

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



**ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN
BENTONITA TERMOACTIVADA EN LECHOS AGITADOS**

TRABAJO DE DIPLOMA PRESENTADO POR

Br. María Rosaura González Moreno

Br. Marlon Gustavo Gutiérrez Peña

PARA OPTAR AL TITULO DE

INGENIERO QUÍMICO

TUTOR

Msc. Ing. María Esther Baltodano

Managua, Nicaragua 2014

*“Hay quienes nacimos para escalar montañas, y hay quienes que,
en su afán de ser obstáculos, terminan siendo pisados
como piedras en el camino hacia la cima”*

Alex Burgess

A nuestras familias, en especial a nuestros padres, sin sus esfuerzos y sus consejos no estaríamos en este momento de nuestras vidas.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, sin su magnificencia nada sería posible.

A los ingenieros Arnoldo Hidalgo, Dennis Escorcia, Lidia Gómez, Xochilt Barahona, Onell Morales. Gracias por brindarnos en todo momento su ayuda desinteresada.

A MSc. Ing. Martha Benavente por sus orientaciones, MSc. Ing. Rolando Guevara y Lic. Luis González Baca por sus aportes, MSc. Ing. Lester Espinoza por sus críticas. Sin su apoyo no hubiera sido posible la culminación de este estudio.

A nuestra tutora MSc. María Esther Baltodano, por el tiempo, dedicación y entrega durante estos meses de trabajo. Sus consejos nos guiaron y nos motivaron a seguir adelante pese a las adversidades.

ABSTRACT

In this work, the equilibrium and kinetic adsorption of Cr (VI) onto bentonite thermally activated was studied. The bentonite from Matagalpa was characterized by CIC, FTIR, ICP-OES before and after the thermoacid treatment. The characterization determined that bentonite was classified as an aluminosilicate with some impurities (as chlorites), whose cation exchange were calcium and magnesium also this material was classified as a few inflatable bentonite with a cation exchange capacity of 47.40 meq/100 g soil. Preliminary tests of thermoactivation were performed at 8h - 2N of HCl and 90 °C at different size of particle (0.8925, 2.03 y 2.58 mm) to determinate the optimum particle diameter, being obtained that particle diameter wasn't a significant variable during the thermoacid treatment so it was decided to work with a average diameter of 2.58 mm due to easy material handling with this value. Defined the working diameter, the clay was brought under a thermoacid treatment which was evaluated using a trifactorial design being obtained the following results: 4 N of HCl, 8 h of contact and 90 °C. Subsequently adsorption tests were carried out in batch system at different pH, stirring speed and adsorbent/adsorbate relation, being reached at 200 rpm, pH 1 and 0.08 g adsorbent/mL of solution, a 72.23% of Cr (VI) adsorption at $C_0 = 15$ mg/L, moreover the best result setting was described by Freundlich isotherm at $R^2 = 0.9328$. Also was established that the controlling mechanism of adsorption kinetic was pseudo second order model. Finally it was determined that the thermoacid activation increases the adsorption capacity on bentonite finding that maximum adsorption capacity on this material was 0.11696 mg/g, by FTIR analisis it was found that the metallic ion (dichromate) tends to be detained in bentonite.

Keywords: adsorption, hexavalent chromium, Ca-bentonite, thermoacid treatment, batch system.

RESUMEN

En este trabajo se estudió el equilibrio y la cinética de adsorción de Cr (VI) en bentonita termoactivada. La bentonita proveniente de Matagalpa, se caracterizó a través de CIC, FTIR e ICP-OES antes y después de la termoactivación. La caracterización determinó que la bentonita se clasificaba como un aluminosilicato con algunas impurezas (como cloritas) cuyos principales cationes de intercambio son el calcio y el magnesio, así mismo se clasifica como una bentonita poco hinchable con una CIC 47.40 meq/100 g suelo. Se realizaron pruebas preliminares de termoactivación (8h de contacto, 2N de HCl y 90 °C) a distintos diámetros de partícula (0.8925, 2.03 y 2.58 mm) encontrándose que dicha variable no influía significativamente en el tratamiento termoácido por lo que se decidió trabajar con un diámetro de partícula promedio de 2.58 mm, debido a la manejabilidad del material. Definido el diámetro de trabajo la arcilla se sometió a un tratamiento termoácido el cual fue evaluado mediante un diseño experimental trifactorial obteniéndose como resultado de trabajo los siguientes parámetros: 4 N de HCl, 8 h de contacto y 90 °C. Posteriormente se hicieron pruebas de adsorción en lechos agitados variando velocidad de agitación, pH y relación adsorbente-adsorbato, alcanzándose a 200 rpm, pH 1 y 0.08 g de adsorbente/ mL de solución, un 72.23 % de adsorción de Cr (VI) a una $C_0 = 15$ mg/L, así mismo se determinó que el mejor ajuste de los resultados se describe con la Isoterma de Freundlich con un $R^2 = 0.9328$. También se estableció que el mecanismo controlante en la cinética de adsorción fue el Modelo de Pseudo Segundo Orden. Finalmente se determinó que la activación termoácida aumenta la capacidad de adsorción de la bentonita encontrándose una máxima capacidad de adsorción de 0.11696 mg/g y mediante un análisis de FTIR se determinó que los iones dicromato tienden a fijarse en la arcilla.

Palabras claves: adsorción, cromo hexavalente, bentonita cálcica, tratamiento termoácido, lechos agitados, cinética de adsorción.

