

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA
NACIONAL**

**FACULTAD REGIONAL CONCEPCIÓN DEL URUGUAY
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

TESIS

**Remoción de metales pesados en medios acuosos
mediante el uso de una arcilla de la provincia de Entre
Ríos**

Autor:

Eggs, Nancy Elisabet

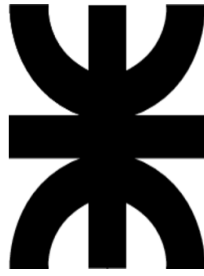
Director:

Dra. García, María del Carmen

Codirector:

Dra. Corne, Valeria

2021



**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA
NACIONAL**

**FACULTAD REGIONAL CONCEPCIÓN DEL URUGUAY
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

TESIS

**Remoción de metales pesados en medios acuosos
mediante el uso de una arcilla de la provincia de Entre
Ríos**

Tesis presentada en cumplimiento a las exigencias de la
Carrera: Maestría en Ingeniería Ambiental, de la Facultad
Regional Concepción del Uruguay

Concepción del Uruguay

Entre Ríos - Argentina

2021

A Gabriel

A nuestros hijos, Agustín, Gabriela, Manuel, Leonel, Nicolás y Magdalena

A mis padres, Abel y Lety

A mis hermanos, Ricardo y Darío

AGRADECIMIENTOS

A mis directoras Dra. María del Carmen García y Dra. Valeria Corne por su enseñanza continua, su apoyo incondicional y su confianza.

A la Dra. Melisa Soledad Romano, por compartir sus conocimientos y colaborar con mi trabajo.

A la Universidad Tecnológica Nacional, que a través de su aporte económico al Grupo de Investigación de la Cáscara de arroz (GICA) de la Facultad Regional Concepción del Uruguay, financió el desarrollo experimental de este trabajo.

A los becarios de investigación del GICA, por su asistencia técnica en las determinaciones químicas.

Al Laboratorio del Departamento de Ingeniería Civil, de la FRCU, por el préstamo de los tamices.

Al personal docente y no docente de la FRCU, por acompañar mi formación.

A los docentes y compañeros de cursada de la Maestría en Ingeniería Ambiental, por brindar sus enseñanzas y experiencias en pos de una formación superior.

INDICE

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	1
ÍNDICE DE TABLAS	3
ÍNDICE DE FIGURAS	4
I- RESUMEN	6
I- ABSTRACT	7
II- INTRODUCCIÓN	9
II.1- Contaminantes en el ambiente	9
II.1.1- Metales tóxicos	11
II.1.1.1- Metales tóxicos: características, comportamiento y presencia en el ambiente.	12
II.2- Legislación sobre metales tóxicos	14
II.3- Tratamientos actuales para la eliminación de metales tóxicos en efluentes industriales	15
II.3.1- Precipitación química	15
II.3.2- Intercambio iónico	16
II.3.3- Extracción con solvente	17
II.3.4- Filtración por membranas	17
II.3.5- Coagulación – Floculación	18
II.3.6- Métodos electroquímicos	18
II.3.7- Tratamientos biológicos	19
II.3.8- Procesos de oxidación avanzada	20
II.3.9- Adsorción	20
II.4- El proceso de sorción	21
II.4.1- Factores que afectan el proceso de adsorción de metales en solución	22
II.4.1.1- Efecto del pH	23
II.4.1.2- Efecto de la concentración inicial de soluto	24
II.4.1.3- Efecto del pretratamiento químico	25
II.4.1.4- Efecto de la masa del adsorbente	25
II.4.1.5- Efecto de la temperatura	25
II.4.1.6- Efecto del tiempo de contacto	25
II.4.2- Equilibrio de adsorción	26
II.4.3- Modelado del equilibrio de adsorción	26
II.4.3.1- Modelo de Langmuir	28

II.4.3.2- Modelo de Freundlich.....	29
II.5- Regeneración de los sólidos adsorbentes (desorción).....	30
II.6- Materiales arcillosos empleados como adsorbentes	31
II.6.1- Arcillas.....	32
II.6.1.1- Estructura de los minerales arcillosos	33
II.6.1.2- Clasificación de los minerales arcillosos.....	35
II.6.1.3- Minerales arcillosos en Entre Ríos.....	36
III- Materiales y Métodos.....	40
III.1- Caracterización de la arcilla usada como adsorbente.....	40
III.1.1- Análisis por difracción de rayos X	40
III.1.2- Espectroscopia infrarroja con derivada de Fourier (FT-IR).....	40
III.2- Protocolos de sorción	41
III.3- Protocolos de desorción.....	42
IV- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
IV.1- Caracterización de la arcilla usada como adsorbente	44
IV.2- Ensayos de sorción	46
IV.2.1- Tiempo de contacto.....	46
IV.2.2- Efecto del pH.....	47
IV.2.3- Efecto de la dosis del adsorbente.....	51
IV.2.4- Efecto de la concentración inicial de adsorbato (M^{2+})	52
IV.3 Isotermas de adsorción	54
IV.4- Ensayos de desorción.....	56
IV.4.1- Desorción del sistema Pb^{2+} - arcilla.....	56
IV.4.2- Desorción de los sistemas Cu^{2+} - arcilla, Zn^{2+} - arcilla y Ni^{2+} - arcilla	57
V- CONCLUSIONES	61
VI- BIBLIOGRAFÍA.....	64

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Al^{3+} : catión aluminio

$\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$: gibsita

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$: aluminosilicatos

b: constante de Langmuir

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: nitrato de calcio

C_d : concentración del ion metálico en la solución desorbida

C_e : concentración de adsorbato en el equilibrio

C_f : concentración luego de los ensayos de sorción

C_i : concentración inicial del metal divalente

-COOH: grupo carboxílico

Cr^{3+} : catión cromo (III)

Cu^{2+} : catión cobre (II)

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: sulfato de cobre (II) pentahidratado

DRX: difracción de rayos X

EDTA: ácido etilendiaminotetraacético

Fe^{2+} : catión hierro (II)

Fe^{3+} : catión hierro (III)

FT-IR: espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier

H_2SO_4 : ácido sulfúrico

HCl: ácido clorhídrico

HNO_3 : ácido nítrico

K: constante de equilibrio

KBr: bromuro de potasio

K_f : constante de isoterma de Freundlich

m: masa del adsorbente empleado

M: soluto en fase líquida

M^{2+} : metal divalente

M: soluto en la fase líquida

Mg^{2+} : catión magnesio

$\text{Mg}_3(\text{OH})_4^{2+}$: brucita

Mn^{2+} : catión manganeso (II)

n: intensidad de adsorción

Na_2CO_3 : carbonato de sodio
 NaHCO_3 : carbonato ácido de sodio
 NaOH : hidróxido de sodio
 $\text{Ni}(\text{OH})_2$: hidróxido de níquel (II)
 Ni^{2+} : catión níquel (II)
 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: cloruro de níquel hexahidratado
 OH^- : radical hidroxilo
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: nitrato de plomo (II)
 $\text{Pb}(\text{OH})^+$: fórmula del complejo de plomo
 $\text{Pb}(\text{OH})_2$: hidróxido de plomo (II)
 Pb^{2+} : catión plomo (II)
 q_e : mg de adsorbato adsorbido por g de adsorbente en el equilibrio
 q_m : capacidad de cobertura de la monocapa
 R^2 : coeficiente de correlación
 S : centros activos libres del sólido
 Si^{4+} : catión Silicio
 SM : especie adsorbida
 $-\text{SO}_3\text{H}$: grupo ácido sulfónico
 SO_4^{2-} : radical sulfato
 $T-O$: empaquetamiento de una capa tetraédrica y una capa octaédrica
 $T-O-T$: dos capas tetraédricas separadas por una capa octaédrica
 V_d : volumen de la solución utilizada en el ensayo de desorción
 $\text{Zn}(\text{OH})^+$: fórmula del complejo de cinc
 $\text{Zn}(\text{OH})_2$: hidróxido de cinc
 Zn^{2+} : catión cinc
 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: sulfato de cinc heptahidratado
 γ_M : coeficiente de actividad del soluto en la fase líquida
 $\gamma_{SM,s}$: coeficiente de actividad de la especie en solución
 γ_s : coeficiente de actividad en la superficie del sólido
 ΔH : cambio de entalpía

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales fuentes de contaminación, usos y efectos nocivos sobre la salud de cobre, níquel, plomo y cinc.

Tabla 2. Niveles guía de agua para fuentes de bebida humana y para protección de vida acuática.

Tabla 3. Valores máximos admitidos para metales pesados en efluentes a colectora cloacal y a curso de agua.

Tabla 4. Bandas de absorción más significativas del espectro IR.

Tabla 5. Parámetros correspondientes a los modelos de Freundlich y Langmuir.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la capa tetraédrica (T) en **A**, y de la capa octaédrica (O) en **B**.

Figura 2. Estructura 1:1 o T-O de una arcilla.

Figura 3. Estructura 2:1 o T-O-T de la arcilla.

Figura 4. Difractograma del material arcilloso utilizado como adsorbente.

Figura 5. Espectro IR del material arcilloso utilizado como adsorbente.

Figura 6. Efecto del tiempo de contacto en la remoción de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} .

Figura 7. Diagrama de distribución de especies del Zn (A), Cu (B), Ni (C) y Pb (D) en función del pH.

Figura 8. Efecto del pH en la remoción de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} .

Figura 9. Efecto de la masa de adsorbente en la remoción de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} .

Figura 10. Efecto de la concentración inicial de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} en el porcentaje de remoción del M^{2+} .

Figura 11. Efecto de la concentración inicial de M^{2+} (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) en la cantidad de M^{2+} adsorbida por unidad de masa (q_e).

Figura 12. Capacidad de adsorción (q_e) de Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} en función de la concentración de equilibrio (C_e) para un rango de concentraciones iniciales entre 10 y 300 ppm. En el inserto se muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Freundlich.

Figura 13. Efecto del pH en la desorción de Pb^{2+} .

Figura 14. Efecto del pH en la desorción de Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} .

RESUMEN

I- RESUMEN

La actividad antropogénica genera algunos contaminantes inorgánicos, capaces de provocar un efecto tóxico sobre los seres vivos. Las vías principales de ingreso de estas sustancias nocivas a los ecosistemas son a través del agua, los alimentos, el suelo y el aire.

En el presente estudio se emplea la expresión “metales tóxicos” para hacer referencia a elementos metálicos, que afectan adversamente al ambiente y los organismos vivos.

Algunas de las tecnologías utilizadas en la separación de metales tóxicos de los efluentes líquidos incluyen procesos tales como precipitación química, intercambio iónico, extracción con solventes, filtración por membrana, coagulación-floculación, métodos electroquímicos y adsorción. Cada una de estas metodologías presenta ventajas y desventajas inherentes a cada proceso, y la selección de una u otra dependerá tanto de factores operacionales como económicos.

Teniendo en cuenta la gran disponibilidad de materiales arcillosos, provenientes de la actividad minera que existe en Entre Ríos, una manera de aprovecharlos podría ser empleándolos como adsorbentes para la remoción de metales tóxicos. Las arcillas son materiales que tienen una amplia aplicación para la descontaminación de efluentes líquidos, debido a sus propiedades de intercambio iónico y de adsorción. En tal sentido, no se han reportado antecedentes sobre la utilización de estas arcillas regionales para la remoción de contaminantes, ni se ha efectuado la caracterización de las mismas con el objeto de evaluar su capacidad como adsorbentes, en base a la composición de las mismas.

En este trabajo se presenta el resultado de estudios de adsorción y desorción de soluciones metálicas divalentes, de cobre, níquel, plomo y cinc, utilizando una arcilla de la provincia de Entre Ríos, en el cual se ha llevado a cabo una optimización de parámetros que afectan el proceso tales como pH, concentración de metal, masa de adsorbente, temperatura y tiempo de contacto.

I- ABSTRACT

The anthropogenic activity generates some inorganic pollutants, which can cause a toxic effect on living beings. In this regard, the major pathways by which toxicants enter into the ecosystems are through water, food, soil and air.

In the present study, the expression “toxic metals” refers to metallic elements that affect the environment and the living organism unfavorably.

Some technologies used to remove toxic metals from liquid effluents include processes such as chemical precipitation, ion exchange, solvent extraction, filtration by membrane, coagulation-flocculation, electrochemical removal and adsorption. Each of these techniques has advantages and disadvantages inherent to each process, and the selection of each one will depend both on the operational factors and the economics.

Considering the availability of clay materials, from the mining activity that exists in Entre Ríos, a way of taking advantage of these wastes could be by employing them as adsorbents for the removal of toxic metals. Clays are materials that show a great use for the decontamination of liquid effluents because of the ionic exchange and adsorption features. In this regard, there are no reports on the capacity of these regional clays to adsorb pollutants, nor has even been a characterization aiming to evaluate their capacity like adsorbents on its composition basis.

The outcome regarding the adsorption and desorption of the divalent metallic solutions of copper, nickel, lead, and zinc are presented in this work. The clay used was from Entre Rios province and some parameters like pH, concentration of metals, adsorption mass, temperature and contact time were optimized.

INTRODUCCIÓN

II- INTRODUCCIÓN

II.1- Contaminantes en el ambiente

El medio ambiente puede ser referido de forma macroscópica como un sector, una región o un todo. En cada uno de estos niveles de estudio hay una interacción entre los factores abióticos y los factores bióticos, representados por una gran variedad de organismos animales y vegetales, con distinto nivel de organización celular.

En el estudio de la Química Ambiental es frecuente realizar una clasificación del medio ambiente en compartimentos o esferas ambientales, que interactúan entre sí experimentando intercambios continuos de materia y energía. La hidrósfera, la atmósfera, la geósfera y la biósfera, representan las esferas tradicionales. En la actualidad se incluye una quinta, la antropósfera, que involucra a todos los seres humanos y las actividades relacionadas con su desarrollo y supervivencia. Esta visión moderna promueve al hombre como parte del medio ambiente, además de incentivar a que las acciones ejecutadas por él, no sólo minimicen el daño hacia el resto de las esferas, sino también puedan ejercer beneficios para todo el planeta (Manahan, 2007).

La capacidad del hombre para intervenir sobre las distintas esferas ambientales se incrementó en forma considerable por el avance científico y tecnológico que se produce a un ritmo vertiginoso. Sin embargo, esto ha sido ambientalmente contraproducente debido a que todo proceso que implique la obtención de una materia prima, su transformación y posterior empleo, genera residuos o desechos de distinta naturaleza, siendo el destino final de estos los suelos o cursos de agua, perturbando así los ecosistemas terrestres o acuáticos respectivamente (Vilchez, 2005).

Existen numerosos tipos de sustancias contaminantes procedentes de fuentes antropogénicas o de fuentes naturales que pueden producir alteraciones en los ecosistemas. En este sentido, la agresividad química de una nueva sustancia (xenobiótico) está condicionada por la cantidad necesaria para que la interacción con el medio supere el umbral de tolerancia del mismo. En términos generales, puede considerarse un contaminante como todo agente físico, químico o

biológico que produce alteraciones en los equilibrios establecidos en y entre los compartimentos ambientales o bien de una combinación de varios agentes en lugares, formas y concentraciones tales que puedan ser perjudiciales para la vida vegetal o animal, o impidan el uso normal de las propiedades y lugares de recreación y goce de los mismos (Manahan, 2007).

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

Los efluentes líquidos que contienen especies metálicas pueden residir en los suelos y luego ser dispersados por el agua, llegando a los acuíferos y corrientes superficiales. Sea cual fuere el camino, pronto son incorporados a las aguas naturales, pasando a acumularse en los sedimentos y cuerpos de agua de la cuenca local o bien llegan finalmente a los océanos.

Las vías principales de ingreso de las sustancias tóxicas a los ecosistemas son a través del agua, los alimentos, el suelo y el aire. Con el fin de caracterizar el comportamiento ecotoxicológico de estas sustancias, es necesario comprender el movimiento de las mismas entre las diferentes esferas ambientales. Asimismo, considerar cómo se metabolizan, degradan, concentran, y se almacenan dentro de estos compartimentos (Manahan, 2007).

Un aspecto crucial en el intercambio de sustancias tóxicas entre los subsistemas del ambiente es la transferencia de tóxicos a los organismos de la biósfera. Las vías de exposición a xenobióticos pueden dividirse en tres categorías generales: vía oral a través de alimentos o agua, la vía inhalatoria y la vía tópica por contacto de piel y mucosas. Los tóxicos persistentes tienden a perdurar y aumentar su concentración en los niveles tróficos superiores, esto puede llevar a la biomagnificación de xenobióticos en los organismos superiores de la cadena alimentaria (Manahan, 2007).

