys and Compounds*, 671, 34-42. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.02.048
- Belay, A. A. (2010). Impacts of chromium from tannery effluent and evaluation of alternative treatment options. *Journal of Environmental Protection*, 1(01), 53. doi: 10.4236/jep.2010.11007
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(3), 2782-2799. doi: 10.1016/j.jece.2017.05.029
- Choppala, G., Bolan, N., & Park, J. H. (2013). Chromium Contamination and Its Risk Management in Complex Environmental Settings. *Advances in Agronomy*, 120, 129-172. doi: 10.1016/B978-0-12-407686-0.00002-6
- Churchman, G. J. (2002). The role of clays in the restoration of perturbed ecosystems. In A. Violante, P. M. Huang, J. M. Bollag & L. Gianfreda (Eds.), *Developments in Soil Science* (Vol. 28, pp. 333-350): Elsevier.
- Dhal, B., Thatoi, H., Das, N., & Pandey, B. (2013). Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 250, 272-291.
- Dong, R., Liu, Y., Wang, X., & Huang, J. (2011). Adsorption of Sulfate Ions from Aqueous Solution by Surfactant-Modified Palygorskite. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(10), 3890-3896. doi: 10.1021/jc200544n
- Duman, O., & Tunç, S. (2008). Electrokinetic Properties of Vermiculite and Expanded Vermiculite: Effects of pH, Clay Concentration and Mono- and Multivalent Electrolytes. *Separation Science and Technology*, 43(14), 3755-3776. doi: 10.1080/01496390802219109
- EPA, U. S. (1998). Toxicological review of hexavalent chromium Retrieved 20 September 2018, from https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0144tr.pdf
- Erukhimovitch, V., Tsrur, L., Hazanovsky, M., Talyshinsky, M., Mukmanov, I., Souprun, Y., & Huleihel, M. (2005). Identification of fungal phyto-pathogens by Fourier-transform infrared (FTIR) microscopy. *J Agric Technol*, 1(1), 145-152. doi: 10.1155/2010/507295
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B. A., & Drits, V. A. (2005). Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I.

- Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90(8-9), 1358-1374. doi: 10.2138/am.2005.1776
- Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. [Review]. *Vibrational Spectroscopy*, 31(1), 1-10. doi: 10.1016/S0924-2031(02)00065-6
- Magini, M. (2018). *X-Ray Diffraction of Ions in Aqueous Solutions: Hydration and Complex Formation*. CRC Press.
- Marcus, Y. (1987). The thermodynamics of solvation of ions. Part 2.—The enthalpy of hydration at 298.15 K. [10.1039/F19878300339]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 83(2), 339-349. doi: 10.1039/F19878300339
- Olivelli, M. S., Curutchet, G. A., & Torres Sánchez, R. M. (2013). Uranium uptake by montmorillonite-biomass complexes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(6), 2273-2279.
- Orta, M. D. M., Flores, F. M., Morantes, C. F., Curutchet, G., & Torres Sánchez, R. M. (2019). Interrelations of structure, electric surface charge, and hydrophobicity of organo-mica and -montmorillonite, tailored with quaternary or primary amine cations. Preliminary study of pyrimethanil adsorption. [Article]. *Materials Chemistry and Physics*, 223, 325-335. doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.10.059
- Oueslati, W., Ben Rhaiem, H., Lanson, B., & Ben Haj Amara, A. (2009). Selectivity of Na-montmorillonite in relation with the concentration of bivalent cation (Cu²⁺, Ca²⁺, Ni²⁺) by quantitative analysis of XRD patterns. [Article]. *Applied Clay Science*, 43(2), 224-227. doi: 10.1016/j.clay.2008.09.010
- Petit, S., & Madejova, J. (2013). Fourier transform infrared spectroscopy *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 213-231): Elsevier.
- Saka, E. E., & Güler, C. (2006). The effects of electrolyte concentration, ion species and pH on the zeta potential and electrokinetic charge density of montmorillonite. *Clay Minerals*, 41(4), 853-861. doi: 10.1180/0009855064140224
- Schecher, W., & McAvoy, D. (2003). MINEQL+[4.6]. *Environmental Research Software: Hallowell, ME, USA*.
- Tahir, S. S., & Naseem, R. (2007). Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay. *Separation and Purification Technology*, 53(3), 312-321. doi: 10.1016/j.seppur.2006.08.008
- Torres Sánchez, R. M., Genet, M. J., Gaigneaux, E. M., dos Santos Afonso, M., & Yunes, S. (2011). Benzimidazole adsorption on the external and interlayer surfaces of raw and treated montmorillonite. *Applied Clay Science*, 53(3), 366-373. doi: 10.1016/j.clay.2010.06.026

- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462. doi: 10.1016/j.cej.2016.09.029
- Van Olphen, H. (1977). *An introduction to clay colloid chemistry, for clay technologists, geologists, and soil scientists* (2nd ed.).
- Volzone, C., & Cesio, A. M. (2003). Changes in OH-Cr-montmorillonite after heating in air and nitrogen atmospheres. *Materials Chemistry and Physics*, 79(1), 98-102. doi: 10.1016/S0254-0584(02)00430-3
- Xi, Y., Ding, Z., He, H., & Frost, R. L. (2005). Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. [Article]. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(3), 515-525. doi: 10.1016/j.saa.2004.05.001
- Zadaka, D., Radian, A., & Mishael, Y. G. (2010). Applying zeta potential measurements to characterize the adsorption on montmorillonite of organic cations as monomers, micelles, or polymers. [Article]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 352(1), 171-177. doi: 10.1016/j.jcis.2010.08.010
- Zhu, R., Zhu, R., Ge, F., Xu, Y., Liu, J., Zhu, J., & He, H. (2016). Effect of heating temperature on the sequestration of Cr³⁺ cations on montmorillonite. *Applied Clay Science*, 121-122, 111-118. doi: 10.1016/j.clay.2015.11.027

CAPITULO 6. ADSORCIÓN DE NIQUEL (II) Y COBRE (II)

6.1 INTRODUCCIÓN

El Ni(II) y el Cu(II), al igual que el Cr(III), se presentan en medios acuáticos provenientes especialmente de actividades antropogénicas, generan daños ambientales y en detrimento de la salud humana (Anyakora *et al.*, 2013; Eren *et al.*, 2008; Raval *et al.*, 2016). Debido a los efectos adversos que producen a baja concentración, el Ni(II) y el Cu(II) son regulados en aguas para el consumo humano con un máximo permitido de 0,1 y 2,0 mg/L, respectivamente, según la USEPA (Uddin, 2017).

Muchos adsorbentes han sido utilizados para la remoción del Ni(II) y el Cu(II) presentes en aguas (Chen *et al.*, 2015; Raval *et al.*, 2016), que como fue indicado en capítulos anteriores, la Mt se destaca sobre otro tipo de adsorbentes por su bajo costo, abundancia y propiedades fisicoquímicas (Bergaya *et al.*, 2013). Además, muestran elevada afinidad por distintos metales pesados catiónicos (Yuan *et al.*, 2013), adsorbiéndolos a través de dos mecanismos diferentes: intercambio catiónico y por formación de complejos con los grupos de borde (Abollino *et al.*, 2008; Álvarez-Ayuso *et al.*, 2003). Algunas modificaciones físicas, químicas o biológicas en la Mt permiten mejorar la capacidad de adsorción de metales (Olivelli *et al.*, 2013; Uddin, 2017; Zhu *et al.*, 2016). Mientras que lo demostrado en el capítulo anterior, evidencia que la menor capacidad de adsorción de los productos obtenidos puede indicar una menor fuerza de interacción, que permite su mayor desorción, y con ello la posibilidad de un beneficio económico y/o rentabilidad del proceso tecnológico.

La metodología de superficie de respuesta (MSR) es un método estadístico empírico que permite obtener más información sobre las variables (factores), sus interacciones y el impacto en el rendimiento de la variable respuesta. Este utiliza datos cuantitativos obtenidos de diseños experimentales para determinar el modelo de regresión y las condiciones para modelar y optimizar el proceso, y para obtener una mejor comprensión del rendimiento del proceso involucrado (Garg *et al.*, 2008; Landaburu-Aguirre *et al.*, 2010; Maleki *et al.*, 2020).

En este capítulo, se utilizó la MSR para: (i) optimizar la capacidad de adsorción (Q) de Ni(II) y Cu(II) en Mt y encontrar una relación funcional adecuada entre la respuesta (Q) y las variables o factores de entrada (pH de la solución y relación sólido/líquido) usando un diseño factorial. (ii) Las condiciones óptimas predichas por la MSR para la Mt permitieron comparar y estudiar la Q de varios adsorbentes (OMts, BMts, Mt_{300s} y Mt_{600°C}), (iii) como también su capacidad de desorción en medio ácido, (iv) para identificar por varios modelos de isothermas los posibles sitios de adsorción, y caracterizar los adsorbentes con los respectivos metales adsorbidos por DRX, Potencial ζ , Tg/ATD y FT-IR.

6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar la capacidad de adsorción de Ni(II) y Cu(II) en Mt optimizando el pH y la relación sólido/líquido.
- Estudiar la capacidad adsorción de Ni(II) y Cu(II) en OMts, obtenidas por intercambio con ODMTA.
- Estudiar la adsorción de Ni(II) y Cu(II) en bio-montmorillonitas y Mt con tratamiento térmico o mecánico previo.
- Estudiar la desorción de Ni(II) y Cu(II) previamente adsorbido.
- Caracterizar los sólidos adsorbidos con Ni(II) y Cu(II)

6.3 MATERIALES Y MÉTODOS

6.3.1 Materiales

Los adsorbentes utilizados para evaluar la Q de Ni(II) y Cu(II) fueron: Mt, BMt1%, BMt5%, Mt_{300s} y Mt_{600°C}. Los cuales presentaron una carga superficial negativa, determinada por medidas de potencial ζ (Capítulo 2 y 4). Las BMts fueron obtenidas por

los métodos indicados en sección 2.4.3, mientras que las obtenidas por tratamientos mecánico o térmico en la sección 4.3.3.1. Además, se estudiaron: ODMt0,25, ODMt0,5, ODMt0,75, ODMt1 y ODMt2, con el fin de evidenciar el efecto del contenido de surfactante en la adsorción de los cationes metálicos, que fueron obtenidas por el método descrito en la sección 2.4.2.

Se utilizaron como fuente de los iones metálicos el sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y el cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ambas sales de grado analítico (99%) y provistas por Biopack. A partir de cada sal, se preparó una solución madre de 1000 mg/L, de la cual se realizaron las diluciones correspondientes para preparar soluciones patrón de distinta concentración (100 y 50 mg/L). El HNO_3 al 65% fue provisto por Merck (G.A).

6.3.2 Métodos

6.3.2.1 Métodos de cuantificación

El Ni(II) y Cu(II) fueron medidos por espectroscopia de absorción atómica A.A, método de llama (Aire/Acetileno) en el equipo Sens AA, de GBC Scientific Equipment. Para la determinación se utilizó una curva de calibración o estándares externos en un rango de concentración de 1,0 - 8,0 mg/L a $\lambda = 232,0$ nm para el Ni(II) y a $\lambda = 324,7$ nm para el Cu(II).

6.3.3 Métodos de caracterización

6.3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los DRX fueron realizados por el método de agregados orientados, como fue descrito en la sección 2.4.4.1.

6.3.3.2 Potencial ζ

El potencial ζ de los sólidos con cada metal adsorbido fue analizado en las condiciones descritas en la sección 2.4.4.2.

6.3.3.3 Análisis termogravimétrico (Tg/ATD)

Las muestras analizadas por Tg/ATD se prepararon y midieron con la misma metodología que se detallada anteriormente (*ver* sección 2.4.4.5).

6.3.3.4 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

El análisis por FT-IR de los sólidos con los metales fue realizado utilizando las mismas condiciones detalladas en la sección 2.4.4.7.

6.3.4 Estudios de adsorción

6.3.4.1 Metodología de superficie de respuesta (MSR)

Para la adsorción de Ni(II) y Cu(II), se realizó un diseño experimental de superficie de respuesta para entender y optimizar la Q de cada metal en Mt. Los parámetros óptimos encontrados de máxima Q son fijados para la adsorción de los metales estudiados en los adsorbentes sintetizados y caracterizados en secciones anteriores.

Los diseños experimentales usados son del tipo factorial de 3 niveles (3^2), en 2 bloques, cada uno de 9 ensayos, y realizados de forma aleatoria para minimizar el efecto de las variables no controladas. Estos fueron creados por el asistente de diseño (DOE) a través del software estadístico Statgraphics Centurion XVI v. 16.1.03 (Statgraphics Centurion, 2009). Los resultados fueron analizados por el mismo software utilizando la metodología de superficie de respuesta (MSR), método que permite observar los efectos de los factores independientes y la interacción de estos buscando el valor máximo de la variable de respuesta. Los factores independientes para ambos metales fueron el pH inicial (pH_i) y la relación sólido/líquido, cuyos valores fueron manejados a tres niveles equidistantes y continuos, codificados como -1, 0 y +1. En la Tabla 6.1 se muestran los factores independientes y los valores reales utilizados para cada metal. El tiempo de contacto (24 hs), la C_0 del metal (50 mg/L), la temperatura (25 °C) y la agitación se mantuvieron constantes. La variable de respuesta fue la Q (mg/g), cuya máxima valor es el objetivo del diseño. En la Tabla 6.24 se muestran los diseños factoriales para el Ni(II) y Cu(II).

Tabla 6.1. Factores independientes, niveles reales y codificados, para la optimización de Q de Ni y Cu en la Mt.

Factor	Ni			Cu		
	Niveles			Niveles		
	-1	0	+1	-1	0	+1
pH_i (A)	2,0	4,0	6,0	3,0	4,0	5,0
Relación sólido/líquido (g/L) (B)	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0

Tabla 6.2. Diseño de experimental incluyendo los niveles reales de las factores independientes del estudio de adsorción de Ni(II) y Cu(II) en Mt.

Bloque	Ensayo	Ni(II)			Cu(II)		
		Relación (g/L)	pH _i	Q (mg/g)	Relación (g/L)	pH _i	Q (mg/g)
1	1	3,0	4,0		2,0	4,0	
	2	1,0	6,0		3,0	3,0	
	3	3,0	6,0		2,0	3,0	
	4	1,0	4,0		3,0	4,0	
	5	2,0	6,0		1,0	3,0	
	6	2,0	2,0		3,0	5,0	
	7	2,0	4,0		2,0	5,0	
	8	3,0	2,0		1,0	4,0	
	9	1,0	2,0		1,0	5,0	
2	10	3,0	2,0		2,0	4,0	
	11	1,0	6,0		3,0	3,0	
	12	3,0	4,0		2,0	3,0	
	13	2,0	6,0		3,0	4,0	
	14	2,0	4,0		1,0	3,0	
	15	2,0	2,0		3,0	5,0	
	16	1,0	2,0		2,0	5,0	
	17	1,0	4,0		1,0	4,0	
	18	3,0	6,0		1,0	5,0	

Los ensayos de adsorción de cada diseño experimental fueron realizados en sistema *batch*, de igual forma a los realizados para otros metales de estudio en esta tesis (*ver* sección 3.3.4.1). Para cada ensayo se ajustó el pH de una solución de C₀ de 50 mg/L, de acuerdo con el diseño para el metal analizado (Tabla 6.2), mediante el agregado de gotas de HCl o NaOH 0,1 M. Posteriormente, se agregó la cantidad necesaria de Mt para obtener la relación sólido/líquido (Tabla 6.1). El *batch* se mantuvo en agitación continua por 24 hs en un rotor giratorio a 25 °C mantenida en una cámara climática. Luego, se

centrifugaron las muestras a 15000 r.p.m. por 15 min. El Ni(II) y el Cu(II) presente en el sobrenadante se cuantificó por A.A. (*ver* sección 6.3.2.1).

La Q (mg/g), variable de respuesta, para cada ensayo fue calculada por la Ecuación 3.2. El pH final (pH_f) fue medido para cada ensayo de adsorción. Este parámetro no fue tenido en cuenta para el diseño, el cual no fue controlado, pero la medida permite descartar posibles efectos de precipitación de especies hidroxiladas de Ni(II) o Cu(II) a pH básico que podrían llevar a sobreestimar la Q .