INDICE DE CONTENIDO

Dedicatoria	<i>i</i>
Agradecimientos	<i>ii</i>
Abstract	<i>iii</i>
Resumen	<i>iv</i>
Índice de contenido	<i>v</i>
Índice de tablas	<i>viii</i>
Índice de figuras	<i>ix</i>
1. Introducción	1
2. Objetivos	3
2.1. Objetivo General	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. Marco Teórico	4
3.1. Cromo	4
3.1.1. Cr (III) y Cr (VI) en el ambiente, contaminación y comportamiento	6
3.1.2. Toxicidad y esencialidad.....	8
3.1.3. Regulaciones ambientales de Cr (VI) en Nicaragua	9
3.2. Técnicas utilizadas para remover Cr (VI) del agua	9
3.2.1. Reducción de cromo.....	10
3.2.2. Osmosis inversa (OI).....	11
3.2.3. Tratamiento electroquímico	11
3.2.4. Resinas de Intercambio Iónico (IX).....	12
3.2.5. Procesos de adsorción	13
3.2.5.1. Isotermas de adsorción	14
3.2.5.1.1. Isoterma de Langmuir.....	16
3.2.5.1.2. Isoterma de Freundlich	18
3.2.5.2. Cinética del proceso de adsorción	19
3.2.5.2.1. Generalidades sobre cinética	19
3.2.5.2.1.1. Cinética de Pseudo primer orden de Lagergren.....	23

3.2.5.2.1.2. Cinética de Pseudo segundo orden de Ho y Mckay	24
3.3. Sistema de adsorción. Lechos agitados	25
3.4. Materiales adsorbentes	26
3.4.1. Materiales orgánicos	26
3.4.2. Materiales inorgánicos.....	28
3.5. Arcillas.....	29
3.5.1. Clasificación de las arcillas	30
3.5.2. Propiedades fisicoquímicas de las arcillas.....	31
3.5.2.1. Superficie específica.....	32
5.2.2.1. Capacidad de Intercambio Catiónico	33
3.5.3. Algunas técnicas de caracterización de arcillas	35
3.5.3.1. Espectroscopia infrarroja con transferencia de Fourier	35
3.5.3.2. Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente	36
3.5.3.3. Saturación y reemplazo de iones para la determinación de la CIC	37
3.5.4. Estructura de los filosilicatos	37
3.5.4.1. Montmorillonita	39
3.5.4.1.1. Bentonita	39
3.6. Diseño de experimentos.....	41
3.6.1. Diseño factorial.....	42
4. Hipótesis	44
5. Materiales y métodos	45
5.1. Materiales, reactivos y equipos	46
5.1.2. Preparación de materiales y reactivos	49
5.1.2.1. Agua Cruda	49
5.1.2.2. Solución madre de cromo	50
5.1.2.3. Solución de cromo patrón	50
5.1.2.4. Ácido Clorhídrico 0.5N, 2N, 4N	50
5.1.2.5. Solución de 1,5-difenilcarbazida	50
5.1.2.6. Ácido Sulfúrico 1.2 M.....	50
5.2. Técnicas de caracterización bentonita cálcica	51

5.2.1. Humedad.....	51
5.2.2. Capacidad de Intercambio Catiónico	51
5.2.3. Espectroscopia de Emisión Óptica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)	51
5.2.4. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	52
5.3. Determinación de Cr (VI) a través Espectrofotometría UV-Visible. Método Colorimétrico	52
6. Diseño experimental	53
6.1. Activación termoácida	53
6.2. Ensayos de adsorción	55
6.2.1. Lechos agitados	55
6.2.1.1. Estudio preliminar.....	55
6.2.1.2. Cinética de adsorción	56
6.2.1.3. Isotermas de adsorción	57
7. Discusión de resultados	58
7.1. Primera etapa: Caracterización fisicoquímica de la bentonita.....	58
7.2. Segunda etapa: Termoactivación ácida de bentonita cálcica.....	60
7.3. Tercera etapa: Pruebas de remoción de Cr (VI) en aguas crudas artificiales mediante lechos agitados	66
7.3.1. Estudio preliminar.....	66
7.3.2. Isotermas de adsorción	68
7.3.3. Cinética de adsorción	68
7.3.3.1. Modelos cinéticos de adsorción	74
8. Conclusiones.....	76
9. Recomendaciones.....	79
10. Nomenclatura	80
11. Referencias bibliográficas	81
Anexos	

INDICE DE TABLAS

No.	Descripción	Pág.
Tabla 1	Propiedades fisicoquímicas del cromo	4
Tabla 2	Principales reacciones en equilibrio del Cr (VI)	6
Tabla 3	Capacidades de adsorción [mg/g] de materiales pesados por distintos materiales de origen agrícola.	28
Tabla 4	Clasificación de las arcillas	30
Tabla 5	Superficie específica de ciertas arcillas	33
Tabla 6	Capacidad de intercambio catiónico de ciertas arcillas	35
Tabla 7	Modelo estadístico de activación	54
Tabla 8	Composición química de la arcilla natural	59
Tabla 9	Resultado de termoactivación ácida a distintos diámetros de partícula	60
Tabla 10	Análisis de varianza	62
Tabla 11	Composición química de la arcilla activada	65
Tabla 12	Resultados de las constantes, coeficientes de correlación y ecuaciones de los modelos de adsorción utilizados	73
Tabla 13	Parámetros de los modelos cinéticos.	76

INDICE DE FIGURAS

No.	Descripción	Pág.
Figura 1	Diagrama Eh-pH para especies inorgánicas de cromo	7
Figura 2	Isotermas básicas de adsorción; a) Isotherma tipo I, b) Isotherma tipo II	15
Figura 3	Representación gráfica de la isoterma de Freundlich	18
Figura 4	Variación de la concentración de una sustancia con cinética cero, tanto en desaparición como en generación	20
Figura 5	Variación de la concentración de una sustancia con cinética de orden 1, tanto en descomposición como en producción	21
Figura 6	Variación de la concentración de una sustancia con cinética de orden 2, tanto en descomposición como en producción	23
Figura 7	Proyección de capas tetraédricas y octaédricas sobre sus planos	38
Figura 8	Estructura tridimensional de la montmorillonita	39
Figura 9	Estructura de la montmorillonita (a) antes de la activación ácida y (b) después de la activación con HCl 2N y 90°C	41