II.1.1- Metales tóxicos

La expresión “metales pesados” se emplea ampliamente en la literatura científica, sin embargo, no existe una definición única y, si bien es empleada en algunos casos mediante un criterio que adopta la densidad o el peso atómico, se presentan discrepancias entre los artículos publicados. Es por esto que, en el presente estudio se empleará la expresión “metales tóxicos” para referirse a elementos metálicos que afectan adversamente al medio ambiente y los organismos vivos (Jaishankar *et al.*, 2014), prescindiendo así de hacer alusión a la densidad o peso atómico de los mismos. Algunos ejemplos de estos elementos son arsénico, cromo, cadmio, cobre, mercurio, níquel, plomo y cinc.

Las fuentes naturales de las cuales provienen los metales tóxicos son el desgaste de cerros y la actividad volcánica. Entre las actividades antropogénicas que constituyen fuentes generadoras de estos elementos se encuentran el procesamiento de metales en refinerías, la quema de carbón en centrales eléctricas, la combustión de petróleo, las aguas residuales de industrias del plástico, textiles, microelectrónica, los procesos nucleares y la producción de fertilizantes, plaguicidas, baterías y aleaciones de metales entre otras (Burakov *et al.*, 2018). La minería se presenta como una de las actividades con mayor contribución a la contaminación por metales tóxicos en el ambiente, debido a las sustancias nocivas que se generan durante el proceso de extracción y separación de los minerales (Järup, 2003).

Una fuente de exposición la constituye la atmósfera, la cual se encuentra contaminada por diversos metales en forma de polvos, humos o aerosoles suspendidos en el aire y que son respirados por las personas. Estas partículas de metales tienen con frecuencia origen industrial, procedentes de combustiones fósiles y por su presencia en los combustibles líquidos.

Existen elementos metálicos en el agua, procedentes de las actividades industriales de la minería y de las aguas residuales no tratadas, los cuales contaminan las aguas subterráneas, los ríos, los arroyos, los lagos y las lagunas (Licisko *et al.*, 1999).

Algunos de estos metales son esenciales para llevar a cabo funciones bioquímicas y fisiológicas en los organismos vivos cuando se encuentran en

concentraciones adecuadas (Raval *et al.*, 2016); por ejemplo el cobre es un elemento esencial en la actividad de enzimas y proteínas así como en los procesos relacionados con la reproducción (Harvey & Mcardle, 2008; Stern, 2010); el cinc es importante en procesos metabólicos como en la síntesis proteica, en la regulación del equilibrio ácido-base y en el desarrollo embrionario de los sistemas nervioso y óseo (Luna *et al.*, 2010). Asimismo, el níquel es un metal esencial en el hombre porque contribuye en la activación de sistemas enzimáticos y participa en importantes reacciones metabólicas (Raval *et al.*, 2016). Sin embargo, se convierten en nocivos cuando superan ciertas concentraciones límites (Koedrith *et al.*, 2013).

Otros metales tales como plomo, arsénico, cadmio y mercurio son perjudiciales incluso a bajas concentraciones (Järup, 2003) ya que no poseen un rol biológico, y la severidad del daño aumenta con la concentración y el tipo de especie química que puede formarse en un determinado medio.

Numerosos investigadores advierten sobre el riesgo que representa la exposición a metales tóxicos, donde atribuyen la persistencia de estos contaminantes en el ambiente a su resistencia a la degradación química o biológica y a su alta movilidad, lo cual explica la bioacumulación en el ambiente alcanzando niveles no deseados e incluso superándolos ampliamente (Abdolali *et al.*, 2014; Paduraru *et al.*, 2015).

II.1.1.1- Metales tóxicos: características, comportamiento y presencia en el ambiente.

En la Tabla 1 se resumen las principales fuentes de contaminación, los usos frecuentes y los efectos nocivos sobre la salud del hombre de los metales estudiados (Uddin, 2017).

Tabla 1. Principales fuentes de contaminación, usos y efectos nocivos de cobre, níquel, plomo y cinc

Metal	Cobre	Níquel	Plomo	Cinc
Fuentes naturales	Polvo disperso por el viento, vegetación en descomposición, incendios forestales y pulverizado marino	Polvo disperso por el viento del suelo y los volcanes, sal de mar, incendios forestales y de vegetación.	Partículas de sal, provenientes del mar y lagos salados; incendios forestales y erupciones volcánicas	Agua superficial sucia y rocas
Fuentes industriales	Operaciones mineras, de galvanizado y fundición.	Galvanizado, producción de metales ferrosos y no ferrosos, operaciones de fundición, centrales térmicas, industrias de baterías níquel-cadmio	Baterías de ácido de plomo, pinturas, residuos electrónicos, operaciones de fundición, carbón base de centrales térmicas, industria de brazaletes, fundición, galvanizado, estiércol de puercos y aves	Fundición, galvanizado, estiércol de puercos y aves
Usos	Cableado eléctrico, estufas, reproductores de CD portátiles, transmisión inalámbrica Aleaciones y monedas de cobre	Fabricantes de baterías y catalizadores, recubrimiento de níquel, acero inoxidable niquelado, catalizadores y pigmentos	Baterías de autos, pigmentos, cristales de vidrio al plomo, protección radiológica, arquitectura	Baterías, recubrimientos, acabados, cultivos y fundición inyectada.
Efectos sobre la salud	Dolor de estómago, irritación de nariz, ojos y boca, cefaleas.	Bronquitis crónica, reduce la función pulmonar, cáncer de pulmón, cáncer intestinal	Cancerígeno, anemia, dolores musculares, abdominales y articulares, problemas renales e hipertensión	Calambres abdominales, irritaciones cutáneas, vómitos, náuseas, trastornos respiratorios y anemia

II.2- Legislación sobre metales tóxicos

En la República Argentina, las actividades de generación, manipulación, transporte, tratamiento y disposición final de residuos peligrosos quedan sujetas a las disposiciones de la Ley N° 24.051 y del Decreto Reglamentario 831/1993.

Los niveles máximos de los distintos contaminantes para agua de consumo humano y para la protección de la vida acuática están establecidos en el Anexo II del mencionado decreto.

En la Tabla 2 se muestran los valores máximos permitidos en la República Argentina para cobre, níquel, plomo y cinc en aguas dulces superficiales y aguas salobres, como fuentes de agua para bebida humana y para protección de la vida acuática.

Tabla 2. Niveles guía de agua para fuentes de bebida humana y para protección de vida acuática (Ley N° 24.051 - Decreto 831/93).

Metal (total)	Nivel guía agua para fuentes de agua de bebida humana (µg/L)	Nivel guía agua para protección de vida acuática (µg/L)
Cobre	1000	2
Níquel	25	25
Plomo	50	1
Cinc	5000	30

Dentro de este contexto, a nivel provincial, la Ley N° 6.260 de Prevención y Control de la Contaminación Ambiental por parte de las industrias radicadas o a radicarse en la Provincia de Entre Ríos, y su Decreto Reglamentario N° 5.837/91, detalla los valores máximos de los distintos parámetros de contaminación, que se admitirán en los efluentes líquidos de establecimientos industriales (Tabla 3).

Tabla 3. Valores máximos admitidos para metales pesados en efluentes a colectora cloacal y a curso de agua (Ley N°24051 – Decreto 831/93).

Metal	Límites permitidos	
	A colectora cloacal (mg/L)	A curso de agua (mg/L)
Cobre	≤ 2	< 1
Níquel	≤ 0,1	≤ 2
Plomo	< 0,5	< 0,5
Cinc	≤5 mg/l	≤2 mg/l

II.3- Tratamientos actuales para la eliminación de metales tóxicos en efluentes industriales

Algunas de las tecnologías utilizadas en la separación de metales de los efluentes líquidos para su posterior reutilización, incluyen procesos tales como precipitación química, intercambio iónico, extracción con solventes, filtración por membranas, coagulación-floculación, métodos electroquímicos y adsorción.

Cada una de estas metodologías presenta ventajas y desventajas inherentes a cada proceso, y la selección de una u otra dependerá tanto de factores operacionales como económicos (Barakat, 2011; Fu & Wang, 2011).

A continuación, se describe de forma breve cada una de las metodologías empleadas.

II.3.1- Precipitación química

La precipitación química ha sido el método más ampliamente utilizado para la remoción de metales pesados de efluentes inorgánicos, dado que es económico y de simple operación (Barakat, 2011; Fu & Wang, 2011).

El principio general de esta técnica se basa en la baja solubilidad de los hidróxidos de metales tóxicos (Naja & Volesky, 2009). En el caso de metales en agua, el agente precipitante agregado reacciona con los iones metálicos para formar sólidos insolubles, los cuales son separados del agua tratada por floculación y sedimentación o filtración.

Dentro de este método, la estrategia más empleada es la precipitación con hidróxidos o sulfuros (Fu & Wang, 2011), ya que los metales tienen la propiedad común, siempre que no se encuentren formando complejos, de precipitar en forma de hidróxidos en una zona de pH característica para cada uno de ellos. Uno de los factores clave en la eficiencia del proceso es el pH del medio, ya que se necesitan condiciones alcalinas del medio de reacción, para alcanzar buenos rendimientos de remoción (Barakat, 2011).

Si bien la precipitación química es uno de los métodos más utilizados para la remoción de metales contaminantes, presenta varias limitaciones relacionadas

al costo y a la operación. Por un lado, resulta ineficiente cuando las concentraciones de los metales contaminantes son bajas. Por otro lado, la necesidad de emplear grandes cantidades de reactivos para disminuir la concentración de los tóxicos a niveles aceptables, y el tratamiento posterior de elevados volúmenes de lodos residuales, revela las limitaciones económico-ambientales de esta técnica (Fu & Wang, 2011; O'Connell *et al.*, 2008).

II.3.2- Intercambio iónico

El intercambio iónico es otro método eficaz para remover metales tóxicos de efluentes industriales. Durante el proceso se produce un intercambio reversible de iones, aniones o cationes, entre una fase sólida, denominada resina, y una fase líquida. De esta manera, los iones presentes en las resinas pueden ser intercambiados por iones indeseados presentes en solución, permitiendo así la remoción de los mismos (Kurniawan *et al.*, 2006; Igwe, 2007).

Entre los materiales más utilizados en los procesos de intercambio iónico, las resinas sintéticas son preferidas dado que son más eficaces para eliminar iones metálicos en solución (Fu & Wang, 2011). Los intercambiadores de cationes más comunes son resinas ácidas con grupos ácidos sulfónicos (-SO₃H) o ácidos carboxílicos (-COOH) donde los protones de estos grupos ácidos actúan como iones intercambiables con los cationes metálicos (Fu & Wang, 2011; Igwe, 2007).

Además de las resinas sintéticas, las zeolitas y silicatos naturales también han sido utilizadas para remover metales pesados en solución, debido al bajo costo de estos materiales y gran abundancia (Fu & Wang, 2011).

Si bien este método cuenta con las ventajas de alta eficiencia de remoción y cinética rápida (Fu & Wang, 2011), presenta como desventajas la necesidad de un pretratamiento de las aguas residuales para eliminar sólidos disueltos que puedan dañar las resinas empleadas, la utilización de químicos para la regeneración de las resinas trae problemas de contaminación secundarios, y finalmente, este método no resulta económico por el elevado costo operativo y de capital (Fu & Wang, 2011; Kurniawan *et al.*, 2006).

II.3.3- Extracción con solvente

En la extracción con disolventes, los iones metálicos son puestos en contacto con determinados reactivos orgánicos conocidos como ligandos o agentes quelantes, para así generar complejos ion-ligando denominados quelatos. Estos complejos formados son solubles en solventes orgánicos, pero no en agua, con lo cual pueden ser extraídos de la fase acuosa. Los disolventes utilizados son cada vez más selectivos, lo que permite separar moléculas específicas de la fase acuosa, mientras que el resto queda retenido. Con esta metodología, los metales pueden ser transferidos a la fase orgánica y así removidos del medio acuoso (Igwe, 2007).

Esta tecnología requiere el empleo de grandes volúmenes de agentes orgánicos extractantes, lo que hace incrementar los costos económicos. Cuando las concentraciones de contaminante se encuentran por debajo de los 5 g/L, este proceso no resulta económicamente viable.

II.3.4- Filtración por membranas

Una membrana es una barrera semipermeable, a través de la cual sólo pueden difundirse determinadas especies químicas. La filtración a través de membranas ha recibido considerable atención para el tratamiento de efluentes inorgánicos, ya que permite remover no solamente sólidos disueltos y compuestos orgánicos, sino también contaminantes inorgánicos tales como metales pesados (Barakat, 2011; Kurniawan *et al.*, 2006).

Mediante esta técnica se logra separar las partículas en función de su tamaño, de la concentración de la solución, pH y presión aplicada. La membrana está formada por un material poroso específico que desempeña un papel importante en la eliminación de metales del agua contaminada (Patil *et al.*, 2016). El material de la membrana puede ser polimérico o cerámico, siendo este último el más utilizado para el tratamiento de aguas residuales industriales, debido a su resistencia a los productos químicos (Mutamim *et al.*, 2012). El principal inconveniente del material cerámico es su debilidad estructural y elevado costo constructivo (Mutamim *et al.*, 2012).

Si bien la tecnología de filtración por membranas permite remover iones metálicos con elevada eficiencia, presenta desventajas tales como altos costos operacionales al emplear elevadas presiones de trabajo, complejidad del proceso, deterioro de las membranas, entre otros; lo cual ha limitado su uso en la remoción de metales pesados (Fu & Wang, 2011; Naja & Volesky, 2009).

Dentro de los procesos de filtración por membrana a presión se encuentran la microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis para el aislamiento de metales tóxicos de las aguas residuales, dependiendo del tamaño de los metales a extraer (Carolin *et al.*, 2017).

II.3.5- Coagulación – Floculación

El proceso de coagulación consiste en la desestabilización de partículas coloidales, causada por la adición de reactivos denominados coagulantes, los cuales, al neutralizar las fuerzas electrostáticas en el coloide, hace que las partículas tiendan a unirse entre sí.

La floculación es la aglomeración posterior de las partículas desestabilizadas en flóculos más grandes. Estas partículas de mayor tamaño tienden a sedimentar y es posible su remoción mediante una etapa de filtración (Fu & Wang, 2011; Kurniawan *et al.*, 2006). Si bien esta estrategia es ampliamente utilizada en la purificación de aguas y efluentes, muchas veces para el tratamiento de efluentes conteniendo metales tóxicos, la coagulación-floculación seguida de una etapa de sedimentación y filtración, no es suficiente para remover completamente los contaminantes metálicos y este método debe combinarse con otras técnicas para elevar su eficiencia. Además, presenta otras desventajas como el alto costo operacional debido al consumo de productos químicos y la generación de un elevado volumen de lodos residuales (Kurniawan *et al.*, 2006).

II.3.6- Métodos electroquímicos

Los métodos electroquímicos consisten básicamente en la deposición de iones metálicos sobre la superficie de un cátodo, lo cual permite la remoción de los iones en solución (Fu & Wang, 2011). Dentro de los métodos electroquímicos

existen distintas técnicas como son la electrodeposición, electrocoagulación, electrodiálisis y electrólisis por membrana (Fu & Wang, 2011; Carolin *et al.*, 2017).

El tratamiento electroquímico tiene gran potencial en el tratamiento de aguas residuales debido a su versatilidad. La eficiencia del reactor electroquímico depende del material del electrodo y de los parámetros de la celda como el transporte de masa, la densidad de corriente, la composición del agua, entre otros. (Almeida *et al.*, 2014).

Este método es adecuado para varios tipos de contaminantes. Con métodos electrolíticos se han superado los problemas para eliminar metales, incluso en concentraciones por debajo de 200 mg/L, lo que brinda a las industrias las herramientas para reducir las concentraciones por debajo de las pautas gubernamentales (Naja & Volesky, 2009). Sin embargo, necesita elevado mantenimiento de las instalaciones y altos consumos de energía eléctrica para la operación. Además, estas tecnologías no son ampliamente difundidas ya que su aplicación se limita debido a la vida útil breve del material del electrodo, bajas tasas de transferencia de masa y aumento de la temperatura durante el proceso (Zhang *et al.*, 2013).

II.3.7- Tratamientos biológicos

Estos tratamientos implican el uso de técnicas biológicas para la eliminación de los contaminantes metálicos, donde los microorganismos desempeñan un papel fundamental durante el proceso. Se utilizan lodos activados, filtros de goteo y estanques de estabilización para tratar las aguas residuales.