6.3.4.2 Estudios de adsorción/desorción en *batch*

Según los resultados del análisis de MSR, se dejaron constantes los valores de los factores independientes para cada metal estudiado (C_0 , pH y relación sólido/líquido) y se realizaron adsorciones en *batch* con diferentes adsorbentes, previamente sintetizados y caracterizados, con el objetivo de buscar de un aumento de la Q respecto a la obtenida para Mt.

Los estudios se realizaron en *batch* como fue indicado previamente (*ver* sección 6.4.1.1). Se ajustó el pH a una solución de C_0 de 50 mg/L, de acuerdo con la especie metal analizada, y posteriormente se adicionó el sólido para mantener la relación sólido/líquido a 1 g/L, relación óptima según los resultados por MSR. Los sólidos fueron separados del sobrenadante por centrifugación, y la concentración de cada metal fue determinada por los métodos respectivos (*ver* sección 6.3.2.1). La Q (mg/g) fue calculada por la Ecuación 3.2 para cada adsorbente.

Los adsorbentes estudiados fueron: BMt1%, BMt5%, Mt_{300s}, Mt_{600°C}, ODMt0,25, ODMt0,5, ODMt0,75, ODMt1 y ODMt2, con el fin de estudiar el efecto de la biomasa, tratamiento físicos y de la cantidad de surfactante retenido, en la adsorción de los cationes metálicos.

La desorción de los metales de los adsorbentes fue realizada después del proceso de adsorción, con HNO₃ a dos concentraciones 0,1 y 0,001 M en los adsorbentes que presentaron mayor Q . El porcentaje de desorción fue calculado con la Ecuación 3.19.

6.3.4.3 Isotermas de adsorción

Para el estudio de adsorción de Ni(II) y Cu(II) se realizaron isotermas en sistema *batch* a C_0 entre 2-50 mg/L, tanto para Ni(II) y Cu(II), ajustando a las condiciones

óptimas encontradas por el MSR, pH 6 para el Ni(II) y pH 4,0 para el Cu(II) y relación de 1 g/L. Cada *batch* de adsorción fue llevado a cabo con la metodología indicada en la sección 5.3.4.1. Las muestras obtenidas se denominaron como Ads-X, siendo Ads la abreviación para cada adsorbente y X el metal adsorbido. La C_e de Ni(II) y Cu(II) fue determinada por A.A (*ver* sección 6.3.2.1) y la Q (mg/g) fue calculada por la Ecuación 3.2.

Las isothermas experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para evaluar los parámetros de adsorción, como se indicó en capítulos anteriores (*ver* sección 3.3.4.2)

6.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.4.1 Estudios de adsorción

6.4.1.1 Metodología de superficie de respuesta (MSR)

La especiación de los metales pesados catiónicos, en este caso Ni^{2+} y Cu^{2+} , en soluciones acuosas es dependiente del cambio del pH. En la Figura 6.1 se pudo observar como el Ni^{2+} se mantiene en solución hasta pH 8, mientras que el Cu^{2+} solo hasta pH cercanos a 6. A pH altos, estos metales comienzan a precipitar por la formación de especies hidroxiladas, $Ni(OH)_2(s)$ y $Cu(OH)_2(s)$. Particularmente el Cu, presenta la formación de otras especies solubles $Cu(OH)_2^+$ y $Cu_2(OH)_2^{2+}$, cuyas proporciones son relativamente insignificantes respecto al resto de especies presentes.

A partir de lo anterior, para los estudios de adsorción en la Mt fueron controlados y medidos los pH iniciales y finales, respectivamente, en cada ensayo de adsorción, de forma tal de evitar sobrestimar la Q de Mt.

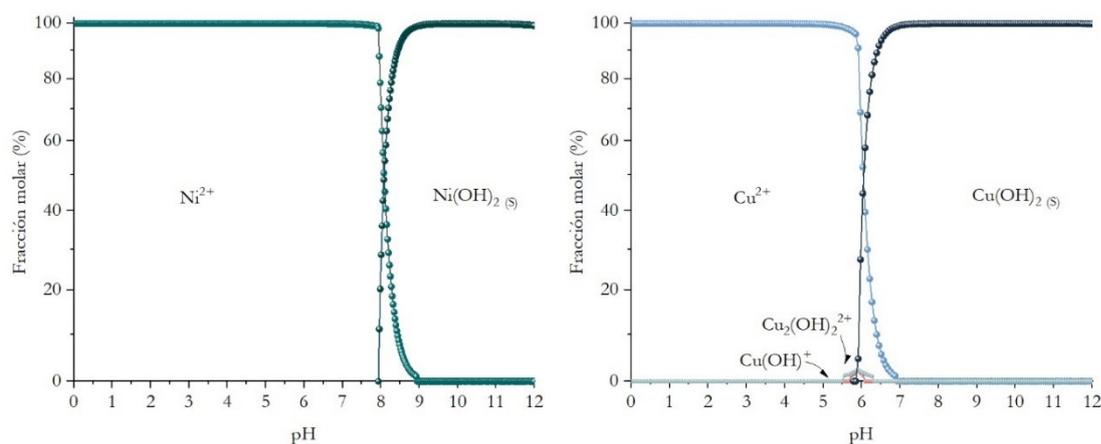


Figura 6.1. Especiación en soluciones acuosas de Ni^{2+} y Cu^{2+} respecto a la variación del pH. Concentración de cada metal 50 mg/L. Obtenidos por el software MineQL+ v4.6 (Schecher *et al.*, 2003).

En la Tabla 6.3 y Tabla 6.4 se muestran los valores obtenidos de Q de Ni(II) y Cu(II) en Mt, respectivamente, para cada ensayo del diseño experimental. Estos fueron reorganizados de forma ascendente respecto a los diseños originales para una mejor comprensión de los resultados. En las tablas también se incluyen los valores de pH final (pH_f), porcentaje de remoción (%) y la Q en unidades de miliequivalentes por gramo de Mt (meq/g) para cada ensayo de adsorción.

Para el Ni(II) (Tabla 6.3) se obtuvieron valores de pH_f menores a pH 8 para todos los ensayos realizados, por lo que la precipitación del Ni(II) fue descartada. En el caso del Cu(II) (Tabla 6.4), los ensayos a pH_i de 5,0 presentaron pH_f cercanos a la precipitación ($\text{pH}=6,0$), por lo que la precipitación no puede ser desechada completamente para estos ensayos.

La máxima Q de Ni(II) y Cu(II) para la Mt fue de 17,7-18,8 mg/g (Tabla 6.3) y 17,8-18,3 mg/g (Tabla 6.4), respectivamente. Estos valores corresponden a un porcentaje de remoción comprendido entre 33,3-35,4% para el Ni(II) y 35,3-36,4% para el Cu(II). Teniendo en cuenta que la CIC de la Mt es 0,825 meq/g, la Q de Ni de Mt presentó valores 0,60-0,64 meq/g y de Cu de 0,56-0,58 meq/g, lo que evidenció la existencia de cationes iniciales sin intercambiar en la Mt. En el caso del Cu(II), estos valores fueron obtenidos de los ensayos de adsorción a $\text{pH}_i=4$, y como el $\text{pH}_f=4,4$, los sitios de borde podrían estar protonados generando un menor número de sitios de adsorción para la adsorción.

Tabla 6.3. Resultados de Q de Ni(II) en Mt del diseño experimental. Se incluyen los valores del pH final (pH_f), porcentaje de remoción y la Q en meq/g.

Bloque	Ensayo	Relación (g/L)	pH_i	pH_f	C_e (mg/L)	Q (mg/g)	Remoción (%)	Q (meq/g)
1	1		2,0	2,3	46,2	7,0	13,2	0,24
	2	1,0	4,0	5,9	42,1	11,1	20,8	0,38
	3		6,0	7,0	29,5	17,7	33,3	0,60
	4		2,0	2,4	43,4	4,9	18,5	0,17
	5	2,0	4,0	4,3	35,9	8,7	32,5	0,29
	6		6,0	6,6	32,0	10,6	39,9	0,36
	7		2,0	2,3	41,4	4,0	22,3	0,13
	8	3,0	4,0	5,9	33,4	6,6	37,2	0,22
	9		6,0	7,1	26,6	8,9	50,1	0,30
2	10		2,0	2,3	49,6	3,6	6,7	0,12
	11	1,0	4,0	4,2	36,5	10,8	20,2	0,37
	12		6,0	7,1	28,4	18,8	35,4	0,64
	13		2,0	2,3	45,9	3,7	13,8	0,12
	14	2,0	4,0	4,3	36,6	8,3	31,3	0,28
	15		6,0	6,6	29,7	11,8	44,2	0,40
	16		2,0	2,3	41,6	3,9	21,9	0,13
	17	3,0	4,0	6,3	35,1	6,0	34,0	0,21
	18		6,0	6,7	27,6	8,5	48,2	0,29

Tabla 6.4. Resultados de Q de Cu(II) en Mt del diseño experimental. Se incluyen los valores del pH final (pH_f), porcentaje de remoción y la Q en meq/g.

Bloque	Ensayo	Relación (g/L)	pH_i	pH_f	C_e (mg/L)	Q (mg/g)	Remoción (%)	Q (meq/g)
1	1		3,0	3,0	40,1	10,3	20,5	0,33
	2	1,0	4,0	4,4	32,5	17,8	35,3	0,56
	3		5,0	6,0	33,1	17,5	34,6	0,55
	4		3,0	3,1	34,3	8,1	32,0	0,25
	5	2,0	4,0	4,5	28,4	10,9	43,5	0,34
	6		5,0	6,2	27,1	11,8	46,5	0,37
	7		3,0	3,0	29,7	6,9	41,0	0,22
	8	3,0	4,0	4,8	22,6	9,2	55,1	0,29
	9		5,0	6,1	21,6	9,7	57,4	0,30
2	10		3,0	3,1	40,4	10,1	19,9	0,32
	11	1,0	4,0	4,6	31,9	18,3	36,4	0,58

12		5,0	6,3	33,5	17,1	33,8	0,54
13		3,0	3,2	33,8	8,3	32,9	0,26
14	2,0	4,0	4,9	28,5	10,9	43,3	0,34
15		5,0	6,2	27,7	11,4	45,2	0,36
16		3,0	3,0	29,5	7,0	41,6	0,22
17	3,0	4,0	4,9	22,6	9,2	55,0	0,29
18		5,0	5,9	21,6	9,7	57,4	0,30

A partir del análisis de varianza (ANOVA) (*ver* Anexo Tabla A 3 y Tabla A 4) se evaluó la significancia del efecto para las dos variables e interacciones, mediante el valor estadístico F y valor P. Un efecto con un valor- $P < 0,05$ indicó un valor significativo con un nivel de confianza del 95%. El valor de coeficiente de correlación (R^2) alto y el error estándar bajo, se consideran como criterios de ajuste satisfactorio. El R^2 indicó que los modelos así ajustados explican el 96% y 95% de la variabilidad de Q de Ni(II) y Cu(II), respectivamente.

Los análisis de Pareto estandarizado (Figura 6.2 y Figura 6.3) permiten observar gráficamente los factores que afectan significativamente ($p < 0,05$) la variable de respuesta (Q), del valor más grande al más pequeño. Las barras de los factores que sobrepasan la línea de referencia roja se consideran estadísticamente significativas para el diseño, en el nivel de confianza considerado ($p < 0,05$). Además, los colores de las barras indican la forma cómo se ve afectada la variable de respuesta respecto a los factores principales o de sus interacciones, positiva (color verde o azul, aumento de la Q) o negativa (gris, disminución de la Q).

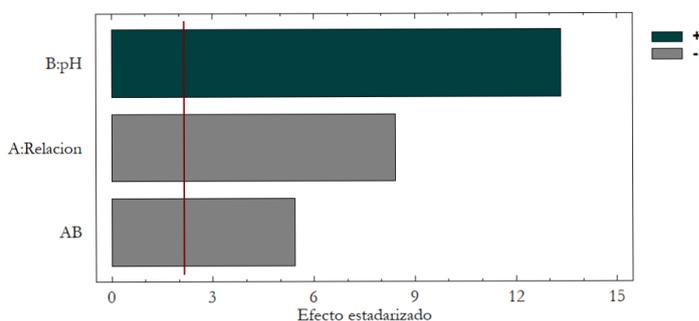


Figura 6.2. Diagrama de Pareto estandarizado de los efectos principales e interacciones de la adsorción de Ni(II) en Mt. Línea vertical roja muestra el nivel de confianza ($p=0,05$). Los colores de las barras, verde y gris indican los efectos positivos y negativos sobre Q .

Tanto para el Ni(II) como para el Cu(II), los dos factores principales (pH_i y relación sólido/líquido) fueron factores significativos, siendo más representativo el pH_i para el Ni(II) (Figura 6.2) y la relación sólido/líquido para el Cu(II) (Figura 6.3). En ambos casos, el pH_i presentó un efecto positivo sobre la Q , mientras que la relación sólido/líquido un efecto negativo. La interacción de los factores principales (AB) fue más significativa para el Ni(II) que para el Cu(II), afectando el valor de Q de forma negativa.

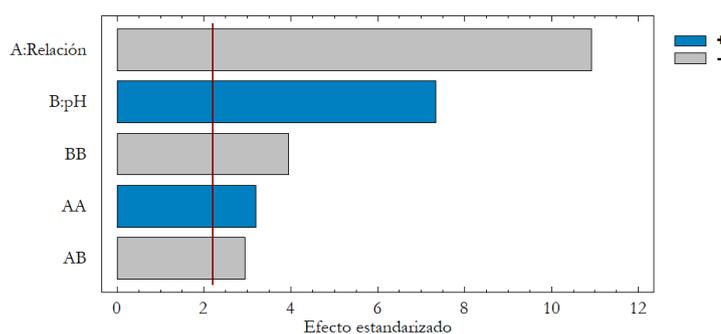


Figura 6.3. Diagrama de Pareto estandarizado de los efectos principales e interacciones de la adsorción de Cu(II) en Mt. Línea vertical roja indica el nivel de confianza ($p=0,05$).

La presencia de factores AA y BB evidenciaron la curvatura de la superficie, es decir que el modelo ajustado es de segundo orden o cuadrático, los cuales están relacionados a cada factor principal: relación sólido/líquido (A) y pH_i (B). Para el Cu(II) estos factores afectan, respectivamente, de forma positiva y negativa la Q , como se analizará más adelante. En el caso del Ni(II) estos factores fueron despreciados del ajuste al no ser significativos (valor- $P > 0,05$) (ver Anexo Tabla A 3). Así que el modelo ajustado para el Ni(II) es de primer orden o lineal.

El efecto de los factores principales sobre la Q para cada metal se muestra en la Figura 6.4 y Figura 6.5. En estas se observan los cambios de los valores estimados de Q cuando cada factor se mueve de un valor bajo a un nivel alto (de -1 a +1). Para ambos metales, el incremento de la relación sólido/líquido generó una disminución de la Q (efecto significativo y negativo), ligeramente curvado para el Cu(II) por el factor AA. El aumento del pH_i generó una respuesta positiva y lineal de Q para el Ni(II). En particular para el Cu(II), la relación sólido/líquida afecta de forma negativa la Q , pero el factor de segundo orden (factor AA) produce un efecto positivo lo que indicó un mínimo en la

superficie. Por el contrario, el pH afecta de forma positiva y el factor BB produce un efecto negativo, indicando un máximo (Figura 6.5).

Estos comportamientos podrían ser relacionados a un efecto de dispersión del sólido (aumento de la relación sólido/líquido) y a las reacciones de desprotonación de los grupo -OH de los sitios de borde de Mt ($\text{pH}_{\text{PZC borde}}=5,3$) que generarían más sitios de interacción a pH altos (Pecini *et al.*, 2013).

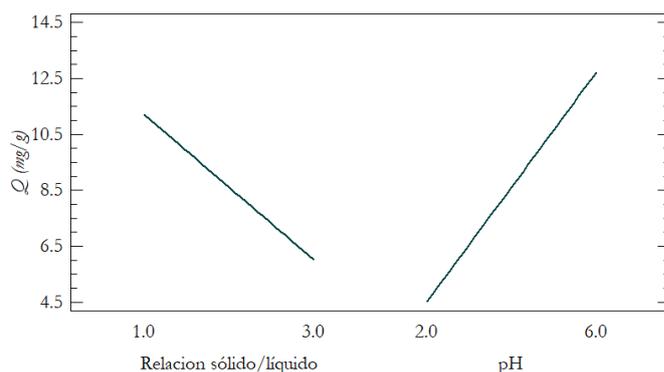


Figura 6.4. Efecto de los factores principales sobre la Q de Ni(II) en la Mt.