Figura 10	Equipos utilizados durante el desarrollo de la investigación. a) molino de discos, b) tamizador, c) balanza, d) horno, e) desecador, f) FTIR, g) agitador termo magnético, h) pH metro, i) agitador magnético, j) Jar-tester, k) espectrofotómetro UV-Visible.	49
Figura 11	Espectro infrarrojo de la bentonita cálcica natural	60
Figura 12	Espectro infrarrojo de la bentonita activada	64
Figura 13	Influencia del pH en la adsorción de Cr (VI) en bentonita termoactivada (tiempo= 120 h, masa = 20 g, velocidad de agitación = 140 rpm, volumen = 500 mL).	66
Figura 14	Masa de bentonita activada utilizada en la adsorción de Cr (VI), (tiempo= 120 h, pH = 1, velocidad de agitación = 140 rpm, volumen = 500 mL)	67
Figura 15	Velocidad de agitación utilizada en la adsorción de Cr (VI) en bentonita activada (tiempo= 120 h, pH = 1, masa = 40g, volumen = 500 mL)	68
Figura 16	Isoterma de adsorción de Cr (VI) en bentonita termoactivada	69
Figura 17	Isoterma de Langmuir para la adsorción de Cr (VI) en bentonita termoactivada	70
Figura 18	Variación de la constante de Langmuir en función de la concentración de Cr (VI)	71

Figura 19	Isoterma de Freundlich para la adsorción de Cr (VI) en bentonita termoactivada	72
Figura 20	Cinética de adsorción en bentonita termoactivada a distintas masas (condiciones de trabajo: pH = 1, volumen = 1 500 mL, velocidad de agitación 200 rpm)	75
Figura 21	Modelos cinéticos de (a) Pseudo-primer-orden, (b) Pseudo-segundo-orden.	76
Figura 22	Comparación entre los datos experimentales y resultados del modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de Cr (VI) en bentonita termoactivada.	77
Figura 23	Espectro IR de la bentonita termoactivada saturada con Cr (VI)	78

1. INTRODUCCIÓN

El problema de la disponibilidad de agua en cantidad y calidad es una preocupación mundial. Alrededor de 1.2 millones de personas no tienen acceso al agua potable y aproximadamente 2.4 millones no tienen servicios sanitarios adecuados¹. Por otro lado, se conoce de la existencia de fuentes de agua no aptas para el consumo humano debido a la presencia de ciertos elementos, en concentraciones que rebasan los límites máximos permisibles establecidos.

La contaminación del agua es un problema común en todo el planeta y solo difiere en la naturaleza de los contaminantes. Algunos metales y metaloides como el cadmio, mercurio, plomo, cromo y arsénico se liberan sobre muchas fuentes de agua como subproductos de la producción industrial.

En la actualidad existen evidencias que diversos compuestos de cromo, son contaminantes ambientales presentes en agua, suelos y efluentes de industrias, esto se debe a la amplia utilización de este elemento en diversas actividades, tales como cromado electrolítico, fabricación de explosivos, curtido de pieles, aleación de metales, fabricación de colorantes y pigmentos.

En Nicaragua se han reportado algunas fuentes de agua contaminada con cromo total y los departamentos más afectados son Chontales, Rivas y Granada donde se estima que las microempresas del sector tenero descargan alrededor de 1.14 ton/año de cromo total sobre cuerpos de agua que drenan al lago Cocibolca². En efluentes de otras industrias (galvanoplastia y textiles) se han reportado valores por encima de los establecidos como máximos permisibles según el Decreto 33-95³.

¹Cumbre mundial sobre el desarrollo sostenible, Johannesburgo, Sudáfrica, 2002.

²Estudio de línea base de las ramas que generan mayor contaminación en los sectores priorizados de MIPYME, a la cuenca del lago Cocibolca, 2009.

³Fuente: CIRA, 2004.

En las aguas industriales, el cromo hexavalente (Cr (VI)), el cual se encuentra en solución como CrO_4^{2-} (Cotton & Wilkinson, 1980), puede removerse por reducción, precipitación química, adsorción e intercambio iónico, y actualmente, el proceso más utilizado es la adición de un agente reductor que convierta el Cr (VI) a cromo trivalente (Cr (III)) y posteriormente se precipita con soluciones básicas a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Cervantes *et al.*, 2001).

Los procedimientos que utilizan sustancias que basan su funcionamiento en procesos de intercambio iónico y adsorción presentan alta eficacia en la remoción de contaminantes ya que pueden combinar los procesos específicos de intercambio de iones con los menos específicos de adsorción física.

La remoción de algunos contaminantes como el cromo, se logra con efectividad empleando arcillas como intercambiadores los cuales han sido ampliamente estudiados en el pasado y los esfuerzos modernos se basan en el desarrollo de materiales de este tipo modificándolos mediante diferentes tratamientos⁴, lo que permite incrementar sus capacidades de adsorción y su selectividad, de esta manera se aumenta la eficiencia de los procesos industriales en la remoción de contaminantes, siendo una de sus mayores ventajas el relativo bajo costo, lo que permite que las aplicaciones a nivel industrial sean factibles.

La presente investigación se basó en la adsorción de Cr (VI) en bentonita termoactivada, para ello se trabajó en cuatro etapas, las cuales se basaron en la caracterización de la arcilla por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y medición de la capacidad de intercambio catiónico (CIC); posteriormente se hicieron pruebas de termoactivación, luego se realizaron pruebas de adsorción en lechos agitados y finalmente se analizó la fijación del ión metálico en la arcilla a través del análisis de los diagramas de la FTIR.

⁴Estudios de SunKou y H. Fayad San Diego (1992), Adeleye *et al* (1995), Li (1999)

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

- Realizar un estudio de la adsorción de cromo hexavalente en bentonita termoactivada mediante ensayos en lechos agitados.