El lodo activado es la opción más común, que utiliza microorganismos en el proceso de tratamiento para descomponer el material orgánico con aireación y agitación, y luego permite que los sólidos sedimenten. Las bacterias que contienen "lodos activados" se recirculan continuamente a la cuenca de aireación para aumentar la velocidad de descomposición orgánica. La mayor parte de la investigación sobre la eliminación de metales tóxicos en sistemas biológicos se

ha dirigido hacia el proceso de lodos activados de crecimiento suspendido (Gunatilake, 2015).

Los estanques o lagunas de estabilización son un método biológico económico, pero resulta lento y relativamente ineficiente ya que las bacterias se ven inhibidas con altas concentraciones de contaminantes y tienen gran dificultad para degradar metales.

II.3.8- Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada involucran la generación de radicales hidroxilos (OH^\cdot) en cantidad suficiente para efectuar la purificación del agua. Posteriormente, se ha extendido a los procesos oxidativos con radicales sulfatos ($\text{SO}_4^{2-\cdot}$). A diferencia de los oxidantes comunes, como el cloro y el ozono, que tienen una doble función de descontaminación y desinfección, los procesos de oxidación avanzados se aplican principalmente para la destrucción de contaminantes orgánicos o inorgánicos en aguas residuales (Deng & Zhao, 2015).

Las tecnologías abarcan desde sistemas de luz UV combinados con ozono, peróxido de hidrógeno o catalizadores sólidos (fotocatálisis), hasta ultrasonidos y haces de electrones. Sin embargo, la selección de la tecnología más apropiada puede ser un desafío. Los diferentes métodos se desempeñan mejor en diferentes condiciones (por ejemplo, pH y temperatura). Además, las limitaciones físicas hacen difícil seleccionar el método a utilizar para un agua residual determinada (Feitz, 2005).

II.3.9- Adsorción

El fenómeno de adsorción consiste en un proceso de transferencia de masa, por medio del cual una sustancia es transferida desde una fase líquida a la superficie de un sólido, permaneciendo unida por medio de interacciones físicas y/o químicas (Kurniawan *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2017). La superficie sólida

sobre la cual queda retenida la sustancia se conoce como adsorbente y el material adsorbido se denomina adsorbato.

La adsorción es considerada como un método efectivo y económico para el tratamiento de efluentes que contienen metales tóxicos. Esta estrategia ofrece flexibilidad de diseño y de operación, puede ser aplicada aún a bajas concentraciones de contaminantes y permite obtener aguas residuales tratadas con una elevada pureza. Asimismo, la reversibilidad del proceso permite la regeneración de los materiales utilizados como adsorbentes mediante procesos adecuados de desorción y su posterior reutilización (Fu & Wang, 2011).

El carbón activado ha sido el adsorbente más utilizado para el tratamiento de efluentes líquidos a nivel mundial (De Gisi *et al.*, 2016). A pesar de su uso extensivo, éste es relativamente costoso y, muchas veces, requiere de agentes complejantes para mejorar el rendimiento de remoción (Babel & Kurniawan, 2003; Miretzky & Cirelli, 2010). Debido a ello, en los últimos años se ha extendido el interés en la búsqueda de adsorbentes de bajo costo y fácilmente asequibles para reemplazar al carbón activado (De Gisi *et al.*, 2016).

El costo de un adsorbente es función del grado de procesamiento requerido y de la disponibilidad local. En general, un adsorbente puede ser considerado de bajo costo si requiere escasas modificaciones, es abundante en la naturaleza o es un subproducto o material de desecho de alguna actividad industrial (Hegazi, 2013). En este sentido, numerosos materiales han sido empleados como adsorbentes de bajo costo, entre ellos pueden mencionarse materiales lignocelulósicos, algas, hongos y bacterias, zeolitas, arcillas, entre otros. (Abdolali *et al.*, 2014; Burakov *et al.*, 2018; He & Chen, 2014; Mo *et al.*, 2018; Park *et al.*, 2010; García *et al.*, 2012).

II.4- El proceso de sorción

Como se ha mencionado, la adsorción consiste en la migración de algunas sustancias de la fase gaseosa o líquida hacia la superficie de un sustrato sólido. Este fenómeno es distinto al de absorción, proceso en el cual la sustancia

transferida de una fase a otra, interpenetra o ingresa en la segunda fase. El término general de “sorción”, engloba ambos procesos.

El proceso de adsorción puede ser tanto físico como químico. Mediante el proceso de adsorción física las especies pueden adsorberse en varias capas consecutivas de una forma rápida y reversible, dependiendo básicamente del pH de la disolución y de la naturaleza química de la especie adsorbida (Igwe, 2007).

La adsorción física está causada principalmente por las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas, dándose éstas entre las moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. Este proceso puede ser lento o rápido, según la composición del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura.

La adsorción química o quimiadsorción es debida a fuerzas de naturaleza química, es decir que las sustancias se adhieren mediante enlaces químicos. Fundamentalmente, es un proceso que depende de la temperatura, de la naturaleza química del sólido y de la concentración de la especie.

La eliminación de sustancias mediante los procesos de adsorción sobre sólidos requiere un conocimiento previo de las condiciones más favorables en las que se produce este fenómeno, el cual depende de la naturaleza de la sustancia que se va a recuperar del medio (adsorbato) y de la estructura o de las características del sólido adsorbente.

Si el adsorbato es un metal, el proceso de adsorción depende de las condiciones experimentales como el pH, la concentración de metal y adsorbente, la influencia del pretratamiento químico que se realiza al material adsorbente, la temperatura y el tiempo de contacto.

II.4.1- Factores que afectan el proceso de adsorción de metales en solución

Para evaluar la posibilidad que un material tiene para ser utilizado como adsorbente, es necesario conocer cuáles son las condiciones óptimas para lograr la máxima recuperación del metal, por lo tanto, es necesario determinar los principales parámetros que afectan al sistema adsorbato-adsorbente. Los más habituales en este tipo de estudio se discuten a continuación.

II.4.1.1- Efecto del pH

Este parámetro es uno de los factores más importantes que afectan la adsorción. Los metales en solución acuosa se encuentran en forma de especies químicas diferentes en función del pH de la disolución. Este hecho es indicativo de la fuerte dependencia que existirá entre el pH de la disolución y la posibilidad de recuperación del metal.

Se pueden describir tres formas en las que este parámetro influye en la adsorción de metales. A continuación, se detalla cada una de ellas:

- Cambio en el estado de los sitios activos del adsorbente

Generalmente la captación del metal aumenta al aumentar el pH del medio. Cuando los grupos de unión son ácidos, la disponibilidad de sitios libres depende del pH; a un pH bajo los sitios activos están protonados y, por lo tanto, se produce una competencia entre protones y cationes metálicos por el sitio de sorción (Pagnanelli *et al.*, 2003). Con un pH suficientemente bajo, prácticamente todos los sitios se protonan y es posible la desorción completa de los iones metálicos unidos (Aldor *et al.*, 1995), es por esto que el tratamiento con ácido es un método para la elución de metales y regeneración del material adsorbente.

- Daño en la estructura del material adsorbente por pH extremos

Valores extremos de pH, ya sea empleados en la regeneración (desorción) del sólido o durante el proceso de preparación del adsorbente, pueden dañar la estructura del material empleado (Naja *et al.*, 2010).

- Especiación del metal en solución presenta alta dependencia con el pH del medio

Los metales en soluciones acuosas aparecen como cationes hidratados en capas de solvatación cuando el pH es bajo, mientras que sus hidróxidos pueden formarse a un pH más alto, especialmente para cationes de alta carga y tamaño pequeño (Naja *et al.*, 2010). La formación de complejos y precipitados de óxido e hidróxido de metal comúnmente se denomina hidrólisis ya que se produce la descomposición o conversión por agua.

La adsorción depende no solo de la atracción del adsorbato a la superficie sólida sino también de su comportamiento liófilo (Pagenkopf, 1978). De esta manera, al disminuir la solubilidad, la adsorción aumenta. El hecho de que la solubilidad de numerosos complejos metálicos en solución disminuye al aumentar el pH, brindaría una posible explicación adicional de por qué la eficiencia del proceso es superior al aumentar el pH. Es importante destacar que, en el rango de pH en el cual los iones metálicos se hidrolizan, la remoción es especialmente mejorada.

Con un aumento adicional del pH, la solubilidad de los complejos metálicos disminuye lo suficiente dando lugar a la precipitación. Aunque la precipitación puede contribuir a la eliminación general de los metales de la solución y, por lo tanto, sería deseable para las aplicaciones de eliminación de metales, hace que el estudio de la unión sea más complejo. Es por esto, que es recomendable estudiar la adsorción a valores de pH donde no se produzca precipitación.

II.4.1.2- Efecto de la concentración inicial de soluto

Uno de los parámetros más importantes de los estudios de adsorción es el efecto de la concentración inicial del metal, ya que normalmente un aumento de la cantidad de metal en disolución permite incrementar su recuperación. Este aumento está causado por el equilibrio que se establece entre el metal en disolución y el metal adsorbido por el material adsorbente, equilibrio que depende en cada caso de la cantidad de metal inicial de la disolución.

Para conocer la efectividad de un adsorbente es necesario conocer cuál es la cantidad máxima de metal (capacidad máxima) que puede adsorber. Los materiales adsorbentes establecen diferentes equilibrios de recuperación cuando se ponen en contacto con disoluciones de diferente concentración de metal. Estos equilibrios dependen, en todos los casos, de las condiciones experimentales y son diferentes para cada temperatura.

II.4.1.3- Efecto del pretratamiento químico

El pretratamiento químico con ácidos y bases influye de manera directa en la eficiencia del proceso de adsorción.

La modificación química de los materiales es un camino que permite aumentar la eficacia de remoción de un determinado tóxico, al optimizar la configuración de los grupos químicos funcionales presentes en la superficie del mismo.

II.4.1.4- Efecto de la masa del adsorbente

La relación de la cantidad de masa del adsorbente está completamente ligada a su eficacia, a la hora de adsorber un metal. Un aumento en la cantidad del adsorbente empleado para eliminar el contaminante provoca un incremento en la eficacia de la remoción, ya que el adsorbente ofrece más poros, si es un material poroso, o en general, más superficie de contacto.

II.4.1.5- Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre la adsorción depende del calor de reacción (cambio de entalpía: ΔH). Generalmente, cuando la adsorción es de tipo física, el ΔH tiene un valor bajo y negativo, lo que indica que la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Cuando la adsorción es de tipo química, el calor de adsorción es negativo también, pero toma valores mucho mayores.

II.4.1.6- Efecto del tiempo de contacto

La adsorción es un proceso en que intervienen diversas etapas: difusión externa, difusión interna, fijación superficial y transferencia de materia en el sistema. Por lo tanto, para cada sistema metal-adsorbente se establecen diferentes equilibrios y la velocidad de adsorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de estas relaciones. En todos los procesos de adsorción es necesario conocer el tiempo que el sistema tarda en alcanzar el equilibrio, es

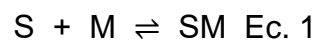
decir, el momento a partir del cual, por más que se mantenga el contacto entre el adsorbente y el metal no se producirá más adsorción.

II.4.2- Equilibrio de adsorción

El proceso de adsorción de metales tóxicos puede estudiarse mediante la realización de experimentos en *batch* o en continuo. La información proporcionada por cada una de estas experiencias es diferente, de manera que las realizadas de forma discontinua están dirigidas a conocer sobre equilibrio de sorción y cinética del proceso, mientras que los experimentos en continuo pretenden evaluar la viabilidad de la aplicación de la tecnología. Además, los estudios en discontinuo permiten determinar la influencia ejercida por diversos parámetros, como el pH, la temperatura, la masa de adsorbente óptima, la concentración inicial adecuada o el tiempo de contacto para el proceso de sorción en un tiempo relativamente corto. Los ensayos consisten en poner en contacto el material adsorbente con la disolución que contiene el metal, en un recipiente con agitación continua. Estas experiencias pueden también ser utilizadas para determinar las capacidades de sorción.

II.4.3- Modelado del equilibrio de adsorción

Se han propuesto numerosos modelos para representar las isotermas de adsorción. La reacción de equilibrio de adsorción puede esquematizarse, de forma general, con la ecuación 1:



Donde S representa los centros activos libres del sólido, M el soluto en la fase líquida y SM la especie adsorbida. La constante de equilibrio K, puede expresarse mediante la ley de acción de masas (ecuación 2):

$$K = \frac{[SM] \cdot v_{SM,s}}{[S] \cdot [M] \cdot v_S \cdot v_M} \quad \text{Ec. 2}$$

Siendo $\gamma_{SM,s}$, γ_M y γ_s los coeficientes de actividad de la especie en disolución y en la superficie del sólido, respectivamente. En los sistemas ideales los coeficientes de actividad son iguales a la unidad; sin embargo, en condiciones reales los coeficientes de actividad pueden ser distintos de la unidad, indicando que tanto la fase líquida como la fase sólida son no ideales. Teniendo en cuenta lo anterior, los modelos de equilibrio pueden clasificarse en dos grupos, modelos ideales y no ideales.

Los modelos ideales engloban los coeficientes de actividad de las especies involucradas en el proceso de adsorción en la constante de equilibrio que, por lo tanto, es una constante aparente. Estos modelos son ampliamente utilizados debido a su simplicidad, especialmente en aquellos casos en los que el mecanismo de enlace no es conocido. Algunos de los modelos ideales más utilizados en adsorción son el modelo de Langmuir y el de Freundlich. Los parámetros de estos modelos suelen ser fuertemente dependientes de las condiciones en las que se realicen los ensayos y, como consecuencia, tienen una capacidad predictiva limitada. Son modelos que se han utilizado tanto para la adsorción en fase líquida como gaseosa, para compuestos orgánicos como para especies iónicas.

Los modelos ideales no incluyen el efecto de factores como el pH, la fuerza iónica o la presencia de otros iones. El más utilizado es el modelo de Langmuir que puede modificarse para incluir los efectos competitivos ocasionados por la presencia de otros iones, dando lugar a modelos llamados de tipo Langmuir multicomponente (Volesky, 2003). Éstos pueden ser utilizados tanto para describir procesos en los que el intercambio iónico sea el mecanismo predominante como procesos en los que coexisten el intercambio iónico y la formación de enlaces covalentes.

Los modelos no ideales se subdividen según se considere la falta de idealidad en la fase líquida o en la fase sólida, o en ambas. Los modelos no ideales más conocidos son los modelos de complejación superficial, que consideran la no idealidad de ambas fases.

A continuación, se realiza una breve descripción de los modelos mencionados anteriormente.

II.4.3.1- Modelo de Langmuir

La ecuación de Langmuir (1918) se desarrolló originariamente a partir de la adsorción de la fase gas-sólido del carbón activo (Ayawei *et al.*, 2017) y se ha usado para cuantificar y comparar la capacidad de adsorción de varios adsorbentes (Abdolali *et al.*, 2015; Herrera-Barros *et al.*, 2020; Nag *et al.*, 2018; Peng *et al.*, 2018; Petrella *et al.*, 2018). Este modelo se basa en las interacciones adsorbente-adsorbato y no tiene en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el adsorbente. Para aplicar la isoterma de adsorción de Langmuir hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis:

- La adsorción del soluto está confinada en una capa monomolecular.
- La energía de adsorción es constante.
- La superficie es homogénea y la afinidad de cada lugar de interacción por las moléculas de soluto es la misma.
- No se tienen en cuenta las interacciones entre las moléculas adsorbidas.
- Las moléculas de soluto adsorbidas están localizadas, no se mueven por la superficie.

Sobre la base de estos supuestos, Langmuir representó la siguiente ecuación (ecuación 3).

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde C_e es la concentración de adsorbato en equilibrio (mg/L), q_e denota la cantidad de metal adsorbido por gramo del adsorbente en el equilibrio (mg/g), q_m representa la capacidad de cobertura de la monocapa (mg/g) y b es la constante de Langmuir (L/mg).

La isoterma de adsorción de Langmuir se ha aplicado en forma lineal representada en la ecuación 4.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Ec. 4}$$

II.4.3.2- Modelo de Freundlich

Generalmente, los valores experimentales de adsorción de cationes inorgánicos no cumplen la condición de que todas las superficies del sorbente tienen la misma afinidad para las diferentes especies químicas del sorbato, por lo que describen una curva en lugar de la recta esperada por la isoterma de Langmuir.

De hecho, los sitios de adsorción no son nunca energéticamente homogéneos y tienen una afinidad variable, pues se hacen menos negativos a medida que aumenta la densidad de adsorción, de modo que los primeros sitios son más favorables. En estos casos se supone que, en el intervalo proporcional de la isoterma, la probabilidad de que un sitio tenga una energía libre de adsorción determinada (afinidad) es una función exponencial, la cual puede ser descrita por la isoterma de Freundlich (1907).