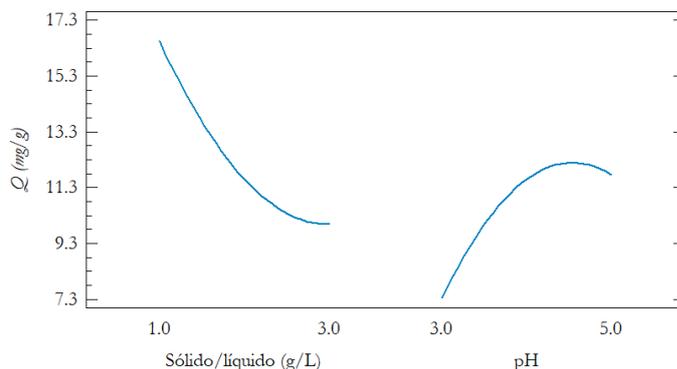


Figura 6.5. Efecto de los factores principales sobre Q de Cu(II) en la Mt.

Los efectos de la interacción de los factores principales para cada metal se pueden observar en la Figura 6.6 y Figura 6.7. Como se indicó previamente, el incremento de la relación sólido/líquido generó disminución de la Q para ambos metales, curvada por el factor AA en el caso del Cu(II) (Figura 6.7). En particular para el Ni(II) a un pH 2 constante, el aumento de la relación sólido/líquido no generó un efecto significativo. Esto podría indicar la competencia por los sitios de adsorción con los H^+ de la solución debido a la alta concentración (0,01 M) y afinidad de estos con la Mt (Havlin, 2013; Janek *et al.*, 2001). Aunque, el aumento simultaneo del pH; (6,0) y de la relación sólido/líquido produce un efecto positivo y significativo de la Q .

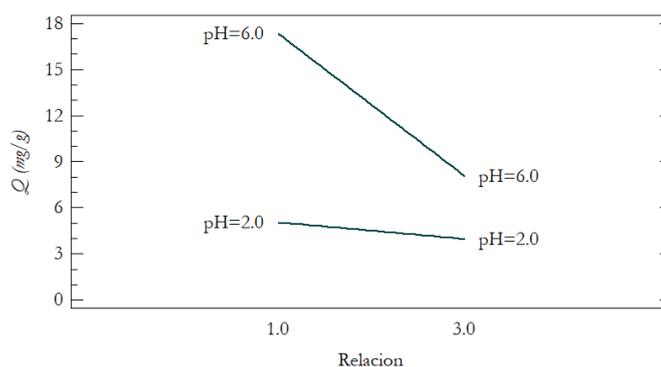


Figura 6.6. Efecto de la interacción del pH y la relación sólido/líquido sobre Q de Ni(II) en la Mt.

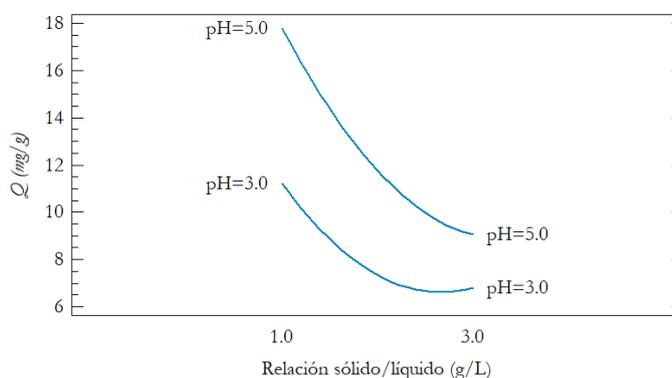


Figura 6.7. Efecto de la interacción del pH y la relación sólido/líquido sobre Q de Cu(II) en la Mt.

Las superficies de respuesta generadas por los efectos de los factores principales y de sus interacciones del Ni(II) y del Cu(II) se muestran en la Figura 6.8. Las ecuaciones de regresión de los modelos ajustados para el Ni (II) y Cu(II) son:

$$Q_{\text{Ni(II)}} = -2,6111 + 1,50833 \cdot \text{Relación} + 4,1 \cdot \text{pH}_i - 1,025 \cdot \text{Relación} \cdot \text{pH}_i$$

$$Q_{\text{Cu(II)}} = -25,6278 - 5,6 \cdot \text{Relación} + 20,85 \cdot \text{pH} + 1,66667 \cdot \text{Relación}^2 - 1,0875 \cdot \text{Relación} \cdot \text{pH} - 2,05833 \cdot \text{pH}^2$$

donde el efecto de cada factor principal está incluido en el modelo, mientras que las interacciones de los dos factores están representadas por los productos cruzados. Además, la curvatura de la superficie está dada por el término de segundo orden.

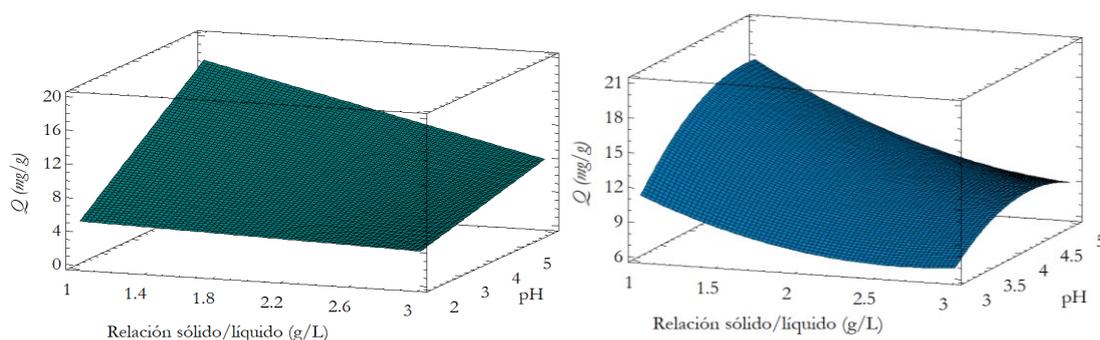


Figura 6.8. Superficie de respuesta de la adsorción de Ni(II) (superficie verde) y Cu(II) (superficie azul) en Mt para una C_0 de cada metal de 50 mg/L y a 25 °C.

A partir del modelo utilizado se obtuvieron como valores óptimos de adsorción de Ni(II) de la Mt: $Q=17,3$ mg/g, $pH_i=6,0$ y relación sólido/líquido =1,0 g/L. Para el Cu(II): $Q=17,9$ mg/g, $pH_i=4,8$ y relación sólido/líquido =1,0 g/L. Pero debido a posibles efectos de precipitación del Cu(II) que pueden generar incertidumbre cuando las adsorciones se realizan a $pH_i=5,0$ (pH_f cercano de 6,0), entonces el pH_i óptimo elegido es $pH_i=4,0$. Los valores optimizados para cada metal fueron fijados para los estudios de adsorción en *batch* para los distintos adsorbentes, como se muestra y analiza a continuación.

6.4.1.2 Estudios en *batch*

Los resultados de los estudios de adsorción de Ni(II) y Cu(II) en sistema *batch* para los distintos adsorbentes se muestra en la Figura 6.9. Al igual que el Cr(III) (*ver* Capítulo 5), la Mt evidenció mayor remoción de los metales, 18,3 mg/g y 17,8 mg/g para Ni(II) y Cu(II), respectivamente, principalmente por intercambio catiónico con los cationes naturales (Álvarez-Ayuso *et al.*, 2003; Yuan *et al.*, 2013).

El intercambio con el surfactante en la Mt (OMt) generó la disminución de la Q de ambos metales, casi proporcional al aumento del contenido de orgánico. Esto conjetura que ambos metales no logran intercambiarse con el surfactante de gran tamaño (ODTMA) por lo que generan competencia u ocupación de los sitios de adsorción, como fue encontrado para otros tipo de surfactantes y metales pesados (Ma *et al.*, 2016; Oyanedel-Craver *et al.*, 2007). Además, el entorno hidrofóbico en la intercapa restringe el ingreso de los cationes metálicos hidratados (Theng *et al.*, 2008). Así, las OMts que

presentaron mayor Q fueron la ODMt0,25 (11,9 mg/g para Ni(II) y 10,7 mg/g para Cu(II)) y ODMt0,50 (6,5 mg/g para Ni(II) y 7,7 mg/g para Cu(II)), donde las OMTs de mayor Q (ODMt0,25 y ODMt0,50) fueron seleccionadas para realizar los estudios posteriores de desorción.

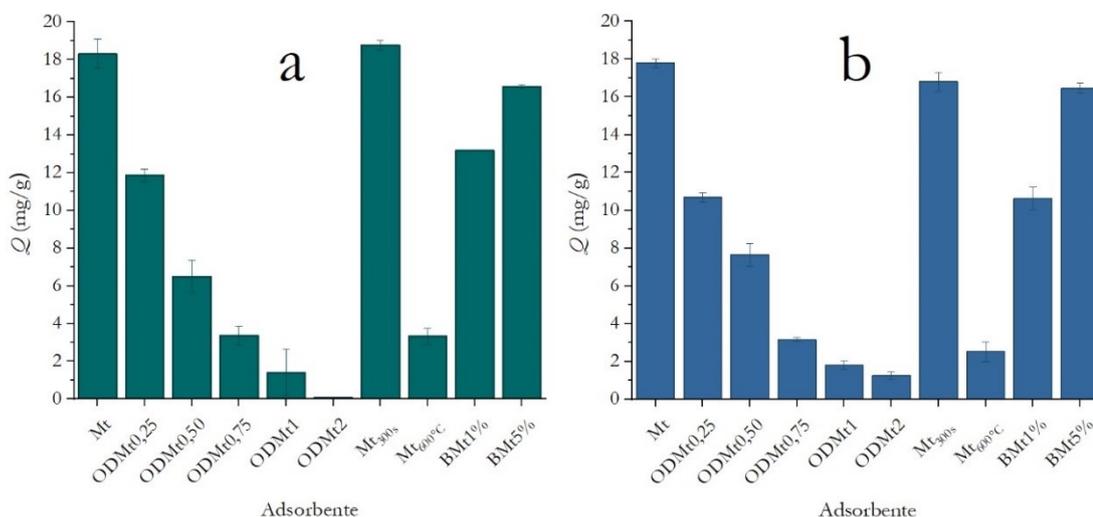


Figura 6.9. Capacidad de adsorción (Q) de a) Ni(II) y b) Cu(II) de los adsorbentes indicados. Condiciones de Ni(II), C_0 de 50 mg/L, relación sólido/líquido de 1 g/L y pH_i 6,0. Condiciones para el Cu(II): C_0 de 50 mg/L, relación sólido/líquido de 1 g/L y pH_i 4,0.

Los adsorbentes Mt_{300s} y Mt_{600°C}, respectivamente, productos del tratamiento mecánico o térmico de la Mt, presentaron similares valores y comportamientos de la Q para ambos metales (Figura 6.9). La Mt_{300s} obtuvo una Q de Ni(II) de 18,8 mg/g y de Cu(II) 16,8 mg/g. Mientras la Mt_{600°C} presentó 3,3 y 2,5 mg/g para Ni(II) y Cu(II), respectivamente. La diferencia encontrada entre estas dos muestras es principalmente debida al colapso de la intercapa producida por el tratamiento térmico, afectando la movilidad y tendencia a la hidratación de los cationes naturales ubicados en la intercapa (Önal, 2007). Esto generó la disminución de la capacidad de intercambio catiónico del adsorbente para ambos metales. Por lo tanto, la Mt_{300s} fue seleccionada para el estudio de desorción debido a que presenta mayor Q , y comparable a la obtenida por la Mt.

En el caso de las BMts, la BMt5% presentó una Q de 16,6 y 16,5 mg/g para Ni(II) y Cu(II), respectivamente (Figura 6.9). Estos valores son comparables con los obtenidos para la Mt, debido al alto contenido de Mt en esta muestra. Mientras que la BMt1%, evidenció una disminución de la Q a 13,2 mg/g para Ni(II) y a 10,6 mg/g para Cu(II).

Considerando que el contenido de Mt es menor en este adsorbente, la capacidad de retener los metales podría asignarse a la interacción con la biomasa proveniente del hongo. Debido a los valores obtenidos de Q , ambos bioadsorbentes fueron seleccionados para los estudios de desorción en sistema *batch* que se muestran a continuación.

6.4.1.3 Estudio de desorción en *batch*

En la Tabla 6.5 y Tabla 6.6 se muestran las concentraciones y porcentajes de desorción de Ni(II) y Cu(II), respectivamente, con HNO₃ a distinta concentración. Para ambos metales, se obtuvieron porcentajes altos de desorción con la solución de HNO₃ 0,1 M. Además, fue posible concentrar los metales desorbidos en un volumen menor al usado en la adsorción (1/2).

Tabla 6.5. Concentración y porcentaje de desorción (%) de Ni(II) de los adsorbentes indicados a diferente concentración de HNO₃.

Adsorbente	HNO ₃ 0,1 M		HNO ₃ 0,001 M	
	Concentración	Desorción ⁺⁺	Concentración	Desorción ⁺⁺
	desorbida ⁺ (mg/L)	(%)	desorbida ⁺ (mg/L)	(%)
Mt	25,9 ± 0,7	78 ± 2	6,6 ± 0,2	20 ± 1
ODMt0,25	14 ± 2	58 ± 8	8,4 ± 0,6	35 ± 3
ODMt0,50	9 ± 1	72 ± 8	7,6 ± 0,5	58 ± 4
Mt _{300s}	23,5 ± 0,2	63 ± 1	17,4 ± 0,7	46 ± 2
BMt1%	14,1 ± 0,5	54 ± 2	7,4 ± 0,2	28 ± 1
BMt5%	23 ± 2	70 ± 6	8,9 ± 0,1	27 ± 1

⁺ Concentración respectiva después de la desorción con la mitad del volumen de adsorción

⁺⁺ Respecto a las Q adsorbidas (Figura 6.9)

Esto evidenció que la elevada concentración de H⁺ logró desplazar o intercambiar los metales adsorbidos en los materiales, siendo mayor los porcentajes para el Cu(II) (~90%) que para los del Ni(II) (~80%). Los bajos porcentajes de desorción de Ni(II) para todos los adsorbentes podrían indicar una mayor fuerza de interacción, y de modo opuesto, una menor interacción de estos adsorbentes con el Cu(II). Debido que las modificaciones a la Mt por el surfactante (OMts), tratamiento mecánico y crecimiento

de biomasa (BMts), no mostraron un porcentaje de desorción mayor respecto a la obtenida para Mt, se procedió y análisis con una solución de menor concentración de HNO₃ (0,001 M).

Tabla 6.6. Concentración y porcentaje de desorción (%) de Cu(II) de los adsorbentes indicados a diferente concentración de HNO₃.

Adsorbente	HNO ₃ 0,1 M		HNO ₃ 0,001 M	
	Concentración desorbida (mg/L)	Desorción ⁺⁺ (%)	Concentración desorbida (mg/L)	Desorción ⁺⁺ (%)
Mt	33,0 ±0,3	93 ±2	5,7 ±0,5	16 ±2
ODMt0,25	19,7 ±0,1	92 ±2	6,9 ±0,2	32 ±1
ODMt0,50	13,0 ±0,4	85 ±7	6,2 ±0,1	40 ±3
Mt _{300s}	30,0 ±0,7	89 ±3	21,5 ±0,3	64 ±2
BMt1%	18,7 ±0,4	88 ±5	6,6 ±0,1	31 ±2
BMt5%	28,5 ±0,6	87 ±3	5,9 ±0,1	18 ±1

⁺ Concentración respectiva después de la desorción con la mitad del volumen de adsorción

⁺⁺ Respecto a las Q adsorbida (Figura 6.9)

La desorción a baja concentración de HNO₃ (0,001 M) evidenció cambios en los porcentajes de desorción para ambos metales, mayores que los obtenidos para Mt (20% para Ni(II) y 16% para Cu(II)). En las OMTs, se obtuvieron concentraciones desorbidas un poco mayores a las obtenidas con la Mt, para ambos metales. Sin embargo, los porcentajes de desorción respecto a las Q adsorbidas fueron más altos, siendo superior para la ODMt0,50 (58 y 40% para Ni y Cu, respectivamente). Esto indicó que la desorción se ve favorecida con el contenido de surfactante, el cual podría afectar la interacción de los metales con la superficie de la Mt.