2.2 Objetivos Específicos

- Desarrollar un diseño experimental para la termoactivación de bentonita cálcica de la mina Cerro de las Lapas localizada en el municipio Ciudad Darío, departamento de Matagalpa, Nicaragua.
- Caracterizar la bentonita antes y después de la termoactivación a través de FTIR, ICP-OES y medición de CIC.
- Evaluar la influencia del pH, velocidad de agitación y masa de bentonita termoactivada en la adsorción del Cr (VI) por medio de lechos agitados.
- Construir las isotermas de Freundlich y Langmuir, y determinar el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales.
- Determinar la cinética de adsorción de Cr (VI) en bentonita termoactivada y analizar el mecanismo de adsorción mediante el uso de los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intrapartícula.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Cromo

El cromo es el vigésimo primer elemento tomando como referencia su abundancia en el planeta. Este elemento corresponde al 0.0122% de la corteza terrestre en masa⁵.

Las propiedades fisicoquímicas más relevantes del cromo se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del Cromo⁶

Propiedad	Valor
Punto de fusión, [°C]	1907
Punto de ebullición, [°C]	2671
Presión de vapor, [Pa]	990 a 1857 °C
Densidad, [g.cm ⁻³]	7.19 a 28 °C
Entalpia de fusión, [Kj.mol ⁻¹]	16.9
Entalpia de vaporización, [Kj.mol ⁻¹]	344.3
Potencial de oxidación, [V]	-0.74
Entropía, [J/K]	23.62

El único mineral metalífero de cierta importancia comercial del cual se extrae cromo es la cromita (FeCr₂O₄), que se produce principalmente en Sudáfrica, Albania, Turquía, la India y Zimbawe.

⁵http://www.unmsm.edu.pe/quimica/ing%20loayza/BOLETIN_%2013.pdf

⁶http://www.chemistry-reference.com/pditable/q_elements.asp?language=es&Symbol=Cr

El cromo se produce en dos formas:

- Como ferrocromo generado a través de la reducción de cromita con coque en hornos de arco voltaico (si en vez de coque se utiliza silicio como reductor, se puede producir una variedad de ferrocromo de bajo carbono). Esa aleación de hierro y cromo se utiliza directamente como aditivo para producir aceros cromados, que son resistentes e inoxidables.
- Mediante un proceso de oxidación aeróbica de la cromita, lixiviado, precipitación y reducción (USPHS, 1997; Greenwood and Earnshaw, 1984).

De los diez millones de toneladas de cromo que se producen por año, aproximadamente entre el 60 y el 70% se utiliza en aleaciones, incluido el acero inoxidable, que contiene cantidades de hierro, cromo (10-26%) y níquel que varían según las propiedades que se requieran en el producto final.

Las propiedades refractarias del cromo (resistencia a altas temperaturas) se aprovechan en la producción de ladrillos refractarios para el revestimiento de hornos, lo que representa aproximadamente el 15% de la utilización de minerales de cromo.

También, alrededor del 15% se emplea en la industria química en general, en la que se utilizan distintos compuestos de cromo como agentes de curtido, pigmentos y conservantes textiles, pinturas anti-incrustantes, catalizadores, agentes anticorrosivos, lodos de perforación, baterías de alta temperatura, fungicidas, conservantes de madera, terminaciones de metales y electrogalvanización (USPHS, 1997; Alloway, 1990; Greenwood y Earnshaw, 1984).

3.1.1. Cr (III) y Cr (VI) en el ambiente, contaminación y comportamiento

El cromo se encuentra en distintas concentraciones en casi todos los ecosistemas acuáticos y terrestres no contaminados. Sin embargo, en zonas relacionadas con emisiones antropogénicas, los niveles ambientales pueden exceder a sobremanera las concentraciones naturales. Si bien el cromo existe en el medio ambiente en diversos estados de oxidación, sólo las formas trivalente (III) y hexavalente (VI) se consideran de importancia biológica.

La forma natural más común del cromo es en su estado de oxidación III. Bajo fuertes condiciones de oxidación el cromo se encuentra en estado de oxidación VI, como anión en forma de cromato (CrO_4^{2-}).

La existencia de cromatos de forma natural es rara, por lo que su presencia en aguas subterráneas es resultado de una fuente de contaminación. El Cr (VI) existe en fase acuosa en formas iónicas diferentes dependiendo principalmente del pH de la solución y de la concentración molar total.

En la Tabla 2 se aprecia que el HCrO_4^{-1} y el CrO_4^{-2} son las especies predominantes a las concentraciones usuales de cromo de desechos. El Cr (III) es el más estable de los estados de oxidación.

Tabla 2. Principales reacciones en equilibrio del Cr (VI)⁷

Reacción	log K (25°C)
$\text{H}_2\text{CrO}_4 \longleftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^{-1}$	-0.8
$\text{HCrO}_4^{-1} \longleftrightarrow \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{-2}$	-6.5
$2\text{HCrO}_4^{-1} \longleftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + \text{H}_2\text{O}$	1.52
$2\text{HCrO}_4^{-1} \longleftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + \text{H}_2\text{O}$	0.07

⁷Suri, 1998

En la Figura 1, se pueden observar las diferentes formas químicas y estados de oxidación del cromo para los diferentes rangos de pH y Eh.