El modelo está representado por la ecuación 5:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde K_f es la constante de isoterma de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$), n representa la intensidad de adsorción, C_e indica la concentración de adsorbato en equilibrio (mg/L), q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido por gramo del adsorbente en el equilibrio (mg/g).

Las constantes de Freundlich son constantes empíricas que dependen de factores ambientales. El valor de $1/n$ se encuentra establecido en un rango comprendido entre 0 y 1 e indica el grado de no linealidad entre la concentración de la solución y la adsorción. Si el valor de $1/n$ es igual a 1, entonces la adsorción es lineal (Rangabhashiyam *et al.*, 2014; Sadeek *et al.*, 2015).

La forma lineal de la isoterma de Freundlich se muestra en la siguiente ecuación:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad \text{Ec. 6}$$

Esta isoterma se puede aplicar cuando se cumplen las hipótesis siguientes:

- No hay asociación o disociación de moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del adsorbente
- No hay quimiadsorción

Es por esto que, la isoterma de Freundlich será válida cuando la adsorción sea sólo un proceso físico, y no se produzca un cambio en la configuración de las moléculas que han sido adsorbidas.

II.5- Regeneración de los sólidos adsorbentes (desorción)

Los estudios de desorción son importantes para el diseño de un proceso de adsorción, ya que pueden permitir el reciclaje tanto del adsorbente como del adsorbato, contribuyendo a minimizar los volúmenes de desechos generados y a reducir los costos del proceso. En este procedimiento pueden estar implicados varios mecanismos (Huang *et al.*, 1998; Kapoor *et al.*, 1999; Gardea-Torresdey *et al.*, 2004) que se describen a continuación:

- Precipitación del metal adsorbido por la formación de compuestos insolubles con el agente desorbente.
- Complejación del metal adsorbido, por reacción con eluyentes que tienen un par de electrones disponibles para compartir con los iones metálicos. Eluyentes tales como NaHCO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y EDTA siguen este tipo de mecanismo.
- Intercambio iónico entre cationes unidos al agente desorbente y el metal adsorbido al sólido. Los desorbentes más comunes que integran esta categoría son HCl , H_2SO_4 , HNO_3 y NaOH .

El agente desorbente debe reunir ciertas condiciones básicas: tener una alta eficiencia de elución; no dañar el sólido adsorbente para que el mismo pueda ser

reutilizado en más de un ciclo de adsorción-desorción; producir una baja contaminación y ser de bajo costo (Davis *et al.*, 2000; Gardea-Torresdey *et al.*, 2004; Chojnacka *et al.*, 2005; Mehta & Gaur, 2005).

Existe una gran lista de agentes desorbentes que pueden ser utilizados pero los ácidos, orgánicos o inorgánicos, tienen la más alta capacidad de desorción (Huang *et al.*, 1998; Davis *et al.*, 2000).

II.6- Materiales arcillosos empleados como adsorbentes

Diversos métodos han sido utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, siendo el proceso de adsorción uno de los que ha adquirido mayor relevancia en las últimas décadas puesto que, como se ha mencionado anteriormente, ha demostrado ser efectivo, económico, versátil y simple (Bhattacharyya & Gupta, 2008; Deng *et al.*, 2014; Dimos *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2013).

Materiales naturales y desechos provenientes de actividades agrícolas e industriales han sido empleados exitosamente como adsorbentes (Lim & Aris, 2014). La elección de uno u otro depende no solamente de su eficacia en la remoción de los contaminantes sino, además, del costo del mismo. En general, un adsorbente puede ser considerado de bajo costo si requiere escasas modificaciones, es abundante en la naturaleza o es un subproducto o desecho de alguna actividad industrial. Dentro de este marco, las arcillas y sus formas modificadas han tenido una vasta aplicación en la remoción de distintos contaminantes, en especial de metales pesados, dada su eficacia como adsorbente, gran disponibilidad y bajo costo (Bhattacharyya & Gupta, 2008; Liu *et al.*, 2016).

Las arcillas, aluminosilicatos hidratados, son definidas como aquellos minerales que forman la fracción coloidal de suelos, rocas, sedimentos y agua. La gran superficie específica, estabilidad química y mecánica, estructura en capas, capacidad de intercambio catiónico elevada, entre otras, convierten a las arcillas en excelentes materiales adsorbentes. En muchos casos, con el objeto de mejorar la capacidad de adsorción, éstas son modificadas empleando

distintas técnicas entre las que se encuentran el intercalado, la pilarización y la activación ácida (Bhattacharyya & Gupta, 2008; Gil, 2012). Dentro de este contexto, es de destacar que en los últimos años se han identificado nuevos horizontes a partir de la química de intercalación o pilarización en arcillas, no sólo en lo referente a la preparación de adsorbentes específicos sino también, en lo relacionado a nano-materiales compuestos y nuevos catalizadores (Bahranowski *et al.*, 2015; Kar *et al.*, 2016; Mao *et al.*, 2014).

II.6.1- Arcillas

Las arcillas forman parte de una gran familia de minerales constituidas por minerales arcillosos acompañados por impurezas tales como cuarzo, feldespato, y/o yeso, entre otros.

El significado del término “mineral arcilloso” depende de la disciplina que se considere, aunque como denominador común se puede clasificar a estos materiales según su tamaño de partícula, cantidad de fracción arcillosa, constitución química y propiedades específicas. De esta manera, es posible definir a la arcilla como un material natural compuesto por partículas de grano fino con propiedades plásticas, que contiene agua en su estructura y posee la propiedad de endurecer al ser secada y/o calcinada (Guggenheim & Martin, 1995).

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

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales, por ello, es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para comprender sus propiedades.

Las principales aplicaciones de las arcillas conocidas hasta el momento se orientan a la industria de los cerámicos, refractarios y arcillas activadas. Sin embargo, por sus propiedades químicas y estructura cristalina demuestran una

gran aplicación para la descontaminación de efluentes debido a sus propiedades de intercambio iónico y de adsorción.

II.6.1.1- Estructura de los minerales arcillosos

Los minerales arcillosos poseen estructura laminar, y es por esta razón que son incluidos dentro de los denominados “filosilicatos”. Estructuralmente las arcillas se encuentran formadas por dos unidades básicas o capas; una de ellas constituida por grupos tetraédricos de Si^{4+} (Fig. 1A); cuyos iones pueden ser reemplazados por Al^{3+} , Fe^{3+} y Fe^{2+} , y otra capa formada por grupos octaédricos, principalmente de Al^{3+} (Fig 1B); con un cierto grado de sustitución isomórfica por iones Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} (Brindley & Brown, 1980). Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando planos de tetraedros y de octaedros.

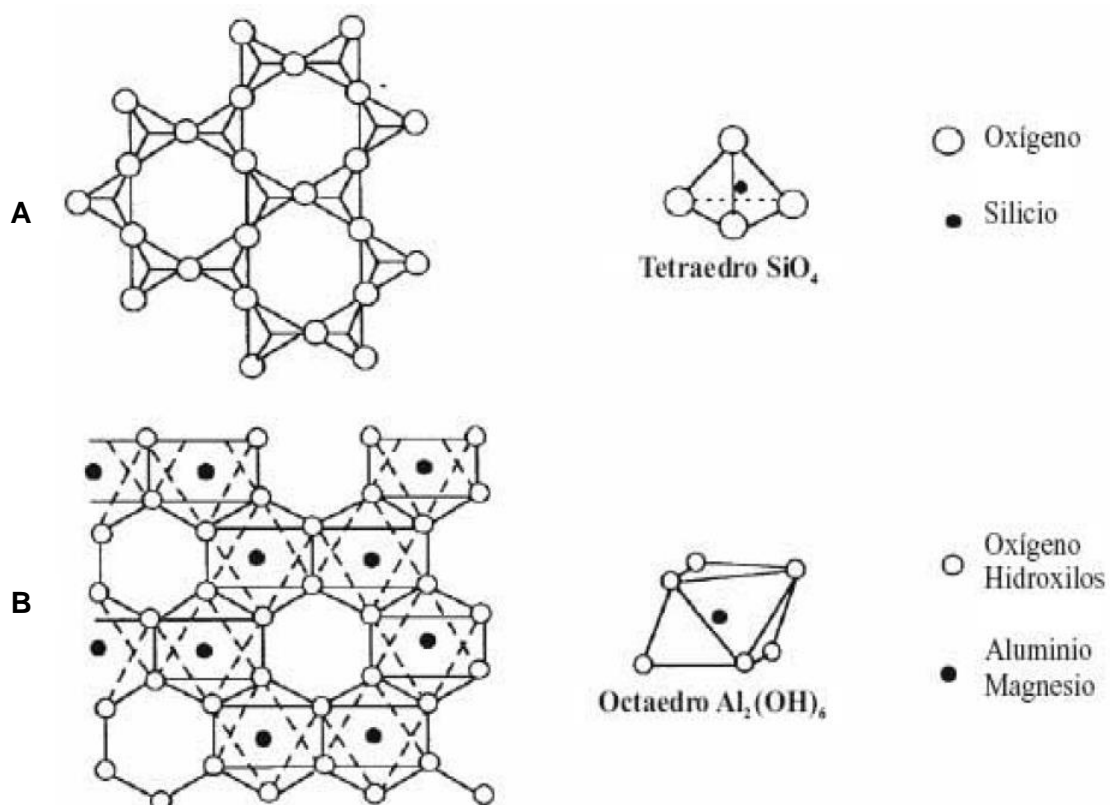


Figura 1. Estructura de la capa tetraédrica (T) en **A**, y de la capa octaédrica (O) en **B**.

La separación entre los iones externos de las láminas tetraédricas y octaédricas es suficiente para que ambas láminas puedan unirse por medio de iones oxígeno u oxhidrilo mutuamente; esto hace posible la formación de estructuras laminares de dos o de tres láminas. Cuando un mineral de arcilla presenta un empaquetamiento de una capa tetraédrica y una capa octaédrica se conoce como Tipo 1:1 o T-O (Figura 2); mientras que, dos capas tetraédricas separadas por una capa octaédrica se la llama Tipo 2:1 o T-O-T, como se muestra en la Figura 3.

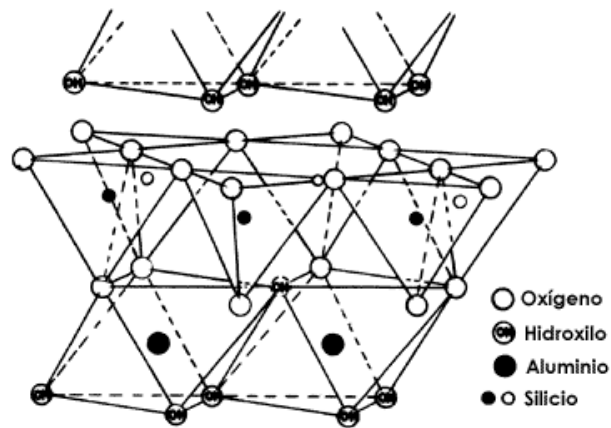


Figura 2. Estructura 1:1 o T-O de una arcilla.

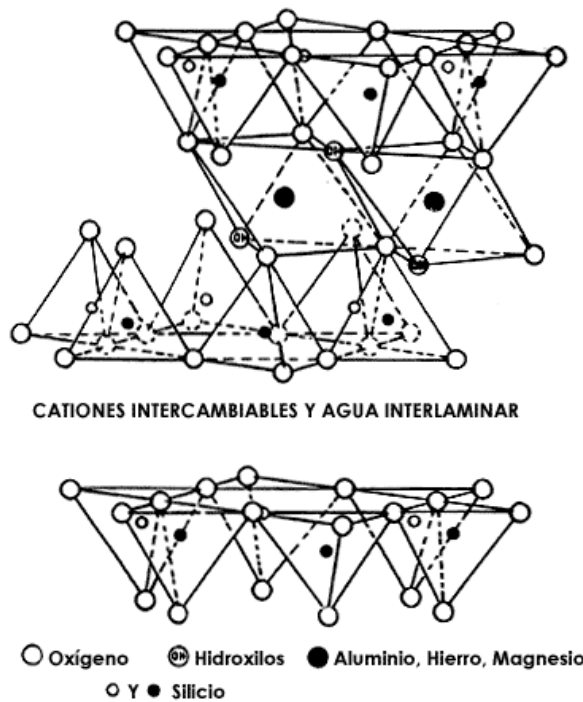


Figura 3. Estructura 2:1 o T-O-T de la arcilla.

La variedad de los minerales de arcilla, depende de la distribución de apilamiento de estas estructuras laminares, así como del tipo de iones que proveen el enlace de las mismas.

II.6.1.2- Clasificación de los minerales arcillosos

La variedad de minerales arcillosos se encuentra relacionada a la disposición de las estructuras detalladas anteriormente y a los cationes presentes entre las láminas, es así que es posible reconocer cuatro grupos de minerales:

- Grupo Caolinita: Se presentan en forma de hojas hexagonales pequeñas distribuidas en dos capas, una de sílice y otra gibsita ($\text{Al}_2(\text{OH})_4^{+2}$) fuertemente enlazadas. Son producto de la meteorización del feldespato ortoclasa proveniente de granitoides/riolitas, y se encuentra frecuentemente en suelos formados por sedimentos. La dickita y haloisita son minerales arcillosos pertenecientes a este grupo, la diferencia entre ellas es que la dickita tiene la misma composición que la caolinita pero diferente orden en sus láminas, y la haloisita poseen láminas en forma tubular enlazadas por moléculas de agua.

- Grupo Illita: Se presenta en forma de hojas y su estructura se encuentra formada por láminas tipo 2:1, una capa tipo gibsita entre dos de sílice con los iones potasio ubicados entre las láminas. Posee un enlace entre láminas más débil que la caolinita, lo que resulta en partículas más pequeñas y delgadas. Son el resultado de la meteorización de las micas, por lo que son similares, aunque éstas poseen menos cantidad de potasio y más agua en su composición.

- Grupo Esmectita: La estructura fundamental está constituida por láminas tipo 2:1, una capa octaédrica, normalmente gibsita o en algunos casos brucita ($\text{Mg}_3(\text{OH})_4^{+2}$); entre dos capas tetraédricas de sílice. Forma enlaces con metales como potasio, generando enlaces débiles entre las láminas. La capacidad que poseen las esmectitas de adsorber moléculas de agua, hacen que su volumen aumente considerablemente. Este mineral arcilloso es el constituyente principal de las bentonitas y otras variedades similares, y son el resultado de la meteorización del feldespato plagioclasa en depósitos de cenizas volcánicas.

- Grupo Vermiculita: La estructura de este mineral de arcilla es muy similar a la estructura de la esmectita, se diferencia de ésta al poseer mayor contenido de magnesio en la estructura.

II.6.1.3- Minerales arcillosos en Entre Ríos

Entre Ríos es una provincia que posee una importante actividad minera, la cual se restringe a la extracción de minerales no metalíferos y rocas de aplicación. Este tipo de actividad genera un impacto desfavorable sobre el ecosistema circundante y, más aún cuando permanecen instalaciones, restos o depósitos producidos por operaciones mineras inactivas o abandonadas sin un plan de cierre de la explotación. Esto convierte a estos yacimientos en lo que se conoce como pasivos ambientales mineros (Kirschbaum *et al.*, 2012) y, un ejemplo de ello lo constituyen los grandes volúmenes de residuos sólidos que permanecen abandonados en estas explotaciones. Asimismo, es importante mencionar que una fracción significativa de estos sólidos está constituida por minerales arcillosos.

Consecuentemente, teniendo en cuenta la gran disponibilidad de materiales arcillosos que existe en la región, una manera de aprovecharlos podría ser empleándolos como adsorbentes para la remoción de metales pesados. En tal sentido, no se han reportado antecedentes sobre la capacidad de adsorción de contaminantes de estas arcillas regionales, ya sea en su forma natural o modificada, ni se ha efectuado una caracterización con el objeto de poder racionalizar la capacidad de adsorción en base a la composición de las mismas.

OBJETIVOS

Como se mencionó anteriormente, la presencia de metales tóxicos en el ambiente constituye una amenaza para la salud humana debido principalmente a la toxicidad intrínseca, bioacumulación, y persistencia en la naturaleza.

Las técnicas de remoción convencionales de metales en solución son, a menudo, costosas o poco efectivas en presencia de bajas concentraciones del contaminante. En contraste, la adsorción es un procedimiento alternativo, competitivo y costo-efectivo.