La Mt_{300s} es el adsorbente que presentó mayor liberación de Ni(II) (17,4 mg/L) y de Cu(II) (21,5 mg/L), que en porcentaje de desorción corresponden al 46 y 64%, respectivamente. Debido a que el tratamiento mecánico puede producir más sitios de borde y delaminación (pérdida de periodicidad entre láminas adyacentes), y un menor valor de potencial ζ negativo (*ver* Figura 4.7, Capítulo 4), estos procesos pueden estar generando una menor interacción tanto en la superficie basal como en los sitios de borde, comparada a la Mt.

Las BMts, también presentaron desorción de los metales en concentraciones levemente mayores a las de la Mt. Siendo para la BMt1% de 7,4 y 6,6 mg/L y para la BMt5% de 8,9 y 5,9 mg/L para Ni(II) y Cu(II), respectivamente y la BMt1% es la que presentó porcentajes de desorción mayores para ambos metales, 28% para Ni(II) y 31% para Cu(II). Particularmente, la BMt5%, muestra que tiene menor contenido de biomasa y que presentó Q aproximadamente igual a la Mt para ambos metales, mostró porcentajes de levemente mayores a los de la Mt, que podría ser debido a: i) la disminución de la interacción superficie y cada metal por la biomasa o ii) la biomasa interacciones con los metales y que esta sea de menor fuerza. Esta última suposición se ve favorecida por los resultados de adsorción/desorción que presentó la BMt1%, muestra que presenta un contenido superior de biomasa que de Mt.

Los adsorbentes ODMt0,50, Mt_{300s} y BMt1% fueron seleccionadas por los porcentaje de desorción obtenidos para estudiar de la concentración del adsorbato y observar la interacción entre estas.

6.4.1.4 Isotermas de adsorción

En la Figura 6.10 se muestran las isotermas de adsorción de Ni(II) y Cu(II) para Mt, ODMt0,50, Mt_{300s} y BMt1%, y ajustes a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips. En la Tabla 6.7 y Tabla 6.8 se muestran, respectivamente para el Ni(II) y Cu(II), los parámetros para cada modelo ajustado y su R^2 y RECM.

De forma general, las isotermas para cada adsorbente presentaron diferencias entre las obtenidas para el Ni(II) (Figura 6.10a) respecto a las del Cu(II) (Figura 6.10b), a excepción de las alcanzadas con la ODMt0,50, las cuales son similares para los dos metales.

Las isotermas de la adsorción del Ni(II) no evidenciaron la existencia de *plateau*, indicando la no saturación de los sitios de adsorción. Por el contrario, las isotermas para el Cu(II) mostraron la saturación progresiva de los sitios de cada adsorbente alcanzando un *plateau*. La diferencia entre los comportamiento encontrados para el Ni(II) respecto a aquellos del Cu(II) podría deberse al pH_i de las respectivas adsorciones. En particular para el Ni(II) el pH_i y pH_f (6,0 y 7,0, respectivamente) fueron superiores al $pH_{pZC, borde}$ ($\sim 5,3$), lo cual plantearía la hipótesis de una mayor cantidad de sitios de adsorción debido a la desprotonación de los sitios de borde o de grupos superficiales (como en el caso de la BMt1%).

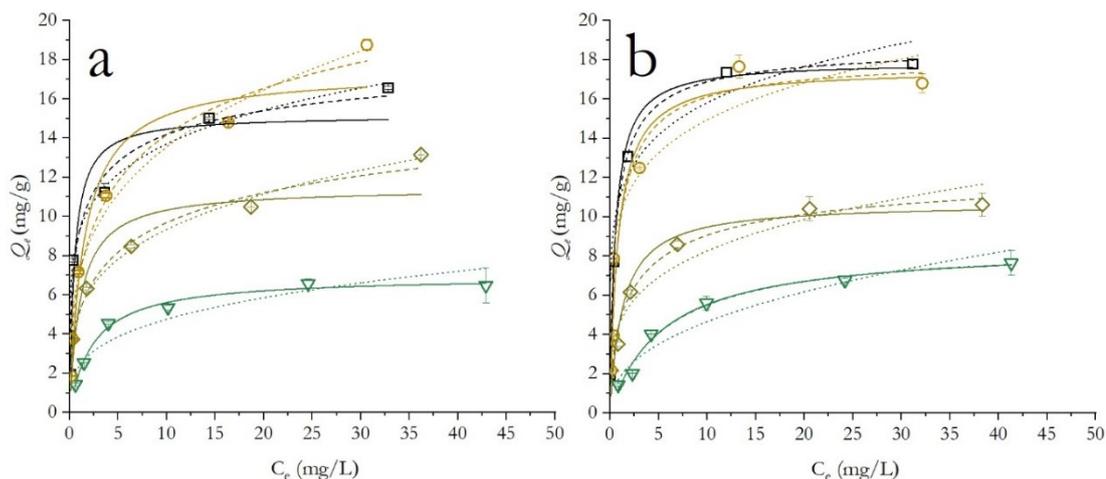


Figura 6.10. Isothermas de adsorción de a) Ni(II) y b) Cu(II) en (□) Mt; (▽) ODMt0,50; (○) Mt_{300s} y (◇) BMt1%. Las líneas indican los ajustes a los modelos: Langmuir (continua), Freundlich (punteada) y Sips (intermitente).

Los ajustes de las isothermas de adsorción de Ni(II) al modelo de Freundlich para Mt, Mt_{300s} y BMt1% (Tabla 6.7), debido a los valores altos de R^2 y bajos de RECM, soportan la hipótesis planteada, ya que el modelo de Freundlich presume la heterogeneidad de la superficie, con sitios de distinta energía (Foo *et al.*, 2010). En base a esto se puede inferir que el Ni(II) se adsorbe tanto en la superficie basal y como en los sitios de borde desprotonados (Mt y Mt_{300s}), o en el caso de la BMt1% a distintos grupos superficiales. Los valores de K_F , interpretados como fuerza de adsorción, evidenciaron la mayor fuerza de interacción para la Mt ($9,2 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ L}^{1/n}/\text{g}$) y menor para la Mt_{300s} ($3,6 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ L}^{1/n}/\text{g}$) y BMt1% ($3,9 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ L}^{1/n}/\text{g}$). Estos valores concuerdan con los porcentajes de desorción obtenidos con HNO_3 0,001 M, los cuales fueron mayores para los últimos adsorbentes (Tabla 6.5), y ahora asignados a su menor fuerza de interacción respecto a aquella para la Mt.

Particularmente, la isoterma para la ODMt0,50, presentó un mejor ajuste al modelo de Langmuir, el cual supone la homogeneidad de la superficie (Foo *et al.*, 2010), por lo que el Ni(II) podría estar interactuando solo con la superficie de la Mt libre, sin recubrimiento o por intercambio con el surfactante.

Tabla 6.7. Parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos no lineales de Langmuir, Freundlich y Sips, de las isothermas de adsorción Ni(II) en los adsorbentes indicados (relación sólido/líquido=1g/L, pH_i=6,0 y temperatura=25 °C)

Modelo	Parámetro	Adsorbente			
		Mt	ODMt0,50	Mt _{300s}	BMt1%
Langmuir	Q_m (mg/g)	15 ± 1	7,0 ± 0,1	17,4 ± 0,2	12 ± 1
	K_L (L/mg)	2,0 ± 1	0,42 ± 0,04	0,7 ± 0,2	0,9 ± 0,4
	R ²	0,992	0,999	0,992	0,990
	RECM	0,40	0,09	0,40	0,43
	R _L	0,2-0,009	0,54-0,05	0,42-0,03	0,35-0,02
Freundlich	K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	9,2 ± 0,6	2,4 ± 0,4	7,1 ± 0,6	5,2 ± 0,3
	n	5,8 ± 0,8	3,3 ± 0,6	3,6 ± 0,4	3,9 ± 0,3
	R ²	0,998	0,991	0,997	0,998
	RECM	0,22	0,37	0,25	0,17
	Q_m (mg/g)	20 ± 5	7,0 ± 0,4	28 ± 10	20 ± 7
Sips	K_a (L/mg)	0,9 ± 0,2	0,42 ± 0,05	0,32 ± 0,03	0,3 ± 0,1
	n	0,6 ± 0,2	1,0 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1
	R ²	0,998	0,999	0,997	0,998
	RECM	0,25	0,11	0,35	0,24

Las isothermas de Cu(II) (Tabla 6.8) presentaron un buen ajuste de todos los adsorbentes al modelo de Sips, el cual describe la participación de sistemas heterogéneos y estima valores para Q_m (Foo *et al.*, 2010). Los valores de n obtenidos cercanos a 1, indicaron una superficie homogénea para Mt, ODMt0,50 y Mt₃₀₀, mientras que el $n=0,6$ para la BMt1% indicó superficie heterogénea, con valores de Q_m de 18,8 ± 0,4; 9 ± 1, 18 ± 2 y 13 ± 2 mg/L, respectivamente. La K_a evidenció la disminución de la afinidad del Cu(II) con los adsorbentes respecto a la alcanzada para la Mt (1,5 L/mg), que al igual que para el Ni(II), concuerdan con los porcentajes de desorción obtenidos con HNO₃ 0,001 M (Tabla 6.6). La homogeneidad de los adsorbentes y conociendo que el pH_i y pH_f están por debajo del pH_{PZC, borde}, podría indicar que la interacción del Cu(II) se da principalmente en la superficie basal de cada adsorbente, a través de intercambio catiónico. En particular, la adsorción de Cu(II) en la BMt1%, con superficie heterogénea

($n=0,6$), coincidente con lo obtenido para el Ni(II) y Cr(III) (*ver* sección 5.4.2), indicaría similares sitios de adsorción para la retención de los cationes metálicos.

Tabla 6.8. Parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos no lineales de Langmuir, Freundlich y Sips, de las isothermas de adsorción Cu(II) en los adsorbentes indicados (relación sólido/líquido=1g/L, pH=4,0 y temperatura=25 °C)

Modelo	Parámetro	Adsorbente			
		Mt	ODMt0,50	Mt _{300s}	BMt1%
Langmuir	Q_m (mg/g)	17,9 ± 0,5	8,5 ± 0,6	18 ± 1	10,7 ± 0,7
	K_L (L/mg)	1,9 ± 0,3	0,18 ± 0,03	1,2 ± 0,4	0,8 ± 0,2
	R ²	0,999	0,998	0,996	0,996
	RECM	0,14	0,19	0,30	0,29
	R_L	0,21-0,01	0,74-0,1	0,3-0,02	0,39-0,02
Freundlich	K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	11 ± 1	1,8 ± 0,3	10 ± 1	4,6 ± 0,5
	n	6 ± 1	2,5 ± 0,4	6 ± 2	3,9 ± 0,6
	R ²	0,994	0,991	0,991	0,994
	RECM	0,35	0,35	0,46	0,34
	Q_m (mg/g)	18,8 ± 0,4	9 ± 1	18 ± 2	13 ± 2
Sips	K_a (L/mg)	1,5 ± 0,1	0,19 ± 0,04	1,1 ± 0,2	0,6 ± 0,2
	n	0,9 ± 0,2	1,0 ± 0,2	0,9 ± 0,3	0,6 ± 0,1
	R ²	0,999	0,997	0,997	0,998
	RECM	0,05	0,21	0,33	0,20

6.4.2 Caracterización de los productos de adsorción

En la Figura 6.11 y en la Figura 6.12 se muestran los difractogramas parciales de los sólidos después de la adsorción de Ni(II) y Cu(II), respectivamente.

En la Mt la adsorción de Ni(II) y Cu(II) generó el aumento del espaciado basal de 1,26 nm (*ver* Figura 2.12) a 1,54 y 1,62 nm, respectivamente. La deconvolución matemática del pico $d001$ ($R^2 > 0,99$) evidenció dos espacios basales a 1,54 y a 1,34 nm (para el Ni(II), Figura 6.11a) y 1,62 y 1,47 nm (para el Cu(II) Figura 6.12a), que pueden ser asignados los primeros al ingreso de cada uno de los cationes metálicos hidratados por intercambio con el Na⁺ existente y al Ca²⁺ remanente (Ammar *et al.*, 2014; Ferrage *et al.*, 2005; Oueslati *et al.*, 2011).

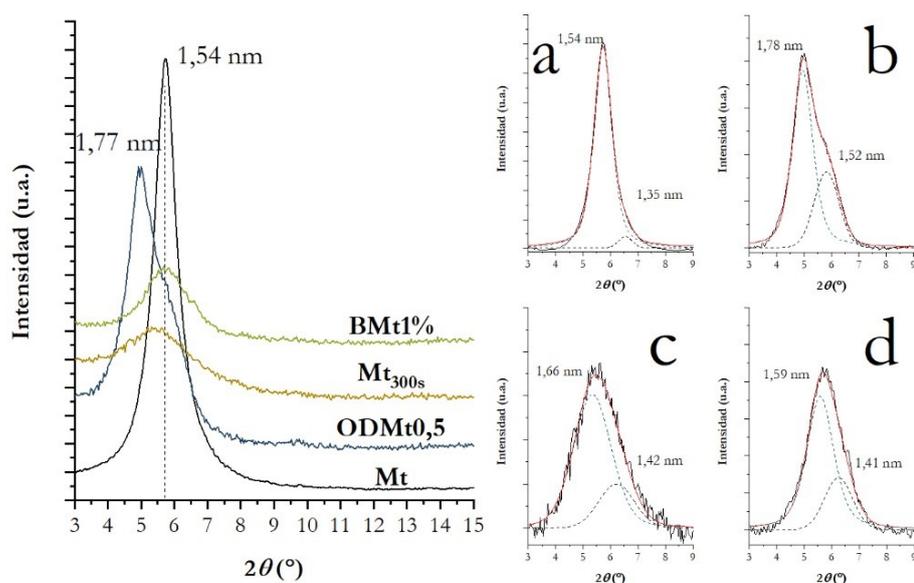


Figura 6.11. Difractogramas parciales de las muestras indicadas después de la adsorción de Ni(II). Recuadros muestran la deconvolución del pico d_{001} para a) Mt, b) ODMt0,5, c) Mt_{300s} y d) BMt1%.

En la ODMt0,50 después de la adsorción de cada catión metálico el pico d_{001} a 1,43 nm (*ver* Figura 3.7a) se modificó a alrededor de 1,50 nm, valor encontrado por deconvolución (recuadro Figura 6.11b y Figura 6.12b). Mientras que el espaciado basal de 1,78 nm, correspondiente a la presencia del surfactante en la intercapa, permaneció invariable después de la adsorción. Además, la modificación del perfil del pico de difracción con las adsorciones podría indicar dos situaciones: i) La adsorción del catión metálico hidratado en sitios libres de la intercapa modifica el arreglo del surfactante, de monocapa a bicapa, debido a la presencia de la esfera de hidratación de cada metal, o ii) existencia de un parcial intercambio del surfactante por los cationes metálicos. Lo cual se analizará en las secciones posteriores a través de las medidas de potencial ζ y Tg/ATD.

La Mt_{300s} también presentó el desplazamiento del pico d_{001} hacia valores de 2θ menores, lo cual indicó el aumento del espaciado basal desde 1,36 nm (*ver* Figura 4.2) a 1,66 nm para el Ni(II) y a 1,70 nm para el Cu(II). Mientras que la deconvolución de dichos picos d_{001} ($R^2 > 0,99$), evidenció la presencia de espacios interlaminares correspondientes al Ca²⁺ (1,42 nm) (Recuadro Figura 6.11c y Figura 6.12c), evidenciando el intercambio en el espaciado interlaminar de cada catión metálico principalmente con el Na⁺.