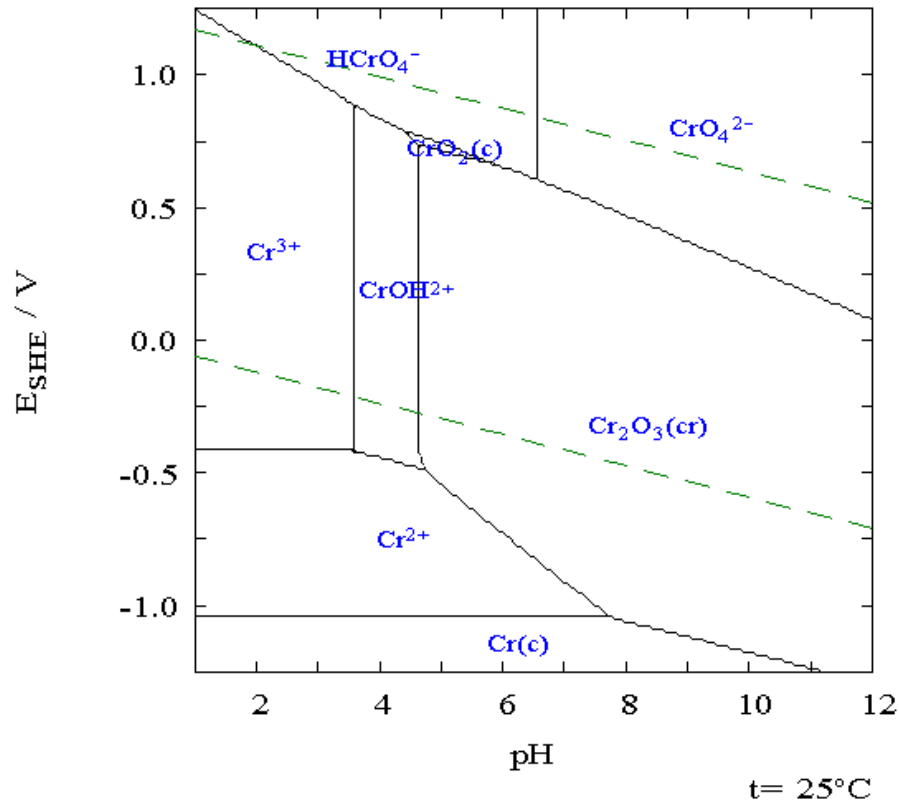


Figura 1. Diagrama Eh-pH para especies inorgánicas de cromo⁸.

La concentración, presión, temperatura y la presencia de otros iones acuosos pueden tener influencia en las especies de cromo existentes.

A pH ácido, las especies predominantes del cromo son $Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$, H_2CrO_4 , $Cr_3O_{10}^{2-}$ y $Cr_4O_{13}^{2-}$ y el Cr (VI) se encuentra en su forma aniónica predominante (anión $HCrO_4^-$) (Rao *et al.*, 1992).

⁸ Kotaš, J.; Stasicka, Z (2000). "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation". Environmental Pollution .

En los medios acuáticos, el Cr (VI) se encuentra principalmente en forma soluble, que puede ser lo suficientemente estable como para ser transportada en el medio. Sin embargo, el Cr (VI) finalmente se convierte en Cr (III) mediante la reducción de especies tales como las sustancias orgánicas, el ácido sulfhídrico, el azufre, el sulfuro de hierro, el amonio y el nitrito (USPHS, 1997; Kimbrough *et al.*, 1999). Por lo general, el Cr (III) no migra de manera significativa en los sistemas naturales sino que se precipita rápidamente y se adsorbe en partículas en suspensión y sedimentos del fondo.

Los cambios en las propiedades físicas y químicas del medio acuático pueden alterar el equilibrio entre el Cr (III) y el Cr (VI) (Richard y Bourg, 1991). Se ha comprobado que el Cr (III) y el Cr (VI) se acumulan en muchas especies acuáticas, especialmente en peces que se alimentan del fondo, como el bagre (*Ictalurus nebulosus*), y en los bivalvos, como la ostra (*Crassostrea virginica*), el mejillón azul (*Mytilus edulis*) y la almeja de caparazón blando (*Mya arenaria*) (Kimbrough *et al.*, 1999).

3.1.2. Toxicidad y esencialidad

El Cr (III) constituye un nutriente esencial menor, necesario para el metabolismo de la glucosa, las proteínas y las grasas en los mamíferos. Las señales de deficiencia en el ser humano incluyen la pérdida de peso y la reducción de la capacidad del organismo para extraer la glucosa de la sangre (USPHS, 1997; Goyer, 1996).

El Cr (VI) es no esencial y tóxico. Sus compuestos son corrosivos y la exposición a ellos provoca, independientemente de la dosis, rápidas reacciones alérgicas en la piel. La exposición a corto plazo a altos niveles puede producir úlceras en la piel expuesta, perforaciones de las superficies respiratorias e irritación del conducto gastrointestinal.

También se han observado lesiones renales y hepáticas (USPHS, 1997). Asimismo, la Organización Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC por sus siglas en inglés) ha clasificado los compuestos de Cr (VI) como carcinógenos identificados (1998).

La exposición a largo plazo en el ámbito laboral a niveles atmosféricos de cromo, más elevados que los niveles del medio ambiente natural, ha sido vinculada con el cáncer de pulmón. El grupo de mayor riesgo incluye a las personas que trabajan en la industria de producción de cromatos, en la manufactura y utilización de pigmentos de cromo. También, podrían existir riesgos similares entre los trabajadores de las industrias de aleación y galvanización de cromo, así como en la industria de soldadura de acero inoxidable (Kimbrough, 1999; USPHS, 1998).

3.1.3. Regulaciones ambientales de Cr (VI) en Nicaragua

En Nicaragua, el Decreto 33-95 establece una concentración máxima de cromo total y Cr (VI) de 1 y 0.1 mg/L respectivamente para descargas líquidas directas industriales provenientes de las Industrias de textiles, refinación de petróleo y petroquímica, minería y acabado de metales, hierro y acero y galvanoplastia y una concentración de cromo total de 10 mg/L para industrias de curtido y acabado de pieles.