El uso de residuos regionales arcillosos como materiales adsorbentes presenta una ventaja dual respecto a la reutilización: alta disponibilidad y bajo costo del material.

En base a lo expuesto, el objetivo general de este trabajo se centra en estudiar la potencial aplicación de una arcilla de la provincia de Entre Ríos, como material adsorbente de metales pesados en solución, realizar su caracterización y analizar el mecanismo de sorción involucrado.

El estudio consistió en:

- Llevar a cabo la caracterización de la arcilla mediante la aplicación de diferentes técnicas como difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja.
- Evaluar la capacidad de remoción de metales pesados en solución, mediante el empleo de una arcilla natural, llevando a cabo una optimización de diferentes parámetros que afectan el proceso de sorción tales como pH, temperatura, tiempo de incubación, concentración del metal en solución, masa del adsorbente.
- Analizar el proceso de interacción metal – adsorbente a través de las isotermas de adsorción.
- Racionalizar el mecanismo de adsorción involucrado en el material.
- Contribuir a la búsqueda de soluciones a distintos problemas medioambientales, como son la remediación de aguas contaminadas y el aprovechamiento de recursos considerados pasivos ambientales.

MATERIALES Y MÉTODOS

III- Materiales y Métodos

III.1- Caracterización de la arcilla usada como adsorbente

Como material adsorbente se utilizó arcilla de una cantera de la provincia de Entre Ríos, la cual fue secada y triturada de manera de obtener un tamaño de partícula inferior a 0,15 nm.

La caracterización del mineral fue realizada mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja (FT-IR).

III.1.1- Análisis por difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es considerada una de las técnicas de mayor utilidad en la caracterización de materiales cristalinos, como metales, compuestos intermetálicos, cerámicos, minerales, polímeros, plásticos. Brinda información cualitativa y cuantitativa de los compuestos cristalinos de un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina posee un diagrama de difracción único, siendo posible la identificación de las fases presentes. Además, aporta detalles del estado físico de la muestra, como tamaño de grano, textura e imperfecciones cristalinas (Pecharsky & Zavalij, 2009).

El diagrama de difracción de rayos X del material arcilloso en polvo que se estudia en esta tesis fue obtenido con un equipo SHIMADZU modelo XD-D1 equipado con monocromador, con radiación $\text{Cu-K}\alpha$, operado a 40 mA y 30 kV, con un barrido entre 10 y 80 ° (2θ) y con una velocidad de barrido 2 °/min. La obtención del difractograma se realizó a partir de los datos obtenidos utilizando el software del equipo (DP-D1 system). Además, se analizó la muestra patrón de Si como estándar externo (referencia).

III.1.2- Espectroscopia infrarroja con derivada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas interaccionan con la radiación electromagnética en la región del infrarrojo,

produciendo transiciones vibracionales y rotacionales de los grupos funcionales desde su estado electrónico basal a un estado excitado.

Los espectros de IR fueron registrados por transformada de Fourier en un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo IR Prestige-21. Las muestras sólidas se midieron como dispersiones en pastillas de bromuro de potasio (KBr), obtenidas por compresión de una mezcla finamente pulverizada de aproximadamente 1 mg de muestra y 100 mg de KBr. Se informaron los valores de frecuencia en unidades de cm^{-1} para las bandas más significativas del espectro.

III.2- Protocolos de sorción

El material arcilloso fue empleado para evaluar la capacidad de remoción de cobre, plomo, cinc y níquel en solución.

Los ensayos de sorción fueron realizados en condiciones *batch* (25 mL) variando el pH (2 a 8), la relación sólido/líquido (1-120 g/L), la concentración inicial del metal (10 a 300 ppm) y el tiempo de contacto (10 a 480 minutos). Las correspondientes soluciones de cobre, plomo, níquel y cinc de fueron preparadas a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ respectivamente. Para ajustar el pH del medio se utilizó HCl (0,1 o 1,0 M) o NaOH (0,1 o 1,0 M).

Finalizados los ensayos de sorción, las muestras fueron centrifugadas, filtradas y se procedió a la cuantificación de metal residual en la solución recolectada. La determinación del metal remanente se realizó por espectroscopia de absorción atómica (Buck 210 VCG, USA) utilizando una llama de aire-acetileno a una longitud de onda de 324,7 nm para el cobre, 283,3 nm para el plomo, 213,9 nm para el cinc y 232,0 nm para el níquel. El porcentaje de remoción se calculó según la ecuación 7:

$$\% \text{ remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \% \quad \text{Ec. 7}$$

Donde C_i es la concentración inicial del metal divalente (M^{2+}) y C_f es la concentración de M^{2+} luego de los ensayos de sorción.

Todos los ensayos se realizaron como mínimo por triplicado. Los resultados se expresaron como la media \pm el error estándar de la media.

III.3- Protocolos de desorción

El material arcilloso con el metal divalente retenido fue sometido a enjuagues con agua destilada, secado y triturado para luego ser empleado en los estudios de desorción. Para estos ensayos una masa dada del sólido cargado con el metal (0,25 a 0,50 g) se puso en contacto con 25 mL de agua a distintos pH (1, 2, 3 y 5), el cual fue ajustado empleando HCl 1 M. Las suspensiones resultantes se dejaron agitando el tiempo correspondiente, luego fueron centrifugadas y filtradas. La determinación del metal desorbido en solución se analizó por espectroscopia de absorción atómica de llama a las longitudes de onda informadas previamente para cada metal.

La capacidad de desorción se calculó según la siguiente expresión (Ec. 8):

$$\% \text{ desorción} = \frac{C_d \times V_d}{q_e \times m} \times 100 \% \quad \text{Ec. 8}$$

Donde C_d (mg/L) es la concentración del ion metálico en la solución desorbida, V_d (L) es el volumen de la solución utilizada en el ensayo de desorción, m (g) es la masa del adsorbente empleado y q_e (mg/g) representa la capacidad de adsorción de la arcilla para el ion metálico considerado. En todos los casos, los ensayos fueron realizados como mínimo por triplicado. Los resultados se expresaron como la media \pm el error estándar de la media.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1- Caracterización de la arcilla usada como adsorbente

Las metodologías empleadas en este trabajo para la caracterización del material arcilloso fueron difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja.

De acuerdo al patrón de difracción de rayos X, las fases cristalinas detectadas corresponden a caolinita y cuarzo. En la Figura 4 se muestra el difractograma obtenido para la arcilla regional, en el cual se identificaron los picos correspondientes a las distintas fases.

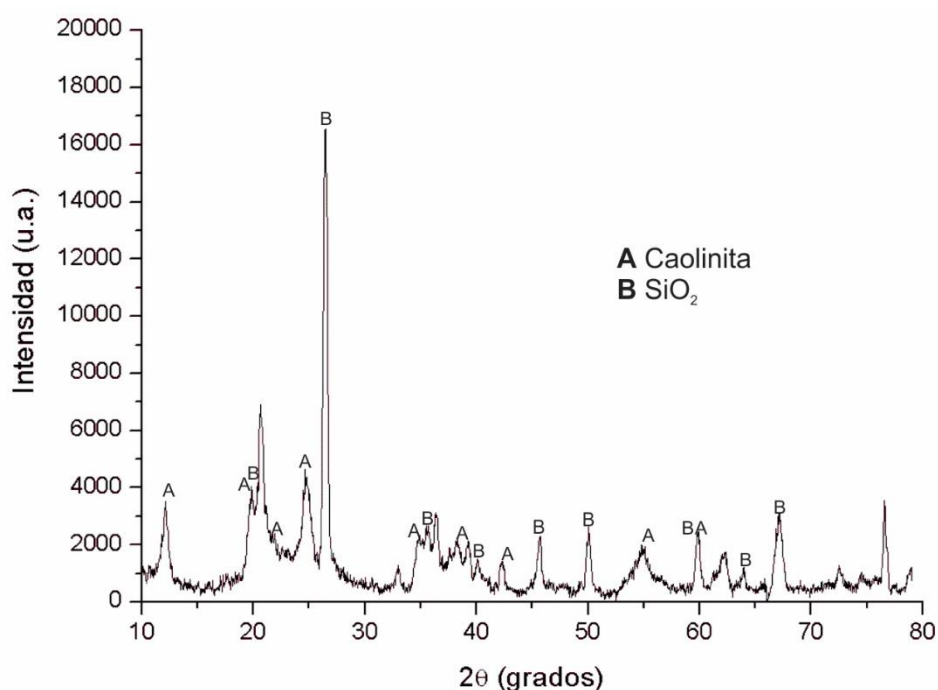


Figura 4. Difractograma del material arcilloso utilizado como adsorbente

En la Figura 5 se muestra el espectro FT-IR del material arcilloso empleado como adsorbente y en la Tabla 4 se resumen las bandas de absorción más significativas del espectro.

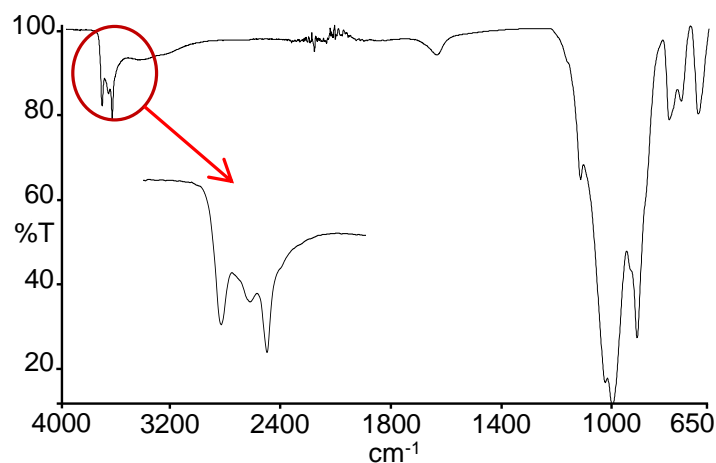


Figura 5. Espectro IR del material arcilloso utilizado como adsorbente

Tabla 4. Bandas de absorción más significativas del espectro IR

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	vibración
3696, 3653, 3622	estiramientos O-H
1115, 1030, 999	estiramientos Si-O
940, 911	flexión O-H

En base al patrón de vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H (3696, 3653, 3622 cm⁻¹) se podría sugerir que el material arcilloso estaría formado mayoritariamente por caolinita (Djomgoue & Njopwouo, 2013; Segura González *et al.*, 2015; Müller *et al.*, 2014). Esta última es fácilmente diferenciada de otros minerales de arcilla mediante espectroscopia IR debido a su patrón en la región espectral de los estiramientos O-H (Müller *et al.*, 2014).

El grupo de minerales de la caolinita está integrado por compuestos que poseen estructuras laminares dioctaédricas con una estequiometría 1:1, compuestas por aluminosilicatos de fórmula general Al₂Si₂O₅(OH)₄. La caolinita, la dickita y la nacrita son politipos de este grupo. La secuencia de apilamiento es característica en el caso de la caolinita mientras que para los restantes politipos se presenta cierta variabilidad (Brindley & Brown, 1980). La haloisita es el polimorfo hidratado de la caolinita que presenta intercalado entre las láminas cantidades variables de moléculas de agua. El análisis cristalográfico de estos politipos del grupo caolín es complejo, pero se puede llegar a la identificación de los mismos a través del desplazamiento interlaminar causado por los enlaces de hidrógeno y, asimismo, por el número de láminas estructurales que se apilan en

la unidad celda (Bartolomé, 1997). Además, la espectroscopia IR es una metodología que permite identificar a estos enlaces de hidrógeno ya que la unión O-H tiene una fuerte absorción en el rango de 3700 cm^{-1} del espectro infrarrojo. Si se forma un enlace de O-H...O la distancia O-H aumenta, por lo tanto, la energía de enlace disminuye y con ella la frecuencia de vibración. Cuanto más baja es la frecuencia del pico OH en el espectro, más fuerte es el enlace de hidrógeno correspondiente, y más pequeña la distancia H...O. Giese (1973) propone que es posible distinguir los diferentes polimorfos del grupo caolinita en función del enlace entre láminas. En este sentido, Bartolomé (1997) sugiere que el enlace entre las láminas de la caolinita se produce por dos grupos OH distintos, que serían los de menor frecuencia, formando enlaces de hidrógeno perpendiculares a la capa tetraédrica vecina.

Por lo expuesto anteriormente y teniendo en cuenta los resultados obtenidos a partir del análisis de difracción de rayos X y de espectroscopia IR, no se puede descartar la presencia de alguno de estos politipos del grupo caolín en el material arcilloso usado como adsorbente.

IV.2- Ensayos de sorción

IV.2.1- Tiempo de contacto

Inicialmente, con el objeto de evaluar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de sorción entre la arcilla y los distintos metales divalentes, se ensayaron tiempos de contacto comprendidos entre 10 y 480 minutos. Para estas experiencias se trabajó con una concentración inicial del metal de 50 ppm, una relación sólido/líquido de 5 g/L y el pH del medio sin modificar ($\text{pH} \approx 5$).

En la Figura 6 se representan los porcentajes de remoción obtenidos en función del tiempo para Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} . Como puede notarse, para los distintos metales estudiados el equilibrio de sorción se alcanzó rápidamente. En general, no se apreciaron cambios significativos en los niveles de remoción en el rango de tiempo evaluado.

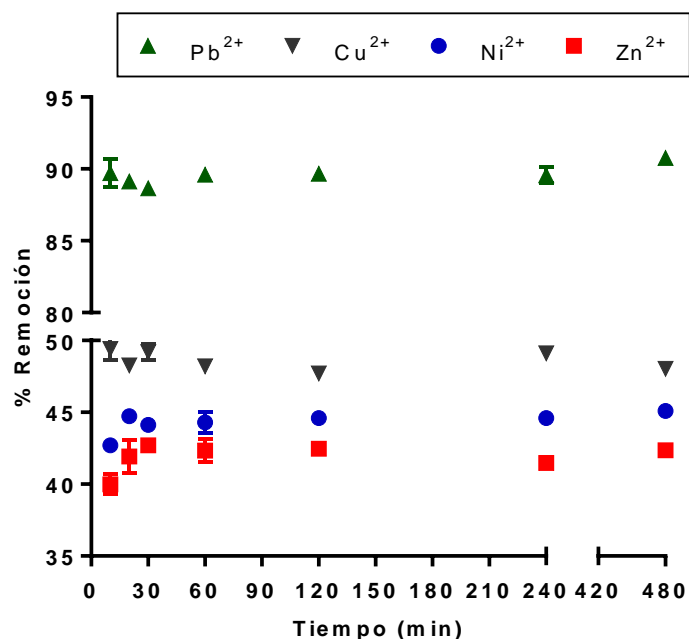


Figura 6. Efecto del tiempo de contacto en la remoción de Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺.

VI.2.2- Efecto del pH

El pH del medio de reacción es un parámetro determinante que controla los procesos de adsorción de metales en diferentes adsorbentes. En general se acepta que la sorción de cationes metálicos (Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Mn, Al, Co) aumenta al incrementar el pH (Oubagaranadin & Murthy, 2009; Naja *et al.*, 2010). Solamente aquellos metales que pueden estar cargados negativamente a través de la formación de complejos, o que tienen tendencia a formar uniones covalentes fuertes, como el As, Au o Hg, podrían mostrar una disminución en la unión al adsorbente al aumentar el pH o no modificarse significativamente (Greene *et al.*, 1987; Holan *et al.*, 1993; Volesky, 1994).

La influencia del pH en el proceso de sorción de los metales puede ser analizado a nivel del adsorbente, del adsorbato y de la interacción adsorbente/adsorbato.

En primer lugar, a nivel del adsorbente, el estado de los sitios activos podría cambiar al modificar la concentración de protones. En este sentido, cuando los sitios de unión son ácidos, la disponibilidad de los mismos depende del pH: a

valores bajos, estos sitios se encuentran protonados y, en consecuencia, existe una fuerte competencia entre los protones y los iones metálicos por la adsorción a los mismos (Uddin, 2017). A pH extremadamente ácidos, la totalidad de los sitios de unión se encuentran protonados y se produce la desorción completa de los iones metálicos adsorbidos.

En segundo lugar, a nivel del adsorbato, el pH del medio determina la especiación del metal. En la Figura 7 se muestran los diagramas de distribución de especies del Zn, Cu, Ni y Pb en función del pH (Powell *et al.*, 2007; 2009; 2011).