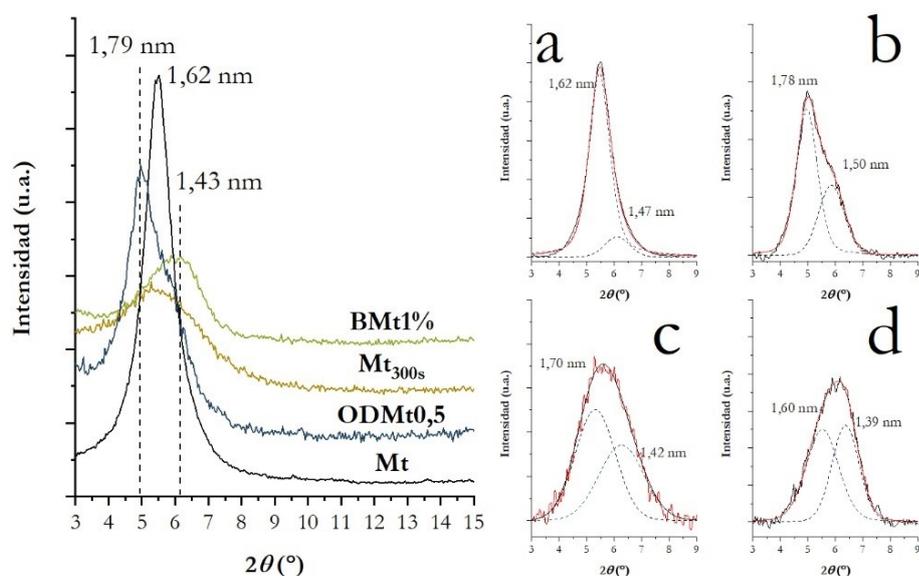


Figura 6.12. Difractogramas parciales de las muestras indicadas después de la adsorción de Cu(II). Recuadros muestran la deconvolución del pico $d001$ para a) Mt, b) ODMt0,5, c) Mt_{300s} y d) BMt1%.

La BMt1% después de la adsorción con cada metal, también presentó desplazamiento del pico de difracción $d001$ hacia 2θ menores ($5,69^\circ$ y $6,18^\circ$ para Ni(II) y Cu(II), respectivamente), que el de la Mt ($5,72^\circ$ para Ni(II) y $5,46^\circ$ para Cu(II)). Esto evidenció la adsorción de los metales en la superficie interlamina de la Mt por intercambio catiónico. La deconvolución de los respectivos picos ($R^2 > 0,99$), al igual que lo realizado para los otros sólidos, mostró dos espacios interlaminares, para el Ni(II) a 1,59 y 1,41 nm (recuadro Figura 6.11d) y para el Cu(II) a 1,60 y 1,39 nm (Figura 6.12d), siendo los primeros asignados a cada metal pesado y el segundo al Ca^{2+} remanente (Ferrage *et al.*, 2005).

Las curvas de potenciales ζ de los sólidos iniciales y los adsorbido con cada metal (Ni(II) o Cu(II)) se muestran en la Figura 6.13, donde se evidencian cambios con las adsorciones.

La Mt después de la adsorción con cada metal presentó similar disminución del valor del potencial ζ negativo de ~ -35 mV (Figura 6.13a) a ~ 20 mV (Figura 6.13b y c), comportamiento que concuerda con los similares valores de Q para ambos metales (~ 18 mg/g, Figura 6.9). Consecuentemente, la disminución de los valores de potencial ζ

negativo, evidenció la adsorción de ambas especies metálicas sobre la superficie externa de la Mt.

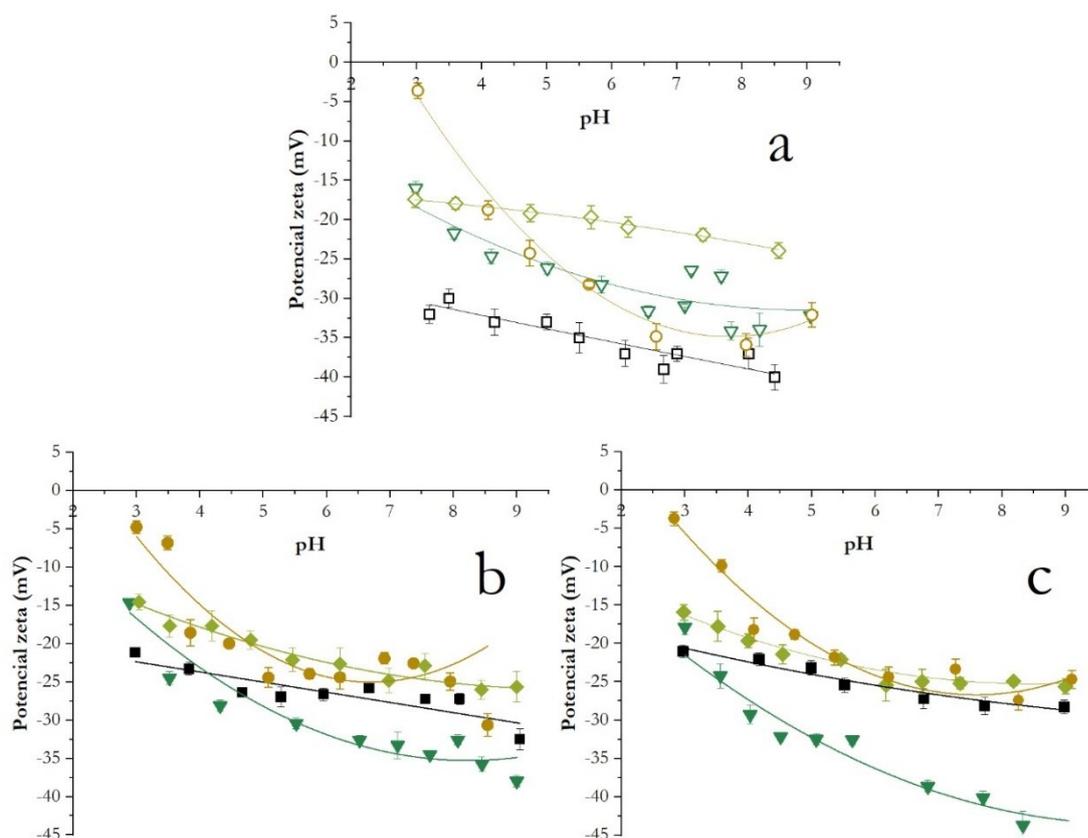


Figura 6.13. Curvas de potencial ζ vs pH de (□) Mt; (▽) ODMt0,50; (○) Mt_{300s} y (◇) BMt1%, a) antes de la adsorción y después de la adsorción de b) Ni(II) y c) Cu(II).

En la ODMt0,50 la adsorción de Ni(II) o Cu(II) (Figura 6.13b y c), no generó cambios significativos del potencial ζ negativo respecto de la muestra sin metal (Figura 6.13a). Esto evidenció el control de las cargas eléctricas superficiales por la superficie de la Mt (mayoritariamente) y por el surfactante, unido a la superficie por interacciones de VdW. Esto podría asignarse a los valores de Q obtenidos (~ 8 mg/g, Figura 6.9, que son la mitad de los obtenidos para Mt), sin embargo, no se puede descartar la adsorción de los metales en la superficie externa, cuyo efecto sobre el valor del potencial ζ puede estar apantallado por la presencia de moléculas del surfactante en esta superficie.

Para la Mt_{300s}, con valor de potencial ζ negativo (Figura 6.13a), la adsorción de cada metal generó disminución de los valores de potencial ζ negativos (Figura 6.13b y c), alcanzando valores cercanos a los obtenidos para la Mt, principalmente a pH básicos.

Considerando que las Q con ambos metales para la Mt_{300s} fueron similares a las obtenidas para la Mt (Figura 6.9), el comportamiento observado indicó que la adsorción de ambos metales también es en la superficie externa de la Mt_{300s} . Los valores similares de potencial ζ a pH ácidos, antes y después de la adsorción de los metales, podrían indicar que los cationes metálicos no fueron adsorbidos en los sitios de borde, debido a que a dichos pH aún se presentan reacciones de protonación/desprotonación.

La $BMt1\%$ después de la adsorción de los metales no presentó variación significativa de los valores de potencial ζ (Figura 6.13b y c) respecto a los valores obtenidos sin metal (Figura 6.13a), a pesar de alcanzar valores Q de ~ 11 mg/g (Figura 6.9). Este comportamiento podría deberse a diferentes situaciones: i) los sitios de la biomasa involucrados en la adsorción no son aquellos que se presentan a nivel superficial del hongo, por lo cual no se compensa la carga eléctrica superficial; ii) la superficie externa de la Mt no se encuentra involucrada en la adsorción debido al crecimiento del hongo en esta; y iii) la adsorción de los especies metálicas ocurre principalmente en la intercapa de la Mt , como se analizó por DRX (Figura 6.11 y Figura 6.12).

Las curvas de $T_g/DT_g/ATD$ de las muestras adsorbidas con $Ni(II)$ y $Cu(II)$ se muestran en la Figura 6.14 y Figura 6.15, respectivamente, y las pérdidas de masas correspondientes se resumen en la Tabla 6.9, las cuales fueron analizadas como en el caso del $Cr(III)$ (*ver* sección 5.4.3) (rangos I (<180 °C), rango II (180-500 °C) y rango III (>500 °C)).

Al igual que lo encontrado para el $Cr(III)$, en el rango I (< 180 °C), se observó distintos comportamientos en las pérdidas de masa para cada metal respecto a los sólidos iniciales (Tabla 2.4 y Tabla 4.2). Las pérdidas de masa respecto a las muestras sin $Ni(II)$, en la Mt disminuyó en 3,4% y $ODMt0,50$, Mt_{300s} y $BMt1\%$ aumentaron en 1,3%, 2,0% y 3,2%, respectivamente. Para el $Cu(II)$, las pérdidas de masa presentaron disminución para Mt en 1,2% y para $ODMt0,50$ en 1,3%, en cambio para la Mt_{300s} y $BMt1\%$ incrementaron en 0,5% y 1,6%, respectivamente. Todas las pérdidas fueron asignadas a procesos endotérmicos en el ATD (Figura 6.14 y 6.15), los cuales se presentaron a menor temperatura de las observadas para Mt , Mt_{300s} y $ODMt0,50$ (Figura 4.4 y Figura 3.8) y a mayor temperatura para $BMt1\%$ (Figura 2.17).

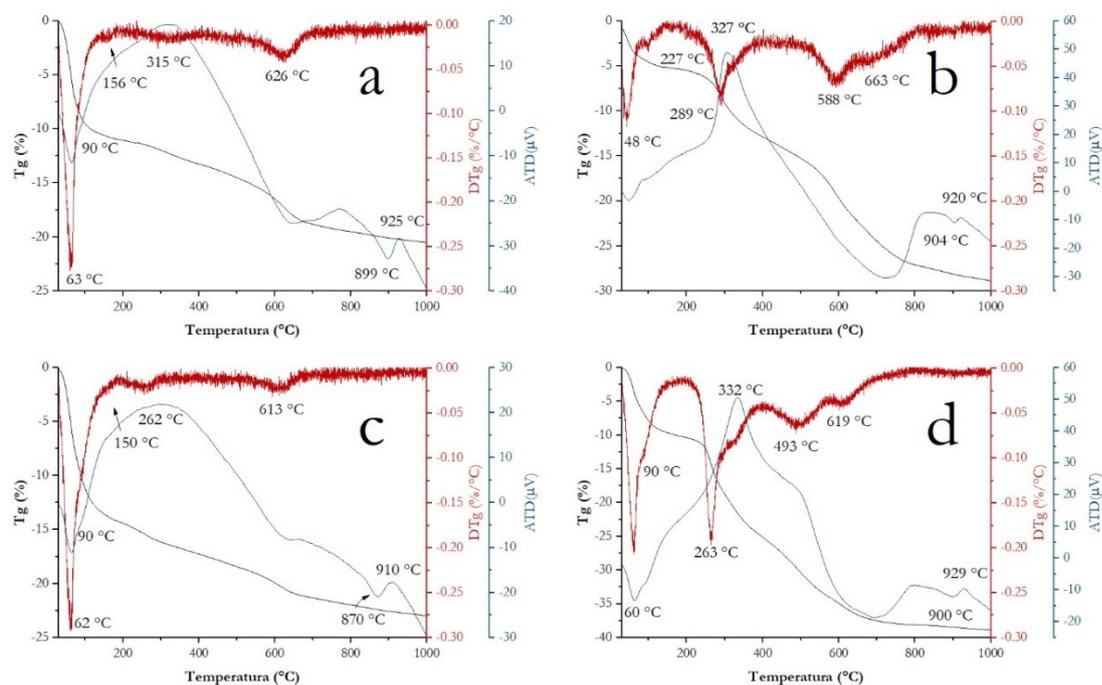


Figura 6.14. Curvas Tg/DTg para las muestras adsorbidas con Ni(II). a) Mt, b) ODMt0,50, c) Mt_{300s}, y d) BMt1%.

Considerando los rangos II y III (180-1000 °C), la Mt-Ni y Mt_{300s}-Ni (Figura 6.14a y c) y Mt-Cu y Mt_{300s}-Cu (Figura 6.15a y c) presentaron un aumento de la pérdida de masa respecto a los sólidos iniciales (Tabla 2.4 y Tabla 4.2) de: 5,4%, 3,8%, 5,0% y 2,5%, respectivamente. Las pérdidas de masa obtenidas en el rango II a temperaturas cercanas a 300 °C para la Mt y a 270 °C para Mt_{300s}, podrían indicar la presencia de especies hidroxiladas metálicas (Altoé *et al.*, 2016; Yamanaka *et al.*, 1993). Teniendo en cuenta que los pH_f se mantuvieron por debajo del pH de precipitación (pH 8 y 6 para Ni(II) y Cu(II), respectivamente), las especies hidroxiladas se podrían generar por hidrólisis en el espacio interlamilar (Purnell *et al.*, 1993). En la ODMt0,50-Ni (Figura 6.14b) y ODMt0,50-Cu (Figura 6.15b), también presentaron un aumento en la pérdida de masa, respecto a la ODMt0,50 (Tabla 4.2), en el rango II y III, de 6,7% y 2,3%, respectivamente (Tabla 6.9), que pueden ser debidas también a especies metálicas hidroxiladas. Además, se evidenció pérdidas de masa a temperatura cercanas de 230 °C, indicando la presencia de surfactante libre en la superficie de la Mt. En la BMt1%-Ni (Figura 6.14c) y BMt1%-Cu (Figura 6.15c), al igual a lo obtenido para el BMt1%-Cr(III) (Figura 5.6e), se evidenció un desplazamiento del proceso exotérmico a mayor temperatura (>500 °C) en la BMt1% (Figura 2.17b), mientras que los procesos cercanos

a 260 y 330 °C permanecieron sin modificación: Comportamiento que podría indicar la interacción de los mismo sitios de la biomasa con las diferentes especies metálicas.

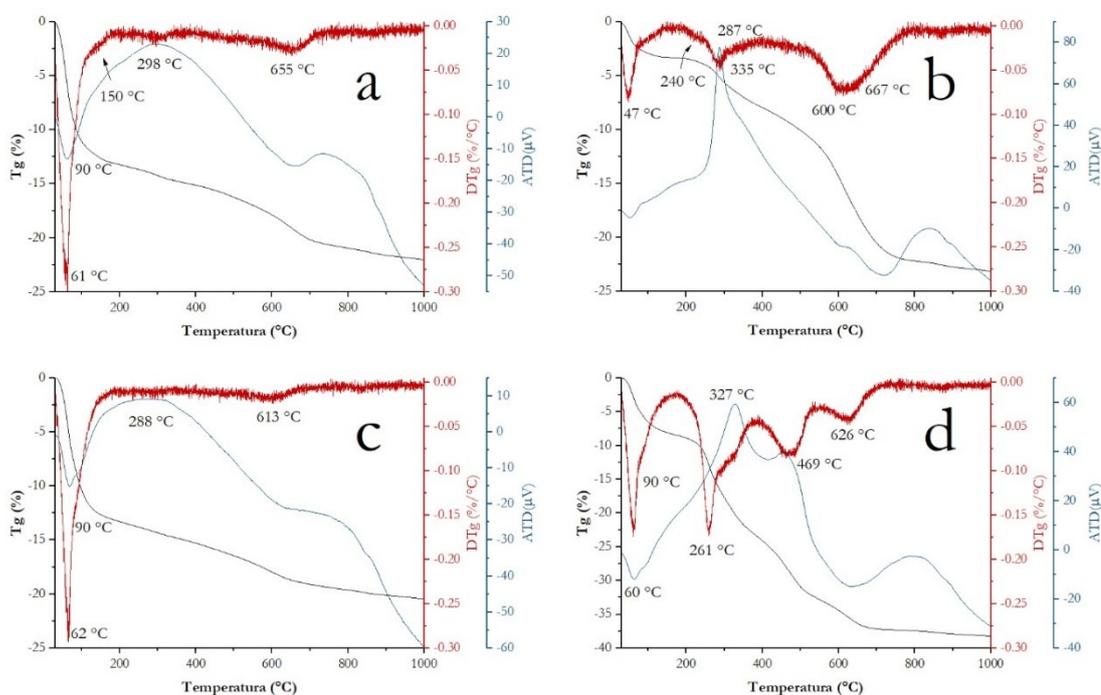


Figura 6.15. Curvas Tg/DTg para las muestras adsorbidas con Cu(II). a) Mt, b) ODMt0,50, c) Mt_{300s}, y d) BMt1%.