3.2. Técnicas utilizadas para remover Cr (VI) del agua

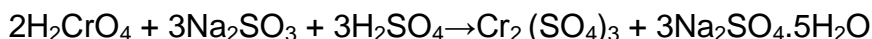
En la actualidad existen una serie de procesos que son utilizados en la remoción de Cr (VI), entre los que se encuentran la precipitación química (Matlock *et al.*, 2002), la filtración por medio de membranas (Blocher *et al.*, 2003), la reducción electrolítica (Beauchesne *et al.*, 2005), el intercambio iónico (Dabrowski *et al.*, 2004), biosorción (Zouboulis *et al.*, 2003) y adsorción (Dabrowski, 2001).

Algunas de estas tecnologías no son aplicables en todas las situaciones, debido a una serie de inconvenientes tales como: baja eficiencia y aplicabilidad a una amplia gama de contaminantes, generación de residuos (Dal Bosco *et al.*, 2005), dificultad de encontrar condiciones óptimas de operación cuando se presentan distintos metales pesados en una solución (Santos y de Oliveira, 2003) y la necesidad de pre-tratamientos (Wang *et al.*, 2003).

3.2.1. Reducción de cromo

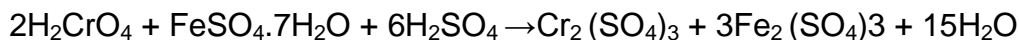
El Cr (VI), proviene del ácido crómico y dicrómico, y sus sales se llaman cromatos o dicromatos respectivamente, uno de los métodos tradicionales es la reducción del Cr (VI) a Cr (III) utilizando agentes reductores en medio ácido. Se han usado numerosos tipos de agentes reductores como las sales ferrosas, los electrodos de hierro, peróxido de hidrógeno (Suri, 1998), dióxido de azufre, bisulfito de sodio y metabisulfito de sodio (Boehnke, 2000).

- a. Si se aplica bisulfito de sodio la reacción es la siguiente:

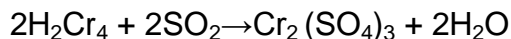


En la práctica para neutralizar un kilogramo de cromatos se requieren de 8 litros de bisulfito de sodio al 40%.

- b. En el caso de que se emplee sulfato ferroso, la reacción es la siguiente:



- c. Una alternativa es usar el gas dióxido de azufre para provocar la misma reacción:



Estos tres métodos son tediosos, ya que la reacción es lenta y en muchas ocasiones el rendimiento no es el esperado.

3.2.2. Ósmosis inversa (OI)

Su principio de operación es la difusión de un solvente a través de una membrana semipermeable (generalmente acetato de celulosa), desde una solución de menor concentración a una de mayor concentración.

La presión osmótica en los sistemas de OI llega a ser muy grande (400-800 psi) en comparación con otros procesos de membrana debido a la concentración de sales existentes en la alimentación de la membrana. La mayoría del agua de alimentación pasa a través de la membrana, sin embargo, el resto se descarga junto con las sales rechazadas.

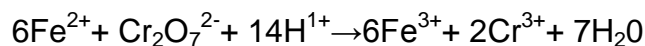
El funcionamiento de este sistema es afectado negativamente por la presencia de turbiedad, hierro, manganeso y sílice, de ahí que requiere de un extenso tratamiento previo para remover las partículas y los componentes disueltos.

Los costos de operación son muy elevados ya que requiere el continuo cambio de membranas (el costo de las membranas puede representar más del 50% del costo del equipo) y grandes consumos de energía eléctrica. Por lo tanto su empleo es muy limitado (Barrera, 2003).

3.2.3. Tratamiento electroquímico

El tratamiento electroquímico para remover Cr (VI), se presenta como un proceso alternativo; este proceso consiste en la reducción del Cr (VI) a Cr (III), que lleva a cabo el ion ferroso (Fe (II)) liberado por el desgaste del ánodo al paso de una corriente directa a través de electrodos de acero al carbón.

La reacción que ocurre en la solución durante el proceso (Cenkin, 1985), es la siguiente:



También es posible que en el cátodo exista una reducción parcial del Cr (VI) (Golub, 1988). Durante el proceso se forman sales (Beck, 1982) que pasivan los electrodos en los sistemas estáticos, es decir sin agitación del líquido o sin movimiento de los electrodos se presentan problemas de poca homogeneidad y de pasivación, que incrementan los consumos de energía hasta en un 50% (Martínez et al., 1998). En otros estudios de Martínez *et al.* (1999) se mostró que con electrodos rotatorios es posible reducir los consumos de energía y los tiempos de tratamiento, así como mantener un sistema homogéneo.

3.2.4. Resinas de Intercambio Iónico (IX)

Es un proceso fisicoquímico mediante el cual un ión de la fase sólida es intercambiado por un ión de la corriente de agua alimentada. La fase sólida es típicamente una resina sintética preferencial que se ha elegido para fijar la especie contaminante por adsorción.

Para lograr este intercambio de iones, la corriente de agua se pasa a contracorriente continuamente a través de un lecho formado por los granos de la resina de intercambio iónico hasta que la resina se agota. El agotamiento ocurre cuando todos los sitios entre los granos de la resina se han llenado por los iones del contaminante (Margineda de Godos, 2004).

Los factores importantes que se deben tener en cuenta en la aplicación de éste método de remoción de Cr (VI) son: pH, competencia entre los iones, el tipo de resina y la concentración de cromo en el efluente (Environmental Protection Agency, 2000).

Como inconvenientes de operación se presenta que los niveles de pH a la entrada del proceso de recuperación generalmente están fuera de un intervalo de operación aceptable; las corrientes ácidas y alcalinas cuando se mezclan dan como resultado una precipitación de metales que ensucian las resinas empleadas; en los sistemas de agua de reuso, la contaminación de enjuagues es un problema y, son necesarias de 3 a 4 horas de regeneración.