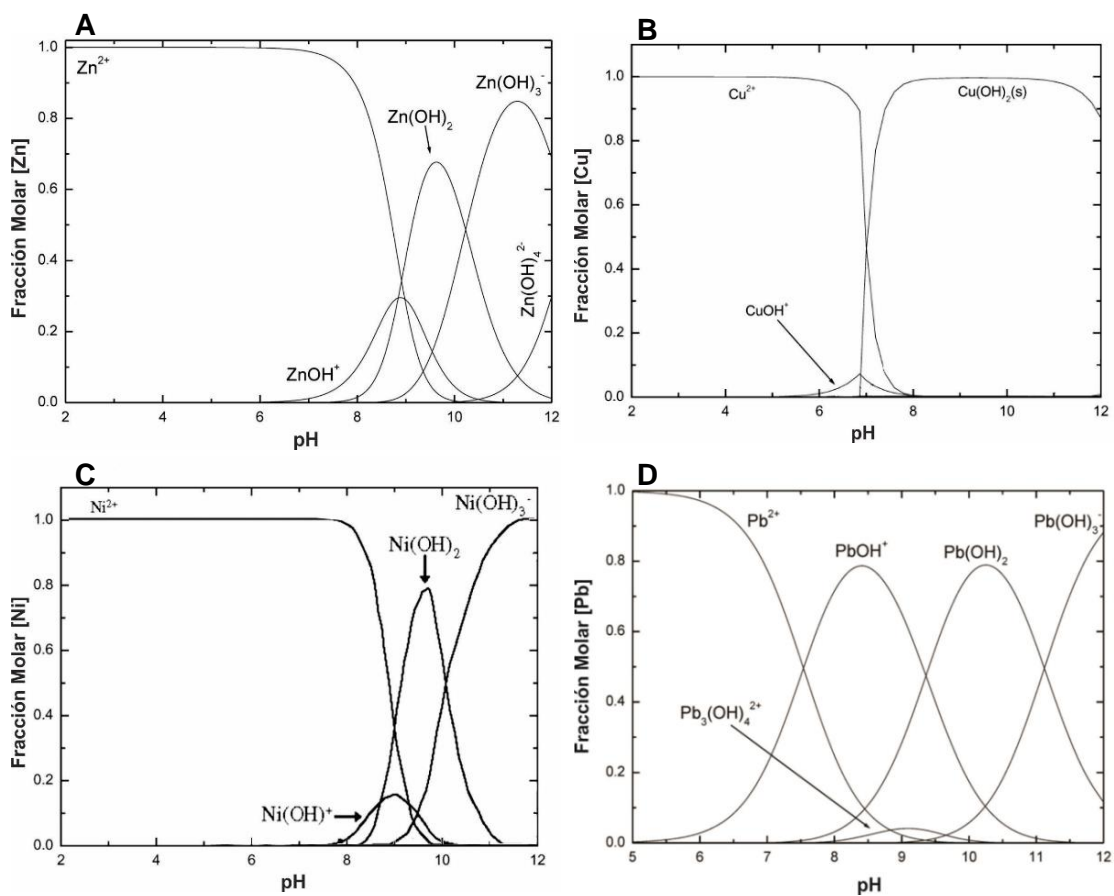


Figura 7. Diagrama de distribución de especies del Zn (A), Cu (B), Ni (C) y Pb (D) en función del pH.

Se observa que el Zn^{2+} se mantiene como especie predominante hasta pH 7, superado ese rango aparece como $Zn(OH)^+$ y cuando el valor de pH es mayor a 8 se produce la precipitación como $Zn(OH)_2$ (Fig. 7A). Un patrón similar se

observa para el Cu (Fig. 7B). En el caso del Ni, la especie química predominante para valores inferiores y superiores a 8 es Ni^{2+} y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ respectivamente (Fig. 7C). Por último, en la Fig. 7D se muestra la distribución de especies de Pb y se comprueba que la forma Pb^{2+} permanece como especie mayoritaria hasta pH 6, superado este valor surge como especie emergente $\text{Pb}(\text{OH})^+$ y ascendiendo el nivel a 8, el metal precipita como $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

Finalmente, la interacción adsorbente-adsorbato es influenciada por el pH ya que este parámetro afecta el comportamiento hidrofóbico del adsorbato. En este sentido, se ha demostrado que la disminución de la solubilidad de los complejos derivados de numerosos metales favorece la sorción al aumentar el pH, especialmente, en un rango estrecho de este parámetro en el cual el metal es hidrolizado (Naja *et al.*, 2010). Este hecho se atribuye en parte a que las especies hidrolizadas poseen un menor grado de hidratación, que favorece la unión al adsorbente.

Por lo expuesto anteriormente, la adsorción de iones metálicos por minerales arcillosos es un proceso complejo que implica distintos mecanismos donde el pH es probablemente la variable principal que afecta significativamente el grado de adsorción (Echevarría *et al.*, 2005). Por este motivo se procedió a analizar el efecto del pH del medio en la eficiencia del proceso de sorción, para lo cual se evaluó un rango comprendido entre 1 y 8 teniendo en cuenta la distribución de especies metálicas (Figura 7). Para estos ensayos se trabajó con una relación sólido/líquido de 5 g/L, una concentración inicial del metal de 50 ppm y el tiempo de contacto fue establecido en 2 horas de manera de asegurar el equilibrio.

En la Figura 8 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos en función del pH del medio para los cuatro metales analizados. Para Pb^{2+} y Cu^{2+} se representan los niveles de remoción hasta pH 5, y para Zn^{2+} y Ni^{2+} hasta pH 6 y 7 respectivamente. En cada caso, a pH superiores a estos comenzó a observarse la aparición de precipitado en la solución inicial de metal, probablemente debido a la formación del correspondiente hidróxido (Gupta *et al.*, 2006; Adebawale *et al.*, 2006). Este último fenómeno dificulta la evaluación de la eficiencia del proceso de adsorción a estos pH, ya que la disminución de los

niveles del metal divalente en solución no podría atribuirse solamente a la interacción del metal con la arcilla, sino también a la formación del precipitado.

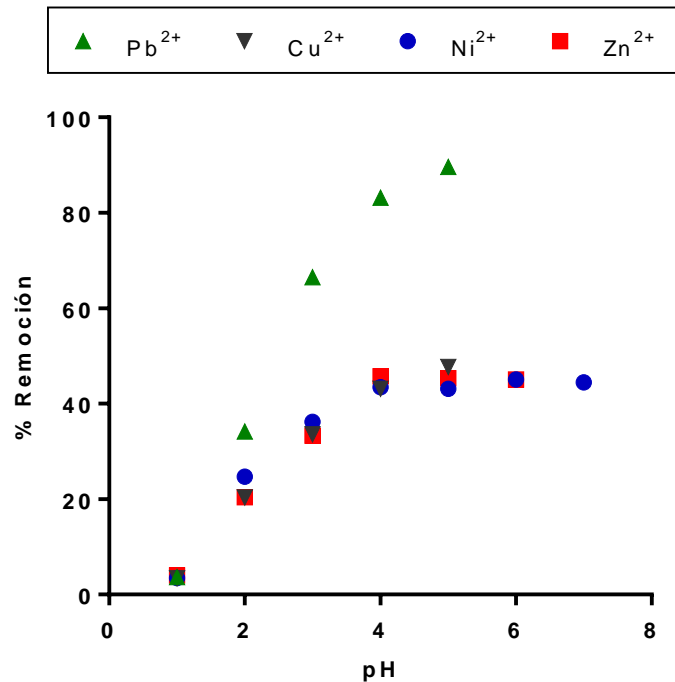


Figura 8. Efecto del pH en la remoción de Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺

Para los distintos metales se registró un incremento en los porcentajes de remoción en la medida que se aumentó el pH del medio. Como se mencionara anteriormente, esto puede justificarse en base a que a pH ácidos la superficie de la arcilla se encuentra protonada y los iones metálicos deben competir con los protones por los sitios de adsorción de la arcilla. En la medida que el pH del medio aumenta, los sitios activos se desprotonan gradualmente y los cationes divalentes pueden unirse a los sitios de unión libres de la arcilla. Este comportamiento es común para la adsorción de cationes metálicos sobre superficies sólidas en medios con diferente acidez-basicidad (Gupta *et al.*, 2006).

En general, los mejores porcentajes de remoción se obtuvieron para pH cercanos a 4-5, alcanzándose valores de $89,6 \pm 0,9$ % para plomo, $47,7 \pm 0,2$ % para cobre, $45,7 \pm 0,4$ % para cinc y $43,5 \pm 0,7$ % para níquel. La mayor capacidad de retención de plomo a estos pH podría deberse, entre otros factores, a que este metal se adsorbería tanto en su forma de Pb²⁺ como a través de la especie monovalente Pb(OH)⁺, mientras que los metales cobre, cinc y níquel

serían adsorbidos solamente en su forma divalente (Ayari *et al.*, 2007; Saha *et al.*, 2001).

IV.2.3- Efecto de la dosis del adsorbente

Otro de los parámetros analizados, en relación al proceso de sorción metal-arcilla, fue la relación adsorbente/solución, la cual fue evaluada en un rango entre 1 y 120 g/L. Para estos ensayos se trabajó a pH 5, con concentración inicial del metal igual a 50 ppm y un tiempo de contacto de 2 horas. En la Figura 9 se representan los niveles de remoción obtenidos en función de las distintas relaciones adsorbente/solución.

Como puede notarse, en la medida que se incrementó la cantidad de adsorbente se lograron mayores remociones de los contaminantes. Este tipo de comportamiento es frecuente cuando se aumenta el número de sitios de adsorción o el área superficial activa del material (Gupta *et al.*, 2006). En el caso del plomo, los porcentajes de remoción más altos se alcanzaron al utilizar relaciones sólido/líquido entre 10 y 20 g/L, mientras que para lograr niveles de adsorción similares para los restantes metales, fue necesario aumentar la masa de arcilla a proporciones entre 80 y 120 g/L. Estos resultados ponen nuevamente de manifiesto la mayor afinidad de la arcilla por el plomo.

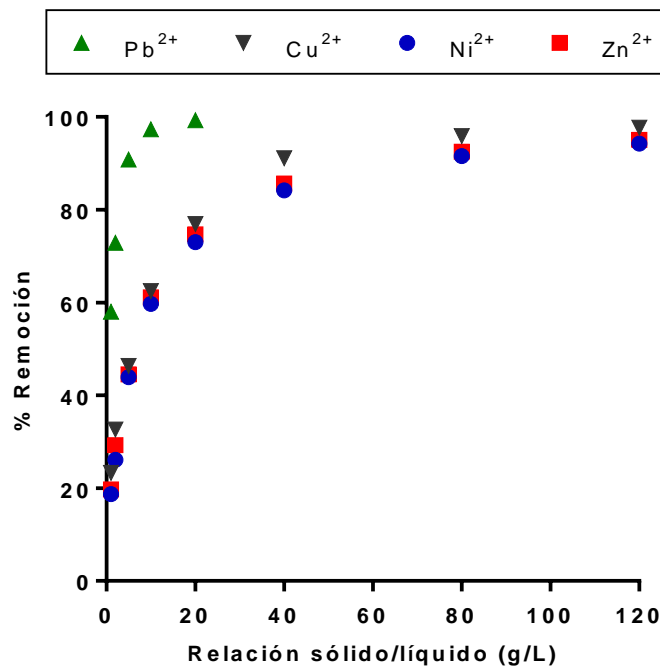


Figura 9. Efecto de la masa de adsorbente en la remoción de Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺.

IV.2.4- Efecto de la concentración inicial de adsorbato (M²⁺)

Por otro lado, también se estudió cómo afecta la concentración inicial de los metales en la capacidad de remoción de los mismos. Para ello, se ensayaron valores de concentraciones de M²⁺ comprendidos entre 10 y 300 ppm. En todas estas experiencias se utilizó una relación sólido/líquido de 5 g/L, el pH del medio próximo a 5 y un tiempo de contacto de 2 horas. En la Figura 10 se presentan, para las distintas concentraciones de M²⁺, los porcentajes de remoción obtenidos. En todos los casos, en la medida que se aumentó la concentración inicial del metal, manteniendo constante la masa del adsorbente, se registró una disminución en la capacidad de remoción. Esto puede ser resultado de una probable saturación del adsorbente. Sin embargo, cuando se realiza el análisis de la cantidad de M²⁺ adsorbida por unidad de masa de material arcilloso (q_e) se observa un incremento de la misma al aumentar la concentración inicial del adsorbato (Figura 11). A concentraciones iniciales bajas de M²⁺, la relación entre el número de sitios de adsorción disponibles y el número de iones es pequeña y, en consecuencia, la adsorción es independiente de la concentración inicial.

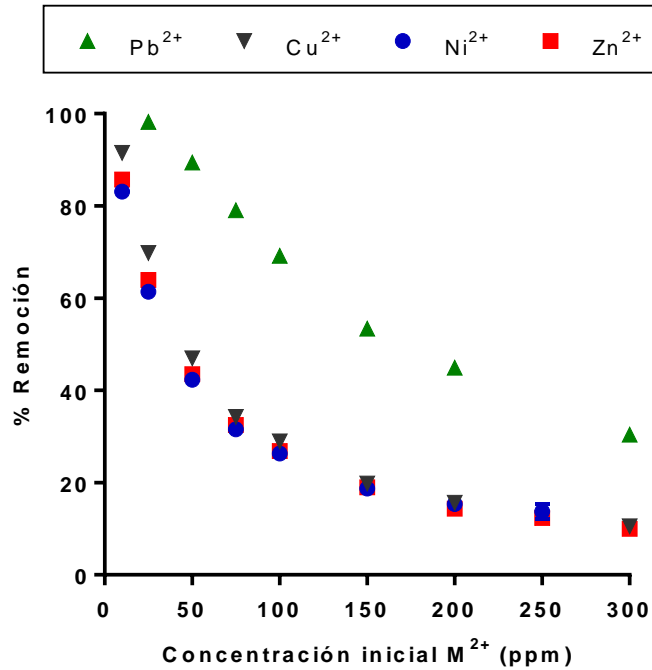


Figura 10. Efecto de la concentración inicial de Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ en el porcentaje de remoción del M²⁺

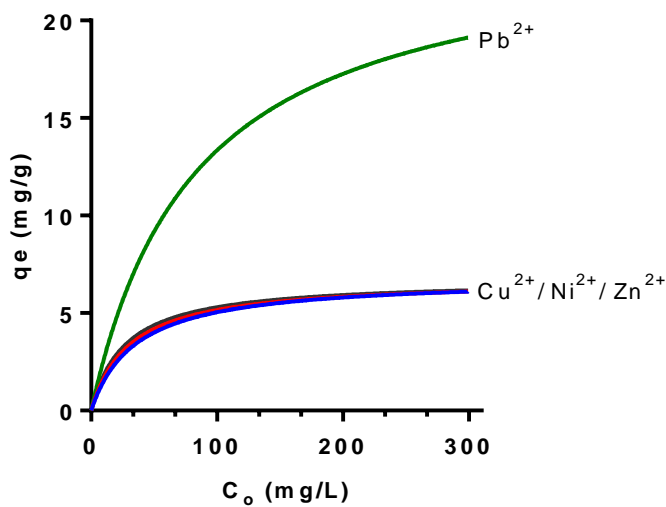


Figura 11. Efecto de la concentración inicial de M²⁺ (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺) en la cantidad de M²⁺ adsorbida por unidad de masa (q_e).

Por el contrario, en aquellos casos donde la concentración inicial es alta, existe una fuerte competencia por los sitios de adsorción resultando en una disminución cuantitativa de la adsorción del metal, pero la cantidad adsorbida por unidad de masa aumenta (q_e) como se observa en la Figura 11.

IV.3 Isotermas de adsorción

Teniendo en cuenta que los equilibrios de adsorción pueden ser descritos mediante modelos teóricos, cuyos parámetros brindan información acerca de las características de la superficie y la afinidad del adsorbente, se procedió a evaluar qué tipo de modelo describe mejor la interacción metal-arcilla. En este contexto, las isotermas de Freundlich y de Langmuir han sido ampliamente utilizadas para racionalizar estos fenómenos (Jiang *et al.*, 2010).

Para evaluar qué modelo describe mejor la adsorción de los metales analizados a la arcilla, se realizó una serie de ensayos en los cuales se trabajó a temperatura constante, con una masa de arcilla de 5 g a pH 5, y se varió la concentración inicial del metal entre 10 y 300 ppm.

En la Figura 12 se representa la cantidad de adsorbato (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+}) por unidad de adsorbente (q_e , mg/g) en función de la concentración de equilibrio de adsorbato en la solución (C_e , mg/L). A partir de estos datos experimentales se efectuaron los ajustes para ambos modelos, y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5. El mejor ajuste a cada modelo propuesto fue evaluado en términos del coeficiente de correlación (R^2).