En el rango III (500-1000 °C), la deshidroxilación de la Mt-Ni y Mt-Cu se observó a 626 y 655 °C, respectivamente, temperaturas menores a la de la Mt (665 °C), indicando la fuerte interacción de los metales con los grupos -OH (Eren *et al.*, 2008). Las temperaturas obtenidas para estos metales, al igual que la del Mt-Cr(III) (618 °C) (Figura 5.6a), pueden ser correlacionadas al aumento de polarización del cada catión (carga/radio), Cr(III)>Ni(II)>Cu(II), efecto observado también en Mt_{300s} pero en menor medida respecto a la obtenida inicialmente (616 °C) (Figura 4.4), Mt_{300s}-Cr(III) (604 °C) (Figura 5.6d), Mt_{300s}-Ni(II) y -Cu(II) (613 °C) (Figura 6.14c y Figura 6.15c). Igualmente, para la ODMt0,50 se observó la misma tendencia con el proceso a 597 °C (Figura 3.8), siendo este proceso desplazado en mayor medida para ODMt0,50-Cr(III) (487 °C) (Figura 5.6b) > ODMt0,50-Ni(II) (588 °C) > ODMt0,50-Cu(II) (600 °C).

Mientras que en la BMt1%, que tiene menor contenido de Mt, fueron observados los mismos procesos: BMt1%-Cr(III) (611 °C) (Figura 5.6e) > BMt1%-Ni(II) (619 °C) (Figura 6.14d) > BMt1%-Cu(II) (626 °C).

En general, los sólidos con Ni (Figura 6.14) presentaron importantes cambios de fase, sin pérdida de masa, evidenciado por el pico endo/exo entre 890-930 °C. Mientras que los sólidos con Cu(II) (Figura 6.15) no presentan este cambio o este ocurre en menor medida, indicado por la ausencia del pico en el ATD.

Tabla 6.9. Porcentaje de pérdida de masa de las muestras indicadas adsorbidas con Ni(II) y Cu(II) (C_0 50 mg/L)

Muestra	Ni(II)			Cu(II)		
	I	II	III	I	II	III
	25-180°C	180-500°C	500-1000°C	25-180°C	180-500°C	500-1000°C
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Mt	10,9	4,0	6,7	13,1	3,7	6,6
ODMt0,50	5,3	10,5	14,4	3,3	7,0	13,5
Mt _{300s}	14,2	5,0	5,3	12,7	4,4	4,6
BMt1%	9,7	22,9	9,4	8,1	24,8	8,0

Los espectros IR de Mt, ODMt0,50, Mt_{300s} y BMt1% con Ni(II) o Cu(II) se muestran en la Figura 6.16. Como fue analizado para las muestras con Cr(III) (*ver* sección 5.4.3), las bandas asignadas a las vibraciones estructurales no mostraron cambios después de la adsorción de cada metal (ν SiO a 1117 cm^{-1} , δ AlOH a 914 cm^{-1} , δ AlFe³⁺OH a 885 cm^{-1} , δ AlMg²⁺OH a 844 cm^{-1}). Igualmente, la banda del modo ν SiO de la Mt (1017 cm^{-1}), ODMt0,50 (1029 cm^{-1}) y BMt1% (1026 cm^{-1}) (Figura 5.7a-i,ii,v), después de la adsorción de Ni(II) y Cu(II) se vieron desplazadas a 1039 cm^{-1} , evidenciando la adsorción de dichos metales en la superficie de Mt.

La banda a 3622 cm^{-1} de los hidroxilos internos (ν AlOHAl) (Madejová, 2003) presentaron aumento en las intensidades, comparativamente menores a las obtenidas con el Cr(III) (Figura 5.7b), lo cual indicaría la interacción de los -OH con los metales. Esto podría confirmar los resultados por Tg/ATD donde la deshidroxilación a menor temperatura fue obtenida para las muestras con Cr(III) (Figura 5.6) respecto a las del Ni(II) (Figura 6.14) o Cu(II) (Figura 6.15). El aumento de la intensidad y el desplazamiento de la banda ν OH para el Ni(II) (3404 cm^{-1}) y Cu(II) (3413 cm^{-1}), respecto de las muestras iniciales (Figura 5.7a), podría indicar la presencia de las especies hidroxiladas y el efecto de la polarización del metal, respectivamente (Madejová, 2003).

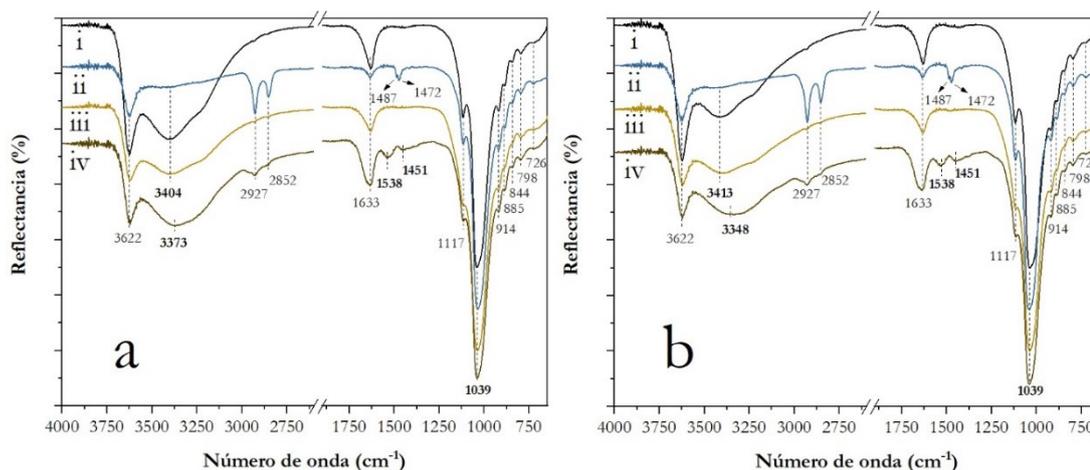


Figura 6.16. Espectro MIR de i) Mt, ii) ODMt0,50, iii) Mt_{300s} y iv) BMt1% adsorbidas con (a) Ni(II) y (b) Cu(II) entre 4000-2600 cm⁻¹ y 1900-650 cm⁻¹.

Particularmente para la BMt1%, esta banda fue ubicada a menor número de onda, indicando la interacción con la biomasa (3373 y 3348 cm⁻¹). Además, las bandas a 1538 y 1451 cm⁻¹ para BMt1% encontradas para ambos metales, y similares a las obtenidas para el BMt1%-Cr(III) (Figura 5.7b-vi), asignadas a bandas de proteínas de amida II y δCH₃, respectivamente (Erukhimovitch *et al.*, 2005), evidenciaron los mismos sitios de adsorción e interacción de la biomasa con los metales, como fue indicado por el análisis Tg/DTg/ATD.

6.5 CONCLUSIONES PARCIALES

En este capítulo de la tesis se describió la adsorción de Ni(II) y Cu(II) en distintos adsorbentes (OMts, BMts y Mt tratada térmica/mecánicamente) los cuales fueron caracterizados en secciones anteriores. Debido a la elevada afinidad de la Mt por los metales pesados catiónicos, se buscaron las condiciones de mayor Q_e variando dos factores principales: pH inicial (pH_i) y la relación sólido/líquido, a tres niveles equidistantes y continuos, teniendo en cuenta el pH de precipitación de cada metal (Ni(II) a pH 8 y Cu(II) a pH 6). La optimización de los factores por la metodología de superficie de respuesta (MSR) permitió observar que estos fueron significativos ($p < 0,05$) para la Q , siendo más representativo el pH_i para el Ni(II) y la relación sólido/líquido para el Cu(II), produciendo el pH_i y la relación sólido/líquido el aumento y disminución de la Q , respectivamente. Además, la interacción de los factores principales fue comparativamente más significativa para el Ni(II) que para el Cu(II), generando una disminución del valor de Q . El análisis de varianza (ANOVA) indicó un ajuste lineal para la adsorción de Ni(II) ($R^2=96\%$) y de segundo orden para el Cu(II) ($R^2=95\%$), con condiciones óptimas de para el Ni(II) de $Q=17,3$ mg/g, $pH_i = 6,0$ y relación sólido/líquido $=1,0$ g/L; y para el Cu(II) de $Q=17,9$ mg/g, $pH_i = 4,8$ y relación sólido/líquido $=1,0$ g/L. Como el pH_f para la adsorción de Cu(II) a pH_i de 4,8 fue cercano a 6,0, este pH_i fue cambiado a 4,0 para evitar la incertidumbre que genera la posible precipitación del Cu(II).

La Mt, Mt_{300s} y BMt5% presentaron mayor Q para ambos metales de 18,3, 18,8 y 16,6 mg/g para Ni(II) y de 17,8, 16,8 y 16,5 mg/g para Cu(II), respectivamente, debido principalmente al intercambio catiónico con los cationes naturales. En las OMts se evidenció el efecto y/o competencia de los cationes metálicos con el surfactante, disminuyendo el valor de Q con el aumento del contenido en orgánico, mayor para ODMt0,25 (11,9 mg/g para Ni(II) y 10,7 mg/g para Cu(II)) y menor para la ODMt2 (0,1 mg/g para Ni(II) y 1 mg/g para Cu(II)). El colapso de la intercapa en Mt_{600°C} generó la disminución de la Q a 3,3 y 2,5 mg/g para Ni(II) y Cu(II), respectivamente. El importante valor de Q obtenido por la BMt1% para adsorber Ni(II) (10,6 mg/g) y Cu(II) (13,2 mg/g) evidenció la capacidad a la biomasa proveniente del hongo, debido a que esta muestra presenta bajo contenido de Mt.

Los estudios de desorción con HNO₃ 0,1 M evidenciaron una mayor desorción en la Mt con respecto a los otros adsorbentes para ambos metales, con valores de 78% y 93%

para Ni(II) y Cu(II), respectivamente. Mientras que la desorción con HNO₃ 0,001 M, mostró diferencias con los porcentajes obtenidos para la Mt (20% y 16% para Ni(II) y Cu(II), respectivamente). Las muestras Mt_{300s}, OMT0,50 y BMt1% fueron las que presentaron mayor porcentaje de desorción, alcanzando valores de 46%, 58% y 28% para Ni(II) y 64%, 40% y 31% para Cu(II), respectivamente. Esto evidenció que la delaminación, la presencia del surfactante y el crecimiento de la biomasa, favorecen la desorción de los metales.

Las isothermas de adsorción de Ni(II) de Mt, Mt_{300s} y BMt1% indicaron, por su buen ajuste al modelo de Freundlich, la heterogeneidad de la superficie, que indicaría la adsorción del Ni(II) en la superficie basal y en los sitios de borde desprotonados de la Mt, o en distintos grupos superficiales de la biomasa. La disminución de la K_F para Mt_{300s} (3,6 mg^{-1/n} L^{1/n}/g) y BMt1% (3,9 mg^{-1/n} L^{1/n}/g) respecto de la Mt (9,2 mg^{-1/n} L^{1/n}/g), indicó la menor interacción para la Mt_{300s} y BMt1%, que coincide con los porcentajes de desorción obtenidos con HNO₃ 0,001 M. El ajuste de la isoterma para el ODMt0,50 al modelo de Langmuir, mostró la adsorción de Ni(II) en la superficie libre sin intercambiar de la Mt.

Las isothermas de adsorción de Cu(II) de todos los adsorbentes ajustaron al modelo de Sips, la cual indicó una superficie homogénea para Mt, ODMt0,50 y Mt_{300s}, y heterogénea para BMt1%, con Q_m de 18,8 ±0,4; 9 ± 1, 18 ±2 y 13 ±2 mg/L, respectivamente. La ODMt0,50 y Mt_{300s} y BMt1% presentaron disminución de la K_a a 0,19; 1,1 y 0,6 L/mg, respectivamente, evidenciando la disminución de la afinidad de los adsorbentes respecto a la Mt (1,5 L/mg). Resultados que concuerdan con sus porcentajes de desorción con HNO₃ 0,001 M. La homogeneidad de la superficie encontrada para Mt, ODMt0,50 y Mt_{300s} indicaría que los sitios principales de adsorción de Cu(II) son los ubicados en el espacio interlaminar, debido a que la adsorción se produce a un pH < pHPZC, borde. Mientras que la heterogeneidad de la superficie para BMt1%, coincidente con lo obtenido para el Ni(II) y el Cr(III), podría indicar similares sitios de adsorción involucrados en la retención de los cationes metálicos en la superficie de la biomasa, debido a su bajo contenido de Mt.

El ingreso del Ni(II) y del Cu(II) en la intercapa de la Mt, fue evidenciado por DRX generado por un aumento del espaciado basal de los adsorbentes a valores cercanos de 1,60 nm. La deconvolución matemática del pico d_{001} de cada sólido mostró el intercambio del respectivo metal por el Na⁺ natural y la presencia remanente del Ca²⁺.

El ingreso de los cationes metálicos hidratados en ODMt0,50 modificó el perfil del pico de difracción ($d001$), que por deconvolución, evidenció el cambio del arreglo del surfactante de monocapa (1,45 nm) a bicapa (1,78 nm), al igual a los resultados obtenidos para el Cr(III).

La disminución del potencial negativo ζ (~ 35 mV) de Mt y Mt_{300s} a valores cercanos de ~ -20 mV evidenció la adsorción de los cationes metálicos en la superficie externa de ambas muestras. Al contrario, en la ODMt0,50 la adsorción de Ni(II) o Cu(II) no generó cambios significativos del potencial ζ negativo. Esto podría indicar la ocurrencia de varias situaciones: la no adsorción de los metales en la superficie externa, el apantallamiento de la adsorción por la presencia del surfactante y/o que la adsorción se da principalmente en el espacio interlaminar, como fue observado por DRX. Asimismo, en la BMt1% con la adsorción de Ni(II) o Cu(II) no variaron significativamente los valores de potencial ζ . Lo cual podría indicar: los sitios de adsorción en la biomasa no se presentan a nivel superficial del hongo por lo que la carga eléctrica superficial no se compensa, la superficie externa de la Mt no se encuentra involucrada en la adsorción debido al crecimiento del hongo en esta; y/o la adsorción de los especies metálicas ocurre principalmente en la intercapa de la Mt, como se observó por DRX. Los análisis termogravimétricos indicaron la presencia de especies hidroxiladas del Ni(II) o Cu(II) indicadas por las pérdidas de masa cercanas a 300 °C. La interacción del Ni(II) o Cu(II) con la superficie fue evidenciado por la disminución en las temperaturas de deshidroxilación de la Mt en todos los adsorbentes, producido por un efecto de polarización de cada catión, con un orden: Cr(III)>Ni(II)>Cu(II). Particularmente en la BMt1%, se observó la modificación del mismo proceso a menor temperatura, sin modificación de los otros procesos oxidativos, que indicaría la adsorción de los metales por los mismos sitios en la biomasa. Este hecho fue confirmado por el similar corrimiento de las bandas en el FT-IR correspondientes a la biomasa después de la adsorción.