3.2.5. Procesos de adsorción

Los metales pesados como el plomo, cobre, cadmio, zinc, níquel o cromo, incluso a bajas concentraciones son tóxicos, su acumulación en el medio ambiente a través de la cadena trófica y su baja biodegradabilidad los hace altamente peligrosos (Bayo *et al.*, 2012), es por ello que los procesos de adsorción son ampliamente utilizados para eliminar del agua estos compuestos indeseables.

La adsorción es una operación de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido, donde quedan unidos mediante fuerzas de naturaleza física o bien mediante enlaces químicos.

La adsorción puede ser resultado de interacciones de Van der Waals (adsorción física o fisorción) o puede ser resultado de procesos de carácter químico (adsorción química o quimisorción). La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de la fisorción la especie adsorbida conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida sufre una transformación, dando lugar a una especie distinta (Tuñón, 2007).

En el proceso de adsorción intervienen las propiedades de los compuestos que se requiere extraer, las características del adsorbente y las condiciones de contacto entre las fases fluida y sólida.

Las propiedades del adsorbato tales como peso molecular, concentración, grupos funcionales, solubilidad en el líquido, al igual que las propiedades del sólido adsorbente (tales como distribución de tamaño de poros y los grupos químicos de superficie, entre otras) son determinantes en la mayor o menor afinidad del adsorbato por el sólido adsorbente (Tuñón, 2007).

Se han empleado diversos tipos de adsorbentes tanto de origen inorgánico como carbón activado (Huang y Wu, 1977; Selomulya y col., 1999), arcillas (Adeleye *et al.* 1995; SunKou y H. Fayad, 1999; Li, 1999) ceniza volante (Gil y Ocampo, 2003) como de origen biológico tal es el caso del aserrín con borras de salmuera (Agouborde, 2008), hojas de café (Cobos y García, 2009), cáscara de naranja modificada con quitosano (Garcés y Coavas, 2012) y microorganismos como la bacteria *Staphylococcus aprophyticus* (Ilhan *et al.*, 2004) para la remoción de Cr (VI) con resultados satisfactorios por lo que este campo es de especial interés para muchas investigaciones.

3.2.5.1. Isotermas de adsorción

Las curvas que relacionan la concentración del material adsorbido a una temperatura fija se denominan isotermas de adsorción. En general, el estudio del comportamiento de la reacción de adsorción puede ser realizada mediante la identificación de la forma y curvatura de las isotermas de adsorción y mediante su formulación matemática (Tan, 1998).

A pesar de que existen diferentes tipos de adsorción, las isotermas que describen estos procesos se pueden clasificar de acuerdo a su forma y curvatura como isotermas tipo I y II (Sánchez *et al.*, 2012). La representación gráfica de estos dos tipos de isotermas se puede observar en la Figura 2, en donde q es la cantidad adsorbida por unidad de masa del sólido adsorbente y C_{eq} es la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución luego de la adsorción.

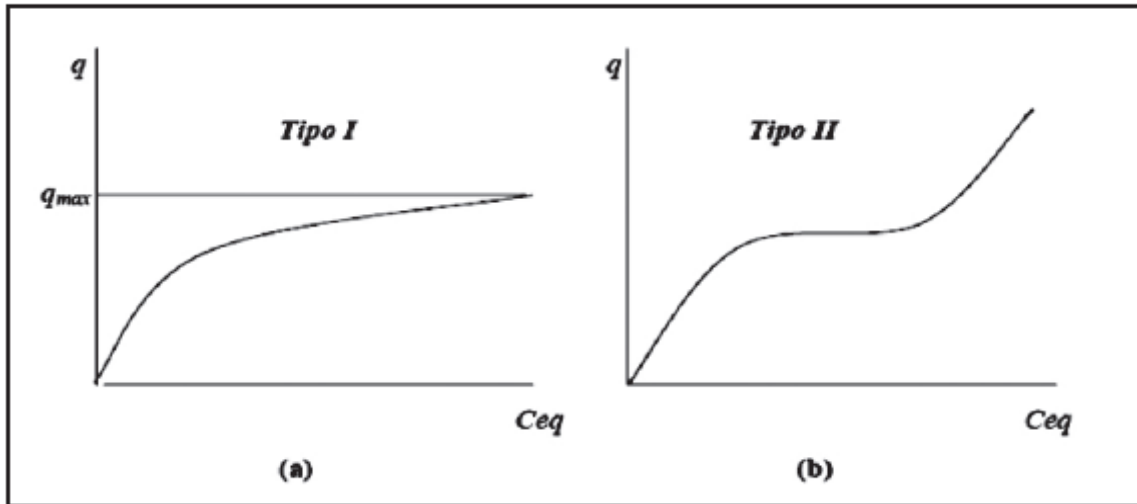


Figura 2. Isothermas básicas de adsorción; a) Isotherma tipo I, b) Isotherma tipo II.

Aquellos procesos que consideran la adsorción en una monocapa (quimisorción) se estudian a través de modelos de isothermas tipo I (figura 2, a)), tales como el modelo de Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R) y el de Frumkin; estas últimas dos isothermas tienen en cuenta interacciones fuertes de atracción y repulsión que se generan durante el proceso de adsorción.

Por el contrario, las isothermas que describen la adsorción en multicapas (fisorción) se denominan de tipo II (figura 2, b)) y tienen en cuenta interacciones débiles que pueden resultar en una mayor cantidad de ión adsorbido, entre estas se tienen las isothermas de Freundlich, Harkins-Jura y Temkin⁹.

⁹ Sánchez, R. (2012). "Estudio de la adsorción de plomo en suelos de la región minera en el distrito de Buenos Aires en el departamento del Cauca, Colombia". Revista de Ciencias, Universidad del Valle, Colombia.