Tal como puede observarse, para los distintos casos analizados se encontró que los datos experimentales presentaron una mejor correlación con el modelo de Freundlich. Estos resultados estarían indicando que los sitios de unión de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} en la arcilla son heterogéneos y presentan diferentes afinidades hacia los adsorbatos. Los valores de capacidad de adsorción (K_f , mg/g) y de intensidad de adsorción (n) obtenidos en el presente estudio son similares a los obtenidos por otros estudios respecto a la remoción de Pb, Zn, Cu y Ni por la arcilla (Al-Jilil & Alsewailem, 2009; Bhattacharyya & Gupta, 2008).

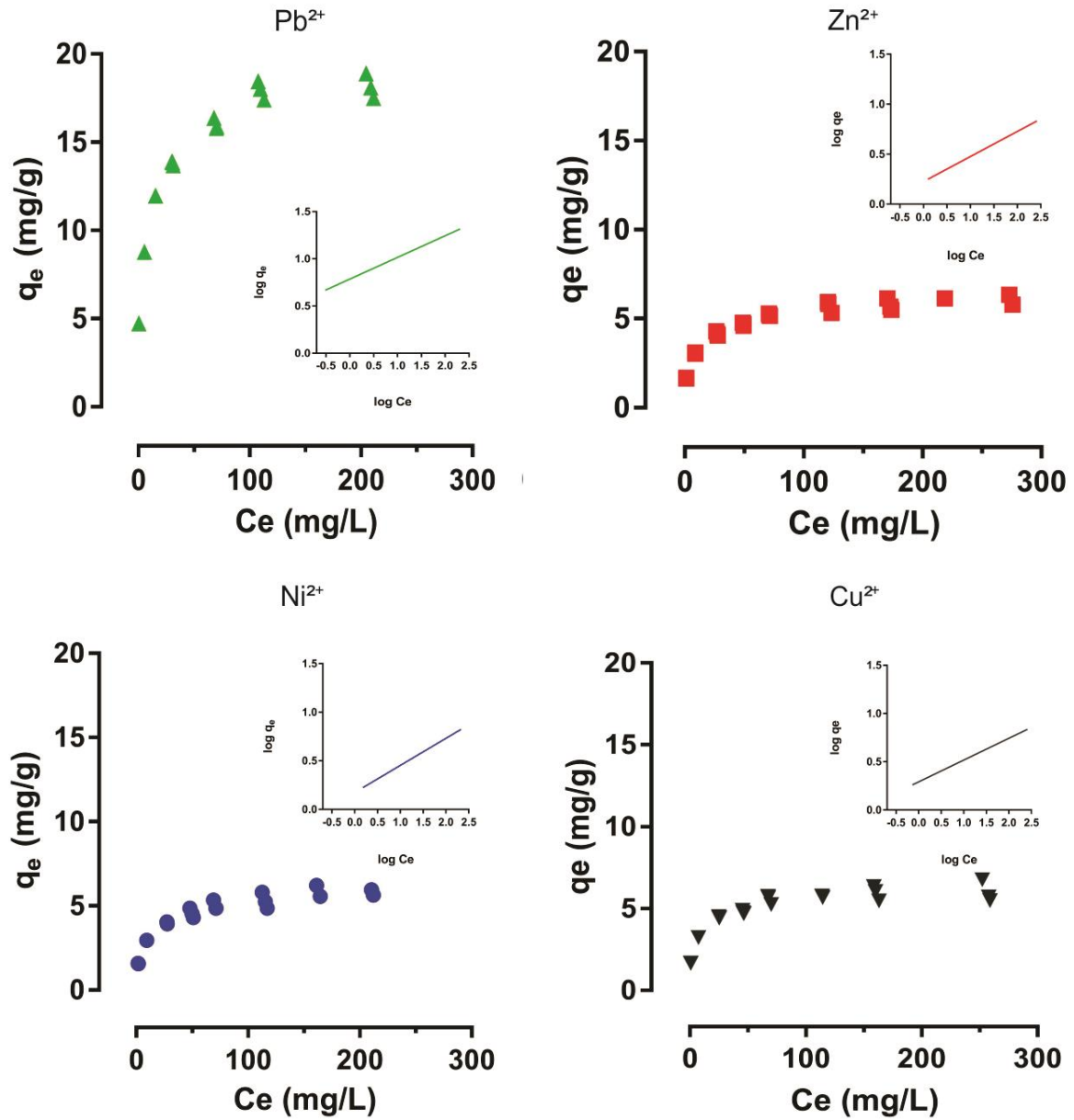


Figura 12. Capacidad de adsorción (q_e) de Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} en función de la concentración de equilibrio (C_e) para un rango de concentraciones iniciales entre 10 y 300 ppm. En el inserto se muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Freundlich.

Tabla 5. Parámetros correspondientes a los modelos de Freundlich y Langmuir

Metal	Modelo de Freundlich			Modelo de Langmuir		
	K_F (mg/g)	n	R^2	q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2
Pb ²⁺	6,01	4,39	0,977	14,33	1,02	0,879
Cu ²⁺	1,96	4,43	0,949	5,19	0,60	0,946
Zn ²⁺	1,69	4,04	0,962	5,12	0,34	0,942
Ni ²⁺	1,52	3,69	0,965	4,96	0,29	0,954

IV.4- Ensayos de desorción

Como se mencionó anteriormente, la adsorción es reconocida actualmente como un método económico y uno de los más efectivos para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados. Este tipo de proceso ofrece además ventajas adicionales como pueden ser su versatilidad y simplicidad en cuanto a diseño y operación y la posibilidad de regeneración y reutilización de los adsorbentes mediante adecuados procesos de desorción (Bhattacharyya & Gupta, 2008).

Considerando que una de las características a evaluar en un material adsorbente es su capacidad de reutilización (Akpomie *et al.*, 2015), en este trabajo se propuso estudiar la regeneración de las arcillas como etapa previa a su posterior empleo en nuevos ciclos de adsorción. Para ello, se realizó un análisis de aquellos parámetros que afectan el comportamiento de desorción de los iones metálicos divalentes Pb²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ y Cu²⁺ retenidos en las arcillas empleadas como adsorbentes.

IV.4.1- Desorción del sistema Pb²⁺- arcilla

Previamente se determinó que la capacidad de retención de iones divalentes en la arcilla de Entre Ríos varió según el orden Pb²⁺ >> Cu²⁺ ≈ Zn²⁺ ≈ Ni²⁺. Teniendo en cuenta la mayor adsorción de plomo en relación a los restantes metales, inicialmente se propuso evaluar el comportamiento de desorción del sistema Pb²⁺-arcilla. Asimismo, dado que el pH del medio es considerado un

factor clave que determina la eficiencia de este tipo de procesos, se planificó analizar cómo afecta este parámetro en la capacidad de desorción de este ion metálico. Para ello, se evaluó un rango de pH comprendido entre 1 y 5.

En la Figura 13 se muestran los niveles de desorción de plomo obtenidos para los distintos pH ensayados. Para todas estas experiencias se empleó arcilla cargada con Pb^{2+} con $q_e = 2,44$ mg/g, una relación sólido/líquido de 10 g/L y un tiempo de contacto de 2 horas. Como puede notarse, los porcentajes de desorción de Pb^{2+} evidenciaron una marcada dependencia con el pH del medio. Si bien, cuando se trabajó con valores de pH próximos a 5 (pH del medio sin modificar) la cantidad de metal desorbido se encontró por debajo del límite de detección del método de cuantificación, en la medida que se disminuyó el pH los niveles de desorción aumentaron significativamente, alcanzándose valores hasta $94,9 \pm 1,0$ % cuando se trabajó a pH 1.

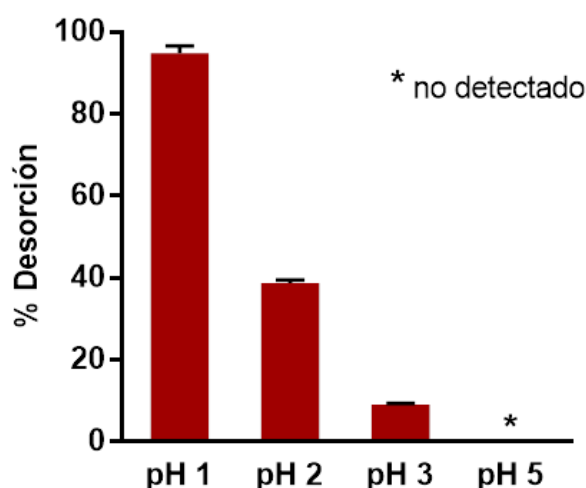


Figura 13. Efecto del pH en la desorción de Pb^{2+}

IV.4.2- Desorción de los sistemas Cu^{2+} - arcilla, Zn^{2+} - arcilla y Ni^{2+} - arcilla

Luego de haber analizado el comportamiento de desorción en el sistema Pb^{2+} -arcilla, se procedió a estudiar este proceso utilizando el adsorbente cargado con los metales divalentes Cu^{2+} , Zn^{2+} y Ni^{2+} . Como se ha mencionado previamente, la afinidad del material arcilloso hacia estos tres cationes fue semejante.

Para los distintos metales se analizó el efecto del pH en la capacidad de desorción, para lo cual se evaluó un rango comprendido entre 1 y 5. Para estos ensayos se utilizó la arcilla cargada con el correspondiente metal divalente ($q_e = 0,39$ mg/g para cinc, $q_e = 0,38$ mg/g para cobre y $q_e = 0,37$ mg/g para níquel), se trabajó con una relación sólido/ líquido de 10 g/L y el tiempo de contacto fue establecido en 2 horas. En la Figura 14 se representan los porcentajes de desorción obtenidos en función pH para los distintos cationes estudiados. Tal como se había observado previamente para el Pb^{2+} , la desorción de los iones divalentes Cu^{2+} , Zn^{2+} y Ni^{2+} sufrió un significativo aumento en la medida que se disminuyó el pH del medio.

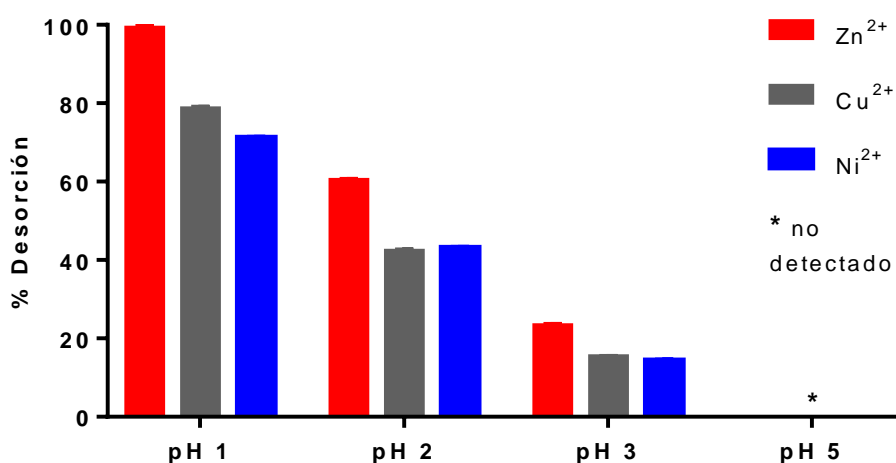


Figura 14. Efecto del pH en la desorción de Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}

En cada caso, los mayores niveles de metal desorbido fueron alcanzados a pH 1, registrándose valores de $99,0 \pm 0,3$ % para cinc, $78,7 \pm 0,3$ % para cobre y $71,2 \pm 0,1$ % para níquel. Por otra parte, si bien la capacidad de adsorción de estos metales en la arcilla resultó ser semejante (Corne *et al.*, 2017), no se presentó el mismo comportamiento en la desorción de estos iones. De esta manera, pudo observarse que para cada pH evaluado la cantidad de cinc desorbida resultó ser superior a los niveles de cobre y níquel recuperados en solución.

Los estudios de desorción para Cu^{2+} , Zn^{2+} y Ni^{2+} a diferentes pH también fueron realizados empleando mayores masas de adsorbente cargado (relación sólido/ líquido = 20 g/L). En tal sentido, es de mencionar que los porcentajes de

metal desorbido se encontraron dentro del mismo orden que los expuestos precedentemente.

Finalmente, los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que la capacidad de desorción de los iones divalentes retenidos en la arcilla varió según el catión metálico considerado y además resultó notoriamente afectada por el pH del medio. Este comportamiento dependiente del pH también ha sido observado al utilizar otros adsorbentes semejantes al empleado en este estudio (Smiciklas *et al.*, 2006; Akpomie *et al.*, 2015).

CONCLUSIONES

V- CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la capacidad de remoción de metales divalentes en solución utilizando como adsorbente una arcilla de la provincia de Entre Ríos. La caracterización del material arcilloso por espectroscopia infrarroja sugiere que el mismo estaría constituido mayoritariamente por caolinita. Los resultados obtenidos en los estudios de sorción pusieron de manifiesto que la capacidad de remoción varió según el orden $Pb^{2+} \gg Cu^{2+} \approx Zn^{2+} \approx Ni^{2+}$. Asimismo, se encontró que el equilibrio de sorción para los sistemas evaluados se alcanza rápidamente y que el pH del medio es un factor clave que regula la eficiencia del proceso. Además, pudo observarse que el aumento en la relación adsorbente/solución mejoró la remoción de los contaminantes, mientras que el incremento en la concentración inicial del metal provocó una disminución en los porcentajes de adsorción. Por otra parte, el ajuste de los datos experimentales con distintos modelos teóricos puso de manifiesto que la isoterma de Freundlich es la que mejor describe el equilibrio de sorción de los metales divalentes Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} y Ni^{2+} sobre estos minerales de arcilla.

Además, en este trabajo se ha estudiado el comportamiento de desorción de los iones divalentes (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Ni^{2+}) retenidos en el material arcilloso. En base a las distintas experiencias efectuadas, se encontró que la desorción en estos sistemas dependió del tipo de metal analizado y del pH del medio, registrándose en todos los casos los mejores resultados cuando se trabajó a pH próximos a 1. Estos estudios constituyen la primera etapa en la optimización de los distintos parámetros involucrados en la desorción de iones divalentes en arcillas y han puesto de manifiesto la potencial regeneración del material, como instancia previa a su posterior reutilización en nuevos ciclos de adsorción.

El aprovechamiento de residuos arcillosos, derivados de la actividad minera, para la remoción de metales pesados en aguas contaminadas contribuiría de manera significativa en diferentes ámbitos. Por un lado, este trabajo brinda potenciales soluciones a problemas medioambientales, como son la remediación de pasivos ambientales y el tratamiento de aguas contaminadas. Por otro lado, los resultados obtenidos en este estudio, respecto a la optimización de los parámetros involucrados en el proceso de sorción de metales divalentes en

arcillas, incentivan a la exploración de modificaciones químicas en el adsorbente con el objeto de mejorar su poder de remoción, no sólo de los contaminantes analizados sino también de metales que se presentan en el ambiente como oxianiones. Finalmente, el análisis de la capacidad de adsorción, en base a las características fisicoquímicas de las arcillas, permitiría generar nuevos aportes al ámbito científico-tecnológico en lo relacionado a las ciencias de los materiales y su aplicación.