6.6 BIBLIOGRAFÍA

- Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M., & Mentasti, E. (2008). Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. [Article]. *Applied Clay Science*, 38(3-4), 227-236. doi: 10.1016/j.clay.2007.04.002
- Altoé, M. A. S., Michels, L., Santos, E. C. d., Droppa, R., Grassi, G., Ribeiro, L., . . . da Silva, G. J. (2016). Continuous water adsorption states promoted by Ni²⁺ confined in a synthetic smectite. *Applied Clay Science*, 123, 83-91. doi: 10.1016/j.clay.2016.01.012
- Álvarez-Ayuso, E., & García-Sánchez, A. (2003). Removal of heavy metals from waste waters by natural and Na-exchanged bentonites. [Article]. *Clays and Clay Minerals*, 51(5), 475-480. doi: 10.1346/CCMN.2003.0510501
- Ammar, M., Oueslati, W., Chorfi, N., & Ben Rhaiem, H. (2014). Interlamellar Space Configuration under Variable Environmental Conditions in the Case of Ni-Exchanged Montmorillonite: Quantitative XRD Analysis. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 284612. doi: 10.1155/2014/284612
- Anyakora, C., Ehianeta, T., & Umukoro, O. (2013). Heavy metal levels in soil samples from highly industrialized Lagos environment. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 7(9), 917-924. doi: 10.5897/AJEST2013.1543
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013) General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. *Vol. 5. Developments in Clay Science* (pp. 1-19).
- Chen, C., Liu, H., Chen, T., Chen, D., & Frost, R. L. (2015). An insight into the removal of Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) by Na(I)-montmorillonite and Ca(II)-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 118, 239-247. doi: 10.1016/j.clay.2015.09.004
- Eren, E., & Afsin, B. (2008). An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study. [Article]. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3), 682-691. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.040
- Erukhimovitch, V., Tsror, L., Hazanovsky, M., Talyshinsky, M., Mukmanov, I., Souprun, Y., & Huleihel, M. (2005). Identification of fungal phyto-pathogens by Fourier-transform infrared (FTIR) microscopy. *J Agric Technol*, 1(1), 145-152. doi: 10.1155/2010/507295
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B. A., & Drits, V. A. (2005). Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90(8-9), 1358-1374. doi: 10.2138/am.2005.1776
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013

- Garg, U. K., Kaur, M. P., Garg, V. K., & Sud, D. (2008). Removal of Nickel(II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach. *Bioresource Technology*, 99(5), 1325-1331. doi: 10.1016/j.biortech.2007.02.011
- Havlin, J. L. (2013). Fertility ☆ *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*: Elsevier.
- Janek, M., & Lagaly, G. (2001). Proton saturation and rheological properties of smectite dispersions. *Applied Clay Science*, 19(1), 121-130. doi: 10.1016/S0169-1317(01)00051-5
- Landaburu-Aguirre, J., Pongrácz, E., Perämäki, P., & Keiski, R. L. (2010). Micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: Use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimisation. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1), 524-534. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.066
- Ma, L., Chen, Q., Zhu, J., Xi, Y., He, H., Zhu, R., . . . Ayoko, G. A. (2016). Adsorption of phenol and Cu(II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems. [Article]. *Chemical Engineering Journal*, 283, 880-888. doi: 10.1016/j.cej.2015.08.009
- Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. [Review]. *Vibrational Spectroscopy*, 31(1), 1-10. doi: 10.1016/S0924-2031(02)00065-6
- Maleki, S., & Karimi-Jashni, A. (2020). Optimization of Ni(II) adsorption onto Cloisite Na+ clay using response surface methodology. *Chemosphere*, 246, 125710. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125710
- Olivelli, M. S., Curutchet, G. A., & Torres Sánchez, R. M. (2013). Uranium uptake by montmorillonite-biomass complexes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(6), 2273-2279.
- Önal, M. (2007). Swelling and cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations and heat treatments. [Article]. *Applied Clay Science*, 37(1-2), 74-80. doi: 10.1016/j.clay.2006.12.004
- Oueslati, W., Rhaiem, H. B., & Amara, A. B. H. (2011). XRD investigations of hydrated homoionic montmorillonite saturated by several heavy metal cations. [Article]. *Desalination*, 271(1-3), 139-149. doi: 10.1016/j.desal.2010.12.018
- Oyanedel-Craver, V. A., Fuller, M., & Smith, J. A. (2007). Simultaneous sorption of benzene and heavy metals onto two organoclays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309(2), 485-492. doi: 10.1016/j.jcis.2006.10.001
- Pecini, E. M., & Avena, M. J. (2013). Measuring the isoelectric point of the edges of clay mineral particles: The case of montmorillonite. [Article]. *Langmuir*, 29(48), 14926-14934. doi: 10.1021/la403384g

- Purnell, J. H., & Yun, L. (1993). Ionic migration and charge reduction in Ni²⁺-, Co²⁺- and Zn²⁺-exchanged Texas montmorillonite. *Catalysis Letters*, 18(3), 235-241. doi: 10.1007/BF00769442
- Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2016). Adsorptive removal of nickel (II) ions from aqueous environment: a review. *Journal of Environmental Management*, 179, 1-20.
- Schecher, W., & McAvoy, D. (2003). MINEQL+[4.6]. *Environmental Research Software: Hallowell, ME, USA*.
- Statgraphics Centurion, X. (2009). Statgraphics centurion XVI software (Version 16.1.03). Virginia (USA), Warrenton: StatPoint Technologies Inc.
- Theng, B. K. G., Churchman, G. J., Gates, W. P., & Yuan, G. (2008). Organically Modified Clays for Pollutant Uptake and Environmental Protection. In Q. Huang, P. M. Huang & A. Violante (Eds.), *Soil Mineral Microbe-Organic Interactions: Theories and Applications* (pp. 145-174). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462. doi: 10.1016/j.cej.2016.09.029
- Yamanaka, S., & Senda, K. (1993). Thermal evolution of nickel chlorite-like phase derived from montmorillonite. *Clay science*, 9(2), 99-107.
- Yuan, G. D., Theng, B. K. G., Churchman, G. J., & Gates, W. P. (2013) Clays and Clay Minerals for Pollution Control. *Vol. 5. Developments in Clay Science* (pp. 587-644).
- Zhu, R., Zhu, R., Ge, F., Xu, Y., Liu, J., Zhu, J., & He, H. (2016). Effect of heating temperature on the sequestration of Cr³⁺ cations on montmorillonite. *Applied Clay Science*, 121-122, 111-118. doi: 10.1016/j.clay.2015.11.027

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES FINALES

En esta tesis se sintetizaron y caracterizaron diferentes materiales a partir de modificaciones de una montmorillonita (Mt) de origen nacional. La síntesis de los materiales tuvo como finalidad obtener productos con capacidad para la adsorción de Cr(VI), Cr(III), Ni(II) y Cu(II), metales pesados presentes en medios acuosos con origen natural o antropogénico y los cuales presentan efectos tóxicos a la salud a baja concentración, tal como se describió en el Capítulo 1.

Obteniéndose:

- a) órgano-montmorillonitas (OMts) obtenidas por el intercambio al 100% de la CIC de la Mt de sales amonio cuaternario (surfactantes) de diferente longitud de cadena alquílica (bromuro de (DDTMA) dodecil-, (TDTMA) tetradecil-, (HDTMA) hexadecil- y (ODTMA) octadecil- trimetil amonio) y para el ODTMA, además con intercambio al 25%, 50%, 75% y 200% de la CIC de la Mt;
- b) bio-montmorillonitas (BMts) por el crecimiento de biomasa fúngica de la especie *Acremonium sp.* a dos relaciones de Mt (1% y 5% p/v); y
- c) – montmorillonitas con estructura alterada, por tratamiento mecánico durante 300 seg. (Mt_{300s}) y por tratamiento térmico a 600 °C (Mt_{600°C}).

Se realizó una exhaustiva caracterización de los materiales adsorbentes antes y después de la adsorción de los metales mediante el análisis de los resultados aportados por distintas técnicas: difracción de rayos X (DRX), potencial zeta (ζ), diámetro aparente (Dap), superficie específica por adsorción de vapor de agua (S_w), análisis termogravimétrico y térmico diferencial (Tg/DTg/ATD), ángulo de contacto (AC), espectroscopia infrarroja (FT-IR), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y punto de cero carga (pH_{PZC}).

El análisis de las caracterizaciones obtenidas para las OMts y BMts, mostradas en el Capítulo 2, corroboró la obtención de materiales similares a los reportados en bibliografía previa.

En el caso de las OMts, el aumento del espacio basal (superficie interna) y disminución de la carga eléctrica negativa de la superficie externa de la Mt (asociada a los valores de potencial ζ negativos) fue relacionada directamente al incremento de la longitud de la cadena alquílica de las sales de amonio, como también a la eficiencia del intercambio. Las pérdidas de masa del Tg/DTg y a través de cálculos, se evidenció que el mayor intercambio real del surfactante (91%) fue obtenido cuando la Mt es intercambiada con ODTMA al 100% de la CIC (ODMt1), generando además inversión de la carga eléctrica superficial negativa inicial de la Mt, de -35 mV a +30 mV. Además, el intercambio de surfactante fue coherente con: aumento de los valores del Dap (3752 nm), disminución de la S_w (84 m²/g), e incremento del AC (79°), respecto los valores obtenidos para la Mt (972 nm, 387 m²/g y 56°, respectivamente), indicando el cambio en las propiedades eléctricas superficiales e hidrofóbicas de las OMts.

En las BMts, el crecimiento de la biomasa fue exclusivamente en la superficie externa de la Mt, evidenciado por disminución del potencial ζ negativo inicial de la Mt, generado por el aporte del potencial ζ negativo (\sim -20 mV) de la biomasa sola.

La adsorción del Cr(VI) en Mt, OMts y BMts, se describió en el Capítulo 3, donde la baja capacidad de adsorción (Q_e) de Cr(VI) en Mt y BMts fue relacionada a sus potenciales ζ negativos. En tanto, el mayor Q_e de Cr(VI) con 10,2 mg/g a pH 3, obtenido para la ODMt1, fue asignado al contenido orgánico en la superficie externa interactuando mediante mecanismo de Van der Waals (VdW), así como también al potencial ζ positivo de esta muestra. Esto afirmó que el mecanismo de adsorción interviniente es la interacción electrostática, entre el grupo amonio catiónico del surfactante y la especie aniónica del Cr(VI).

El mayor valor de Q_e para la ODMt1 (10,2 mg/g) fue obtenido con una relación sólido/líquido de 1 g/L y a pH 3. El análisis de las isotermas de adsorción con distinta relación sólido/líquido y pH, indicaron la importancia del efecto de la dispersión y la utilización de un solo sitio de adsorción por la especie monovalente del Cr(VI) (HCrO_4^-).

Debido a que la distribución de los surfactantes es simultánea en la superficie externa e interna (intercapa) de la Mt, el aumento de ODTMA al 200% de la CIC (ODMt2), generó una inversión del potencial ζ a valores positivos (+40 mV), originado por la mayor concentración del surfactante en la superficie externa, determinado por deconvolución de los picos de DTg y produciendo simultáneamente un aumento del espesor del espaciado basal alcanzando un valor de 2,11 nm. El ajuste de la adsorción de Cr(VI) al modelo de Sips para la ODMt2 indicó la homogeneidad de la superficie y una capacidad máxima de adsorción (Q_m) de Cr(VI) a 34,8 mg/g con una relación sólido/líquido de 1 g/L y pH 3.

El estudio cinético de ambas OMts (ODMt1 y ODMt2) reveló un buen ajuste al modelo de pseudo segundo orden (PSO), el cual indica como mecanismo de adsorción la quimisorción, con tiempos de equilibrio de 200 min. Además, el ajuste no lineal al modelo de difusión intrapartícula (DIP), marcó que la etapa limitante del proceso es la difusión externa.

La adsorción del Cr(VI) en la superficie externa de las OMts fue señalada por la constancia en los valores del espaciado basal (DRX) y disminución de los valores del potencial ζ positivos iniciales. La modificación de la carga variable de los bordes de la Mt y/o los cambios de especies del cromo adsorbido por otras que generan mayor carga negativa (CrO_4^{2-}), podrían ser los factores que generan la variación encontrada en las curvas obtenidas de potencial ζ .

La desorción de Cr(VI) en medio básico (KOH 0,1 M), para ODMt1 y ODMt2, alcanzaron porcentajes altos (46% y 83%, respectivamente), con amplias perspectivas de concentrar el Cr(VI) para su recuperación posterior.

La presencia de luz durante el proceso de adsorción de Cr(VI) generó un aumento del Q_m tanto para ODMt1 como para ODMt2 (10 mg/g a 57 mg/g y de 35 mg/g a 80 mg/g para ODMt1 y ODMt2, respectivamente). Este efecto fue asignado a la reducción del Cr(VI) a Cr(III), mecanismo confirmado por el aumento del pH, la aparición de bandas asignadas al Cr(III) por espectroscopia de reflectancia difusa y por corrimientos químicos en los análisis por XPS.

El rendimiento de los adsorbentes, para su futura aplicación tecnológica de los mismos, fue evaluado a través de adsorciones consecutivas, en oscuridad y en luz, a baja concentración de Cr(VI). El sistema en columna utilizando la ODMt2 presentó una saturación rápida, debido a la poca penetración de la luz al interior del relleno, en coincidencia con el comportamiento del sistema en oscuridad. A pesar de ello la desorción con KOH 0,1 M y concentración del Cr(VI) en volúmenes menores a los utilizados en la adsorción, marcó la factibilidad de este medio como el ideal para la desorción y recuperación del Cr(VI) de sistemas acuosos.

Se analizó la factibilidad de uso de los materiales obtenidos sobre un efluente de la industria galvanoplástica. Tanto la ODMt1 como la ODMt2 mostraron su afinidad y selectividad por el Cr(VI), removiendo un 63% y 85%, respectivamente, con una relación sólido/líquido de 1 g/L y a pH 3. Los resultados obtenidos sugieren su potencial extrapolación de estos materiales para el tratamiento de efluentes industriales similares, como los provenientes de metalmecánicas.

Los análisis de los sólidos con adsorciones de Cr(VI), obtenidas tanto en oscuridad como en presencia de luz, permitieron concluir que el espacio interlaminar de las OMTs no está involucrado en la retención del Cr(VI), siendo solo el surfactante en la superficie externa de la Mt el que participa en la adsorción.

En base a los resultados obtenidos, en el Capítulo 4 se realizaron tratamientos a la Mt (térmico a 600 °C -Mt_{600°C}- y 950 °C -Mt_{950°C}- y mecánico por molienda 300 seg -Mt_{300s}-) que aumentan la superficie externa de esta, las cuales se intercambiaron con ODTMA (50 y 100% de la CIC) para aumentar la adsorción de Cr(VI). El mayor contenido de surfactante en la superficie externa, determinado por valores de potencial ζ positivos (+35 mV) y cálculos de los picos de DTg, se obtuvo para la Mt_{600°C} debido al colapso o daño del espaciado interlaminar de la Mt. La Mt_{600°C} intercambiada al 100% de la CIC (ODMt_{600°C}1) mejoró la eficiencia de remoción de Cr(VI) con porcentajes de ~38% y 96% para 1 y 5 g/L, respectivamente, superiores a los obtenidos para la ODMt1 (20% y 60%, respectivamente) y utilizando la mitad de ODTMA, comparado a lo reportado en bibliografía. El estudio permitió demostrar que el pretratamiento térmico de la estructura de la Mt permite dirigir el surfactante a la superficie externa, mejorando significativamente la remoción de Cr(VI).

El estudio de metales pesados catiónicos: Cr(III), Cu(II) y Ni(II) se presentan y describen en los Capítulos 5 y 6. La adsorción de estos fue enfocada a minimizar la

fuerza de interacción de los metales con la superficie de la Mt, mediante el intercambio con ODTMA (al 50% de la CIC, (ODMt0,50), ODMt1 y ODMt2), con el crecimiento de biomasa fúngica (BMt1% y BMt5%, relación sólido/líquido de 1 y 5 g Mt/100 mL solución, respectivamente), y con los pretratamientos térmico o mecánico (Mt_{600°C} y Mt_{300s}) con el fin aumentar los porcentajes de desorción.

En el Capítulo 5, se describe la adsorción del Cr(III), donde la Mt y BMt5% presentaron mayor Q_e de Cr(III) de ~ 18 mg/g a pH 3 y relación sólido/líquido de 1 g/L. Su ingreso a la estructura fue confirmado por el aumento de la intercapa a $\sim 1,57$ nm, siendo mayor el intercambio por el Na⁺ natural por la deconvolución del pico del d_{001} , y en la superficie externa de la Mt por la disminución del potencial ζ a ~ -15 mV, cumpliendo con la regla de Schultz-Hardy. Las OMts disminuyeron la Q_e con el aumento del contenido de surfactante (ODMt0,50 (7,6 mg/g) > ODMt1 (4,8 mg/g) > ODMt2 (2 mg/g)), demostrando la competencia entre el surfactante y el Cr(III) por los sitios de adsorción. La disminución del valor de potencial ζ negativo (~ -5 mV), respecto al de la Mt (~ -35 mV), y al aumento y protonación de los sitios de borde en la Mt_{300s} generó un Q_e de Cr(III) de 14,2 mg/g. La adsorción de Cr(III) en la superficie externa de la Mt_{300s} fue evidenciado por el valor de potencial ζ (+15 mV), donde la inversión de carga para la Mt_{300s} indicó la importancia de la superficie externa en la adsorción de Cr(III). Mientras que el colapso de la intercapa y la menor superficie específica en la Mt_{600°C}, a pesar de presentar también un potencial ζ negativo, produjo disminución del Q_e de Cr(III) (~ 3 mg/g). El efecto que genera el surfactante en la adsorción de Cr(III) se observó comparando las muestras con idéntico valor de potencial ζ (-15 mV) a pH 3, la Mt_{600°C} y ODMt0,50, las cuales presentaron Q_e que varió de simple a doble (~ 3 mg/g y 7,6 mg/g, respectivamente). Asimismo, permitió evidenciar la importante participación de la intercapa, utilizando el mecanismo de intercambio catiónico para la adsorción de Cr(III), debido a que la ODMt0,50 presenta una parcial ocupación de la intercapa por el surfactante, mientras que la intercapa en la Mt_{600°C} está colapsada. El reordenamiento del surfactante en la ODMt0,50 de monocapa a bicapa por los valores encontrados de espaciado basal (1,77 nm) y por el valor constante del potencial ζ , confirmó la adsorción de Cr(III) principalmente en la interlamina. La BMt1% presentó una Q_e de Cr(III) de 9,5 mg/g, que por el potencial ζ casi constante antes y después de la adsorción, evidenció el mayor intercambio en el espacio interlamina y/o la importante interacción de la

biomasa con el metal. Todo lo anterior fue confirmado por el corrimiento de las bandas en el FT-IR asignadas a la superficie siloxánica de la Mt y en el caso de la BMt por las bandas propias de la biomasa

Las isothermas de adsorción de Cr(III) para las muestras Mt, ODMt1, BMt5% y BMt1%, ajustaron al modelo de Sips, con Q_m de 22 ± 2 ; $7,2 \pm 0,7$; 23 ± 3 ; $9,5 \pm 0,3$ mg/g, respectivamente. Con superficies homogéneas para Mt y BMt5% y heterogénea para ODMt1 y BMt1%. Mientras los ajustes al modelo de Freundlich para las muestras Mt_{300s} y ODMt0,5, señalaron una superficie heterogénea. La evaluación de las constantes de afinidad (K_a) con el modelo de Sips indicó la mayor interacción de la biomasa con el Cr(III) (BMt1%, $K_a = 0,6 \pm 0,1$ L/mg y Mt, $K_a = 0,37 \pm 0,08$ L/mg). Mientras la interferencia del surfactante en la adsorción del Cr(III) fue evidenciada en la ODMt1 con la disminución de $K_a = 7 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$ L/mg y disminuyendo un 30% el valor de Q_e .

El proceso de delaminación que sufre la Mt_{300s}, por el tratamiento mecánico, facilitó la desorción de Cr(III) en medio ácido, alcanzando un porcentaje de 54%, mientras para la Mt y BMt5% fueron de 10% y 6%, respectivamente. Del mismo modo la mayor interacción del Cr(III) con la superficie y/o con la biomasa la BMt1%, y señalados por los valores de K_a (0,6 L/mg) produjo un bajo porcentaje de desorción (< 2%). Mientras que las OMTs presentaron mayor porcentaje de desorción respecto a la Mt o BMt5%, pero sus bajos Q_e (4,8 y 2 mg/g, para ODMt1 y ODMt2, respectivamente) no plantean rentabilidad en la recuperación del Cr(III).

En el Capítulo 6 se describió la adsorción de Ni(II) y Cu(II), inhibiendo su precipitación trabajando a un pH de 4 y 6, respectivamente, superior al utilizado para el Cr(III) (pH = 3). La optimización de las variables e interacción de estas se realizó por la metodología de superficie de respuesta (MSR) encontrando por el análisis de varianza (ANOVA) que los modelos presentaron un buen ajuste, lineal para el Ni(II) y de segundo orden para el Cu(II) (R^2 de 96% y 95%, para Ni(II) y Cu(II), respectivamente). Los dos factores principales (pH_i y relación sólido/líquido) fueron factores significativos ($p < 0,05$), siendo más representativo el pH_i para el Ni(II) y la relación sólido/líquido para el Cu(II), presentando el pH_i un efecto positivo sobre la Q_e (aumento), mientras que la relación sólido/líquido un efecto negativo (disminución). La interacción de los factores principales fue más significativa para el Ni(II) que para el Cu(II), disminuyendo la Q_e .

Los condiciones óptimas para la adsorción Ni(II) por Mt obtenidas por los modelos ajustados fueron: $Q_e = 17,3$ mg/g, pH_i = 6,0 y relación sólido/líquido = 1,0 g/L. Mientras

que para el Cu(II): $Q=17,9$ mg/g, $pH_i =4,8$ y relación sólido/líquido $=1,0$ g/L, donde el pH_i fue cambiado a 4,0 para evitar la precipitación del Cu(II) en sus formas hidroxiladas.

Los estudios de adsorción evidenciaron la mayor Q de Ni(II) y Cu(II) para la Mt, Mt_{300s} y BMt5% (18,3, 18,8 y 16,6 mg/g para Ni(II) y 17,8, 16,8 y 16,5 mg/g para Cu(II), respectivamente), utilizando como mecanismo principal el intercambio catiónico con los cationes naturales. El efecto y/o competencia de los cationes metálicos con el surfactante se observó por la disminución de la Q , siendo la ODMt0,25 y ODMt0,50 las de mayor Q (11,9 mg/g para Ni(II) y 10,7 mg/g para Cu(II)) y ODMt0,50 (6,5 mg/g para Ni(II) y 7,7 mg/g para Cu(II)). Al igual a lo obtenido para el Cr(III), la Mt_{600°C} presentó disminución de la Q (3,3 y 2,5 mg/g para Ni(II) y Cu(II), respectivamente) asignado al colapso de la intercapa. Particularmente, para la BMt1%, la disminución de la Q a 13,2 mg/g para Ni(II) y a 10,6 mg/g para Cu(II) fue asignada al bajo contenido de Mt y a la capacidad de adsorción de la biomasa proveniente del hongo.

La desorción con HNO₃ 0,001 M de ambos metales fue mejorado con la presencia de delaminación (Mt_{300s}), alcanzando % de remoción de 2,3 y 4 veces superiores, para Ni(II) y Cu(II), respectivamente, respecto a obtenidos para la Mt.

Las isotermas de adsorción de Ni(II), ajustaron al modelo de Freundlich. La heterogeneidad de la superficie, planteada por este modelo, con sitios de distinta energía, permitió inferir que el Ni(II) se adsorbe tanto en la superficie basal como en los sitios de borde desprotonados (Mt y Mt_{300s}), o a distintos grupos superficiales (BMt1%). Los valores de K_F , interpretados como fuerza de adsorción, (Mt > BMt1% > Mt_{300s}) se correlacionaron directamente con los porcentajes de desorción obtenidos con HNO₃. Mientras la isoterma de adsorción de Ni(II) ajustó al modelo de Langmuir, para el ODMt0,50, la homogeneidad de la superficie que supone este modelo, indicó que el Ni(II) interacciona solo con la superficie de la Mt libre de surfactante.

Todas las isotermas de Cu(II), ajustaron al modelo de Sips, que indicó superficies homogéneas para Mt, ODMt0,50 y Mt_{300s}, y heterogéneas para BMt1%, con Q_m de $18,8 \pm 0,4$; 9 ± 1 , 18 ± 2 y 13 ± 2 mg/L, respectivamente. Al igual que para el Ni(II), la afinidad de los adsorbentes con el Cu(II) concordaron con los porcentajes de desorción con HNO₃ 0,001 M.

La caracterización de los sólidos evidenció el ingreso de ambos metales por el ensanchamiento del espacio basal de la Mt, con mayor intercambio del Na⁺ natural por ambos cationes metálicos, que con Ca²⁺, el cual permaneció en la intercapa. La

ODMt0,50 presentó cambios similares a los obtenidos por el Cr(III), evidenciando que el ingreso de los metales hidratados en el espaciado interlaminar generan el desplazamiento del surfactante. La disminución del potencial ζ negativo de la Mt y Mt_{300s} (~35 mV) a valores cercanos de ~-20 mV después de la adsorción de ambos metales evidenció la adsorción en la superficie externa. En tanto, la ODMt0,50 mantuvo similar potencial ζ , indicando que, la adsorción de los metales en la superficie externa puede estar apantallada por las moléculas del surfactante presente en esta superficie u ocurrir principalmente en la intercapa. La BMt1% después de la adsorción de los metales tampoco presentó variación significativa del valor de potencial ζ lo cual podría indicar que los sitios en la biomasa involucrados en la adsorción no son los que se presentan a nivel superficial del hongo por lo cual no se compensa la carga eléctrica superficial.

Los resultados obtenidos en esta tesis son prometedores e impulsan al tratamiento de efluentes industriales de Cr(VI), similares a los estudiados, con las OMts y OMts obtenidas con tratamiento térmico previo de la Mt, debido a su selectividad y eficiencia de remoción de Cr(VI) a la luz, con el fin de optimizar la adsorción del Cr(VI) y Cr(III). Además, también incentivan a realizar un mayor estudio de las propiedades de la Mt tratada de forma mecánica (Mt_{300s}) debido a su capacidad de adsorción de los metales catiónicos, comparable a la obtenida con la Mt, y por sus importantes porcentajes de desorción con HNO₃ 0,001M. Así que otros aspectos deberán ser estudiados para su implementación en sistema continuo y en efluentes industriales como la adsorción consecutiva en *batch* y selectividad, entre otras.

ANEXO A

Tabla A 1. Formulación del medio de cultivo P5.

Componente	Cantidad
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.358 g/L
K_2HPO_4	1.28 g/L
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5 g/L
Glucosa	20 g/L
Tiamina	0.1 g/L
Solución madre de micronutrientes 1	1 mL/L
Solución madre de micronutrientes 2	1 mL/L
Agar agar	20 g/L
pH final	5,5

Tabla A 2. Formulación micronutrientes para el medio de cultivo P5.

Solución madre de micronutrientes 1		Solución madre de micronutrientes 2	
Componente	Cantidad	Componente	Cantidad
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,65 g/L	Ácido cítrico	0,60 g/L
IK	0,1 g/L	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,15 g/L
BO_3H_3	0,1 g/L	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,0 g/L
		$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5,0 g/L
		$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15.0 g/L
		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.75 g/L
		pH	1,5

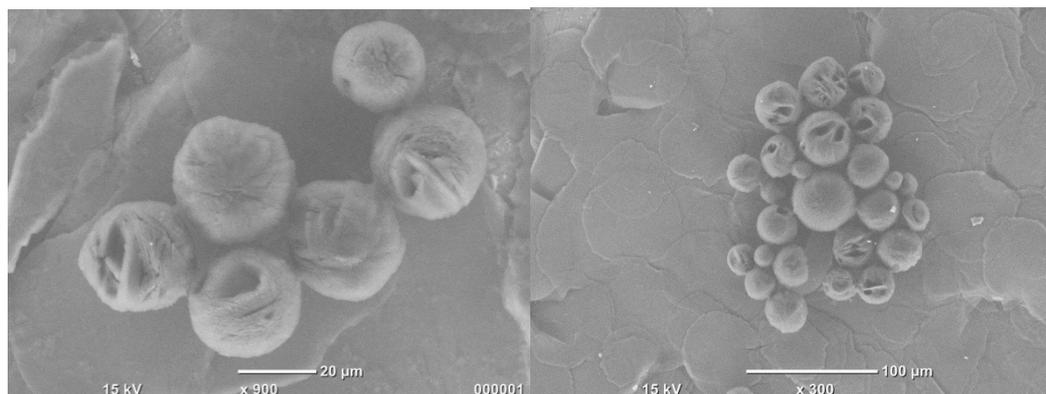


Figura A 1. Imágenes de micelas del ODTMA de diferente tamaño obtenidos a través de un microscopio óptico.

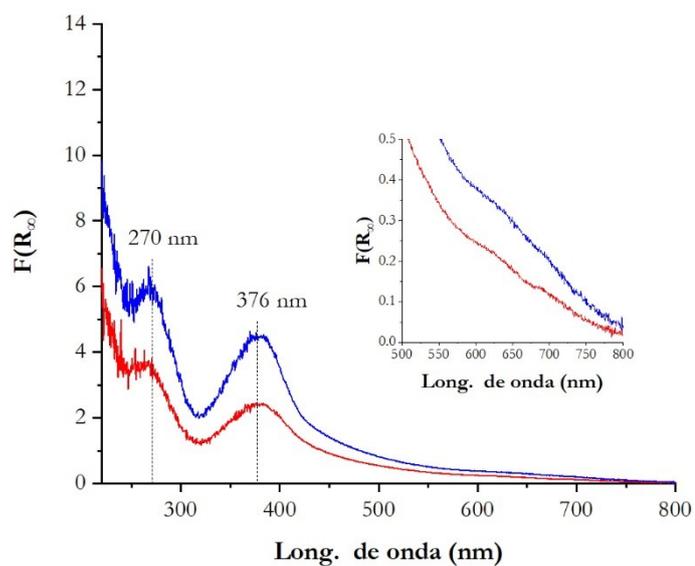


Figura A 2. Espectro de ERD de Cr(VI) de la ODMt1-Cr (—) y ODMt2-Cr (—) en b) condiciones de oscuridad y c) en presencia de luz. Recuadros muestran: I) y II) región de absorción entre 500-800 nm para las mismas muestra.

Tabla A 3. Análisis de varianza para la Q de Ni(II)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Relación (A)	80,6008	1	80,008	70,92	0,0000
pH _i (B)	201,72	1	201,72	177,49	0,0000
AB	33,62	1	33,62	29,58	0,0001
bloques	0,933889	1	0,933889	0,82	0,3812
Error total	14,7747	13	1,13652		
Total (corr.)	331,649	17			
R ² 95,6%					
Error estándar 1,06					

Tabla A 4. Análisis de varianza para la Q de Cu(II)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Relación (A)	129,363	1	129,363	119,19	0,0000
pH _i (B)	58,5208	1	58,5208	53,92	0,0000
AA	11,1111	1	11,1111	10,24	0,0085
AB	9,46125	1	9,46125	8,72	0,0132
BB	16,9469	1	16,9469	15,61	0,0023
Bloques	0,00222222	1	0,00222222	0,00	0,9647
Error total	11,9387	11	1,08534		
Total (corr.)	237,344	17			
R ² 95,0%					
Error estándar 1,04					

Artículos publicados en revistas científicas

Yarza, F., **Fernández Morantes, C.**, Montes, L., Belloti, N., Salduondo, J., Yapar, S., Cravero, F., Sánchez, R. M. T. (2020). “Quantification of the distribution of cetylpyridinium chloride on the external and internal surfaces of montmorillonite: Relevance in antifungal activity assessment”. *Materials Chemistry and Physics*, 253, 123390.

Fernández Morantes, C., Fernández Solarte, M.A., Torres Sánchez, R.M. (2019). “Effect of hexadecyltrimethyl-ammonium loaded montmorillonite on the Cu adsorption: Adsorption surface sites involved”. *Material Science*, 1(1):4.

Fernández Morantes, C., Yarza, F., Montes, L.M., Mercader, R.C., Curutchet, G., Sánchez, R. M. T. (2020). “Sorbent Materials Characterization Based on Mechanical or Thermal Pretreated Montmorillonite Modified by Surfactant Loading for Improved Chromium Retention”. *Water, Air & Soil Pollution*. 231(1), 1-16.

Sosa, G. L., **Fernández Morantes, C.**, Flores, F. M., Sánchez, R. M. T., Zalts, A., & Ramírez, S. A. (2019). “Characterization of diatomaceous earth modified by organic ligands for enhanced zinc adsorption”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4), 103197.

Orta, M.D.M., Flores, F.M., **Fernández Morantes, C.**, Curutchet, G., Torres Sánchez, R.M. (2019). “Interrelations of structure, electric surface charge, and hydrophobicity of organo-mica and -montmorillonite, tailored with quaternary or primary amine cations. Preliminary study of pyrimethanil adsorption” *Materials Chemistry and Physics*, 223, 325-335.

Fernández Solarte, A.M., Villarroel-Rocha, J., **Fernández Morantes, C.**, Curutchet, G., Torres Sánchez, R.M. (2019). “Insight into surface and structural changes of montmorillonite and organomontmorillonites loaded with Ag”. *Comptes Rendus Chimie*, 22(2-3), 142-153.