BIBLIOGRAFÍA

VI- BIBLIOGRAFÍA

- Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Tung, K. L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology*, 160, 57- 66. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.037
- Abdolali, A., Ngo, H. H., Guo, W., Zhou, J. L., Du, B., Wei, Q., Wang, X. C., & Nguyen, P. D. (2015). Characterization of a multi-metal binding biosorbent: Chemical modification and desorption studies. *Bioresource Technology*, 193, 477-487. doi:10.1016/j.biortech.2015.06.123
- Adebowale K.O., Unuabonah I.E. & Olu-Owolabi B.I. (2006). The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 134, 130-139. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.10.056
- Akpomie K. G., Dawodu F. A. & Adebowale K. O. (2015). Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential. *Alexandria Engineering Journal*, 54(3), 757-767. doi: 10.1016/j.aej.2015.03.025
- Aldor, I., Fourest, E., & Volesky, B. (1995). Desorption of cadmium from algal biosorbent. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73(4), 516-522. doi:10.1002/cjce.5450730412
- Al-Jlil & Alsewailem. (2009). Saudi Arabian Clays for Lead Removal in Wastewater. *Applied Clay Science* 42, 671-674. doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.012
- Almeida, C., Costa, P., Melo, M., Santos, E., & Martínez-Huitle, C. (2014). Application of Electrochemical Technology for Water Treatment of Brazilian Industry Effluents. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 58 (3), 276-286. Recuperado en <http://www.scielo.org.mx/scielo.php>
- Ayari, F., Srasra, E., & Trabelsi-Ayadi, M. (2007). Removal of Lead, Zinc and Nickel Using Sodium Bentonite Activated Clay. *Asian Journal of Chemistry*, 19 (5), 3325-3339. doi:10.30958/ajs.4-1-4

- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 1-11. doi:10.1155/2017/3039817
- Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97 (1-3), 219-243. doi:10.2989/10220110509485863
- Bahranowski, K., Wlodarczyk, W., Wisla-Walsh, E., Gawel, A. & Matusik, J. (2015). [Ti,Zr]-pillared montmorillonite - A new quality with respect to Ti- and Zr-pillared clays. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202 (82):155-164. doi: 10.1016/j.micromeso.2014.09.055
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4 (4), 361-77. doi:10.1016/j.arabjc.2010.07.019
- Bartolomé J. F. (1997). El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 36, 7-20. ISSN 0366-3175
- Bhattacharyya K.G. & Gupta S.S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 140, 114-131. doi: 10.1016/j.cis.2007.12.008
- Brindley, G.W. & Brown, G. (Eds.), (1980). Crystal Structures of Clay minerals and Their X-ray Identification. *Mineralogical Society, London*
- Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., & Gupta, V. K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148 (August 2017), 702-712. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.11.034
- 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

- Chojnacka, K., Chojnacki, A. & Gorecka, H. (2005). Biosorption of Cr³⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and mechanism of the process. *Chemosphere*, 59, 75-84. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.10.005
- Corne V., Centurión E., Romano M. S., Eggs N. E., Azario R. R. & García M. C. (2017). Adsorción de plomo, zinc y níquel en arcillas de la provincia de Entre Ríos: efecto del pH en la capacidad de remoción. *En Ambiente y desarrollo sostenible desde una perspectiva multidisciplinaria*, 2017, 374-379
- Davis, T. A., Volesky, B. & Vieira, R. H. S. F. (2000). Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research*, 34, 4270-4278. doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00177-9
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40. doi:10.1016/j.susmat.2016.06.002
- Deng L., Shi Z., Luo L., Chen S., Yang L., Yang X. & Liu L. (2014). Adsorption of hexavalent chromium onto kaolin clay based adsorbent. *Journal of Central South University of Technology*, 21: 3918-3926. doi.org/10.1007/s11771-014-2379-4
- Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1 (3), 167-176. doi:10.1007/s40726-015-0015-z
- Dimos V., Haralambous K. J. & Malamis S. (2012). A Review on the Recent Studies for Chromium Species Adsorption on Raw and Modified Natural. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42: 1977-2016. doi.org/10.1080/10643389.2011.574102
- Djomgoue P. & Njopwouo, D. (2013). FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 3, 275-282. doi.org/10.4236/jsemat.2013.34037
- Echeverría J. C., Zarranz I., Estella J. & Garrido, J. J. (2005). Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention

- of lead on illite. *Applied clay science*, 30, 103-115. doi:10.1016/j.clay.2005.03.006
- Feitz, A. J. (2005). Advanced oxidation processes and industrial wastewater treatment. *Water*, 32, 59-65
- Freundlich, H. (1907). Ueber Die Adsorption in Loesungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92 (3), 407-418. doi:10.1016/j.jenvman.2010.11.011
- García, M., Eggs, N., Salvareza, S., Azario, R. & Fernández, N. (2012). Adsorción de cromo hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3 (3): 141-151. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323627687014>
- Gardea-Torresdey, J. L., De la Rosa, G. & Peralta-Videa, J. R. (2004). Use of phytofiltration technologies in the removal of heavy metals: a review. *Pure and Applied Chemistry*, 76, 801-813. Disponible en: <http://publications.iupac.org/pac/2004/pdf/7604x0801.pdf>
- Giese R. F. (1973). "Interlayer bonding in kaolinite, dickite and nacrite". *Clays and Clay Minerals* 1973, 21,145-149
- Gil, A. (2012). Materiales porosos basados en arcillas pilareadas: Control de su estructura para aplicaciones medioambientales y energéticas. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 3, 137 – 148. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/277266836>
- Greene B., McPherson R. & Darnall, D.W. (1987). Algal sorbents for selective metal ion recovery, Metals speciation, separation and recovery. *J.W. Patterson and R. Pasino (Editors)*, Lewis, Chelsea, MI, 315-338
- Guggenheim S. & Martin R.T. (1995). Definition of Clay and Clay Mineral: Join Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clays and Clay Minerals*, 43 (2), 255-256. doi:10.1346/CCMN.1995.0430213

- Gunatilake, S. K. (2015). Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 1(1), 12-18. Recuperado de www.jmess.org
- Gupta S.S. & Bhattacharyya K.G. (2006). Adsorption of Ni(II) on clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 295, No. 1, 2006, pp. 21-32. doi:10.1016/j.jcis.2005.07.073
- Harvey, L. J., & Mcardle, H. J. (2008). Biomarkers of copper status: a brief update. *British Journal of Nutrition*, 99, 10–13. doi:10.1017/S0007114508006806
- He, J., & Chen, J. P. (2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource Technology*, 160, 67-78. doi:10.1016/j.biortech.2014.01.068
- Hegazi, H. A. (2013). Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *Housing and Building National Research Center Journal*, 9 (3), 276-282. doi:10.1016/j.hbrcj.2013.08.004
- Herrera-Barros, A., Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortíz, A., González-Delgado, A. D., & Benitez-Monroy, J. (2020). Cd (II) and Ni (II) uptake by novel biosorbent prepared from oil palm residual biomass and Al₂O₃ nanoparticles. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15, 1-7. doi:10.1016/j.scp.2020.100216
- Holan Z.R., Volesky B. & I. Prasetyo (1993). Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnology Bioengineering*, 41, 819-825. doi.org/10.1002/bit.260410808
- Huang, C. P., Westman, D., Quirk, K. & Huang, J. P. (1998). The removal of cadmium(II) from dilute aqueous solutions by fungal adsorbent. *Water Science and Technology*, 20, 369-376
- Igwe, J. (2007). A Review of Potentially Low Cost Sorbents for Heavy Metal Removal and Recovery. *Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology*, 1(2), 60-69. Recuperado de: <http://www.globalsciencebooks.info/Online/GSBOnline.pdf>

- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7 (2), 60-72. doi:10.2478/intox-2014-0009
- Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68, 167-182. doi:10.1093/bmb/ldg032
- 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: 33-39. doi:10.1016/j.desal.2009.11.005
- Kapoor, A., Viraraghavan, T. & Cullimore, D. R. (1999). Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 70, 95-104. doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00192-8
- Kar, P., Nayak, A., Bhoi, Y. P. & Mishra, B. G. (2016). Preparation and catalytic application of sulfonated PVA-Zr-pillared clay nanocomposite materials towards one pot synthesis of hexahydropyrimidines. *Microporous and Mesoporous Materials*, 223: 176-186. doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.006
- Kirschbaum A., Murray J., Arnosio M., Tonda R. & Cacciabue L. (2012) Pasivos ambientales mineros en el noroeste de Argentina: aspectos mineralógicos, geoquímicos y consecuencias ambientales. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 29, 248-264.
- Koedrith, P., Kim, H., Weon, J., Rok, Y., & Seo, Y. (2013). Toxicogenomic approaches for understanding molecular mechanisms of heavy metal mutagenicity and carcinogenicity. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 216(5), 587-598. doi:10.1016/j.ijheh.2013.02.010
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H., & Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118 (1-2), 83-98. doi:10.1016/j.cej.2006.01.015
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403
- Ley Nacional N° 24.051 y Decreto reglamentario N° 831/93 (1993). Residuos Peligrosos. Disponibles en: <https://www.argentina.gob.ar/normativa>

/nacional/ley-24051-450/texto y <https://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/decreto-831-1993-12830/normas-modifican>

Ley Provincial N° 6.260 de Prevención y Control de la Contaminación Ambiental. (1978) y su Decreto reglamentario N°5.837 M.B.S.C y E. – (1991). Disponible en: https://www.entrierios.gov.ar/industria/userfiles/files/Ley_6260.pdf

Licsko, I., Lois, L. & Szebényi, G. (1999). Tailings as a source of environmental pollution. *Water Science and Technology* 39, 333-336. doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00295-4

Lim, A. P. & Aris, A. Z. (2014). A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater. *Reviews in Environmental Science and BioTechnology*, 13 (2), 163-181. doi 10.1007/s11157-013-9330-2

Liu, X., Hicher, P., Muresan, B., Saiyouri, N. & Hicher, P.Y. (2016). Heavy metal retention properties of kaolin and bentonite in a wide range of concentration and different pH conditions. *Applied Clay Science* 119: 365-374. doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.021

Luna, A. S., Costa, A. L., da Costa, A. C., & Henriques, C. A. (2010). Competitive biosorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. *Bioresource Technology*, 101(14), 5104–5111. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.138

Manahan, S.E. (2007). Introducción a la química ambiental. Barcelona, España: Reverté

Mao, H., Liu, X., Yang, J., Li, B., Chen, Q. & Zhong, J. (2014). Fabrication of magnetic silica-pillared clay (SPC) nanocomposites with ordered interlayer mesoporous structure for controlled drug release. *Microporous and Mesoporous Materials*, 184: 169-176. doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.10.020

Mehta, S. K. & Gaur, J. P. (2005). Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25, 113- 152. doi: 10.1080/07388550500248571

- Miretzky, P., & Cirelli, A. F. (2010). Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 1-19. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.060
- Mo, J., Yang, Q., Zhang, N., Zhang, W., Zheng, Y., & Zhang, Z. (2018). A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 227, 395-405. doi:10.1016/j.jenvman.2018.08.069
- Müller C. M., Pejcic B., Esteban L., Delle Piane C., Raven M. & Mizaikoff B. (2014). Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: An Innovative Strategy for Analyzing Mineral Components in Energy Relevant Systems. *Sci. Rep.* 2014, 4, 6764. doi:10.1038/srep06764
- Mutamim, N. S. A., Noor, Z. Z., Hassan, M. A. A., & Olsson, G. (2012). Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: a performance review. *Desalination*, 305, 1-11. doi:10.1016/j.desal.2012.07.033
- Nag, S., Mondal, A., Roy, D. N., Bar, N., & Das, S. K. (2018). Sustainable bioremediation of Cd (II) from aqueous solution using natural waste materials: Kinetics, equilibrium, thermodynamics, toxicity studies and GA-ANN hybrid modelling. *Environmental Technology & Innovation*, 11, 83-104. doi:10.1016/j.eti.2018.04.009
- Naja G., Murphy V. & Volesky B. (2010). Biosorption, metals. *J. Encyclopedia of Industrial Biotechnology 2010*, 1-47
- Naja, G. M., & Volesky, B. (2009). Treatment of metal-bearing effluents: Removal and recovery. En C. J & W. L (Eds.), *Heavy Metals in the Environment* (1 ed, pp. 247- 292). CRCPress. doi:10.1201/9781315117423
- O'Connell, D. W., Birkinshaw, C., & O'Dwyer, T. F. (2008). Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. *Bioresource Technology*, 99 (15), 6709-6724. doi:10.1016/j.biortech.2008.01.036
- Oubagaranadin J.U.K. & Murthy Z.V.P. (2009). Adsorption of Divalent Lead on a Montmorillonite-Illite Type of Clay. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 10627-10636. doi.org/10.1021/ie9005047

- Paduraru, C., Tofan, L., Teodosiu, C., Bunia, I., Tudorachi, N., & Toma, O. (2015). Biosorption of zinc (II) on rapeseed waste: Equilibrium studies and thermogravimetric investigations. *Process Safety and Environmental Protection*, 94 (December), 18-29. doi:10.1016/j.psep.2014.12.003
- Pagenkopf, G. P. (1978). *Introduction to natural water chemistry*. New York: Marcel Dekker
- Pagnanelli, F., Esposito, A., Toro, L., & Veglió, F. (2003). Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuirtype empirical model. *Water Research*, 37 (3), 627-633. doi:10.1016/S0043-1354(02)00358-5
- Park, D., Yun, Y. S., & Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15(1), 86-102. doi:10.1007/s12257-009-0199-4
- Patil, D. S., Chavan, S. M., & Oubagaranadin, J. U. K. (2016). A review of technologies for manganese removal from wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (1), 468-487. doi:10.1016/j.jece.2015.11.028
- Pecharsky, V., & Zavalij, P. (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer
- Peng, S. H., Wang, R., Yang, L. Z., He, L., He, X., & Liu, X. (2018). Biosorption of copper, zinc, cadmium and chromium ions from aqueous solution by natural foxtail millet shell. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 165, 61-69. doi:10.1016/j.ecoenv.2018.08.084
- Petrella, A., Spasiano, D., Acquafredda, P., De Vietro, N., Ranieri, E., Cosma, P., Rizzi, V., Petruzzelli, V., & Petruzzelli, D. (2018). Heavy metals retention (Pb (II), Cd (II), Ni (II)) from single and multimetal solutions by natural biosorbents from the olive oil milling operations. *Process Safety and Environmental Protection*, 114, 79-90. doi:10.1016/j.psep.2017.12.010
- Powell, K.J., Brown, P.L., Byrne, R.H., Gajda, T., Hefter, G., Leuz, A-K, Sjöberg, S. & Wanner, H. (2009). Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: The Pb²⁺, OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ and

- PO₄³⁻ Systems. *Pure Appl. Chem.* 81, 2425-2476. doi.org/10.1351/PAC-REP-09-03-05
- Powell, K.J., Brown, P.L., Byrne, R.H., Gajda, T., Hefter, G., Leuz, A-K, Sjöberg, S. & Wanner, H. (2011). Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 4: The Cd²⁺, OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ and PO₄³⁻ Systems. *Pure Appl. Chem.*, 83, 1163-1214. doi.org/10.1351/PAC-REP-10-08-09
- Powell, K.J., Brown, P.L., Byrne, R.H., Gajda, T., Hefter, G., Sjöberg, S. & Wanner, H. (2007). Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 2: The Cu²⁺, OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ and PO₄³⁻ Systems. *Pure Appl. Chem.* 79, 895-950. doi.org/10.1351/pac200779050895
- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri Nandagopal, M. S., & Selvaraju, N. (2014). Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (1), 398-414. doi:10.1016/j.jece.2014.01.014
- 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. doi:10.1016/j.jenvman.2016.04.045
- Sadeek, S. A., Negm, N. A., Hefni, H. H. H., & Abdel Wahab, M. M. (2015). Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 400-409. doi:10.1016/j.ijbiomac.2015.08.031
- Saha U. K., Taniguchi S. & Sakurai K. (2001) Adsorption Behavior of Cadmium, Zinc, and Lead on Hydroxyaluminum- and Hydroxyaluminosilicate-Montmorillonite Complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 694-703. doi/abs/10.2136/sssaj2001.653694x
- Segura González E.A., Olmos D., González-Gaitano G., Orgaz B. & González-Benito J. (2015). Effect of kaolin nanofiller and processing conditions on the structure, morphology, and biofilm development of polylactic acid. *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 42676. doi.org/10.1002/app.42676

-
- Smiciklas I., Dimovic S., Plecas I. & Mitric M. (2006). Removal of Co²⁺ from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Water Res.*, 40, 2267-2274. doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.031
- Stern, B. R. (2010). Essentiality and Toxicity in Copper Health Risk Assessment: Overview, Update and Regulatory Considerations. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 73, 114-127. doi:10.1080/15287390903337100
- Uddin M. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem. Engineering J.*, 308, 438-462. doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029
- Vilchez, R. (2005). Eliminación de metales pesados en aguas mediante sistemas de lechos sumergidos: estudio microbiológico en las biopelículas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, España
- Volesky, B. (2003). *Sorption and Biosorption*. St. Lambert, Québec: BV Sorbex
- Volesky, B. (1994). Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types. *FEMS Microbiology Reviews* 14, 291-302. doi: 10.1111/j.1574-6976.1994.tb00102.x
- Wang, M. H. S., Wang, L. K., & De Michele, E. (2017). BOD determination, cleaning solution preparation, and waste disposal in laboratories. *En Handbook of Advanced Industrial and Hazardous Wastes Management* (pp. 797-807). doi:10.1201/9781315117423
- Zhang, C., Jiang, Y., Li, Y., Hu, Z., Zhou, L., & Zhou, M. (2013). Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. *Chemical Engineering Journal*, 228, 455-467. doi:10.1016/j.cej.2013.05.033
- Zhao Y., Yang S., Ding D., Chen J., Yang Y., Lei Z., Feng C. & Zhang Z. (2013) *Journal of Colloid and Interface Science*, 395: 198-204. doi: 10.1016/j.jcis.2012.12.054