En la isoterma tipo I o isoterma de Langmuir la relación entre la concentración del compuesto remanente en la solución y el adsorbido en el sólido decrece a medida que se incrementa la concentración de soluto, obteniéndose una curva cóncava (Figura 2, a)). Generalmente este tipo de curva se puede presentar con o sin plateau estricto. La curva con plateau estricto indica que el sólido presenta una limitada capacidad de adsorción, mientras que en la curva sin plateau estricto la limitada capacidad de adsorción no es tan evidente.

La isoterma tipo II presenta un punto de inflexión, generando una curva en forma sigmoidea (Figura 2, b)). Este tipo de isotermas sugiere que la interacción adsorbato-adsorbato es más fuerte que la interacción adsorbato-adsorbente. Esta condición favorece la adsorción de moléculas a la superficie debido a fuertes enlaces con otras moléculas adsorbidas.

Cabe destacar que este tipo de clasificación según la forma y curvatura obtenida para las isotermas de adsorción, es una clasificación fenomenológica basada en la observación pura, no revela los procesos que conducen a los distintos tipos de isotermas y carece de cualquier formulismo matemático (Hinz, 2001).

Debido a lo anterior es que a lo largo del tiempo se han desarrollado diversos modelos matemáticos para el tratamiento de los datos experimentales, siendo los más utilizados los modelos desarrollados por Langmuir (1918) y por Freundlich (1926).

3.2.5.1.1. Isotherma de Langmuir

Esta isoterma asume que el sólido tiene una capacidad limitada de adsorción, que las moléculas son adsorbidas en sitios bien definidos, energéticamente equivalentes y equidistan uno de otro lo suficiente como para no permitir la interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes (Shukla y Pai, 2005; King *et al.*, 2006).

La fórmula general de la isoterma de Langmuir viene dada por la ecuación (1):

$$q_e = \frac{b q_{\max} C_e}{1 + C_e b} \quad (1)$$

La forma lineal de la ecuación (2) de Langmuir puede ser escrita como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} b} \quad (2)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente [mg/g], y C_e es la concentración de equilibrio del metal en la solución luego de la adsorción [mg/L]. Por medio de la gráfica de C_e/q_e versus C_e se obtiene el término b que representa la constante de equilibrio [L/mg] y el término q_{\max} que representa la cantidad máxima que puede ser adsorbida [mg/g], este valor corresponde a la formación de una monocapa sobre la superficie del adsorbente.

Una característica esencial de la isoterma de Langmuir se encuentra en la constante adimensional denominada factor de separación o parámetro de equilibrio, R_L , definida mediante la siguiente expresión:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (3)$$

Donde b es la constante de equilibrio de Langmuir, y C_0 es la concentración inicial de Cr (VI) en [mg/L]. De la constante R_L se puede inferir si la adsorción sobre superficies homogéneas es favorable. Valores cercanos a 0 determinan que la adsorción en monocapa es favorable. Valores cercanos a 1 indican que este mecanismo no es muy favorecido.

3.2.5.1.2. Isotherma de Freundlich

La isoterma de Freundlich puede ser descrita mediante la ecuación (4):

$$q_e = K_f C_e^n \quad (4)$$

La forma lineal de la ecuación (5) de Freundlich puede ser escrita como:

$$\log q_e = \log K_f + n \log C_e \quad (5)$$

En donde los términos K_f y n son constantes empíricas, relacionadas con la capacidad de adsorción máxima y la intensidad de adsorción. Por medio de la gráfica de $\log q_e$ versus $\log C_e$ se obtienen los términos K_f y n como se muestra en la Figura 3. La pendiente de la recta es igual a $1/n$, y el valor de k se obtiene para $C=1$ ($\log 1=0$). Un valor de $1/n < 1$ muestra una adsorción favorable, mientras que la adsorción es desfavorable para $1/n > 1$. La ecuación de Freundlich es útil para bajas concentraciones (Benfield, 1982; Bandosz, 2006).

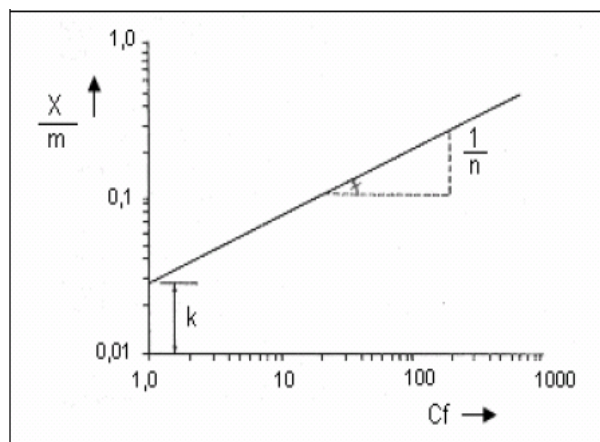


Figura 3. Representación gráfica de la isoterma de Freundlich.¹⁰

¹⁰Benfield, 1982

La unidad de K_f puede depender del valor de n y puede ser expresada como $[L/mg]^{(1/n)} * [mg/g]$.

A partir de la isoterma de adsorción, se evalúa el desempeño del material adsorbente, el grado de tratamiento alcanzable y su capacidad de adsorción.

3.2.5.2. Cinética del proceso de adsorción

La velocidad de reacción del proceso de adsorción suele relacionarse a una cinética de orden 1 ó 2, así como al modelo de difusión intrapartícula.

Con el objetivo de distinguir las ecuaciones cinéticas basadas en la variación de la concentración de un contaminante en una disolución de la capacidad de adsorción de los sólidos, las ecuaciones de los procesos de adsorción se denominan con el prefijo *pseudo*-.

3.2.5.2.1. Generalidades sobre cinética

Las ecuaciones de velocidad que rigen la aparición o desaparición de un compuesto en una disolución, por ejemplo en agua, pueden ser de orden cero, de orden primero o de orden segundo. Si la reacción es de orden cero, la velocidad de reacción de la sustancia no es dependiente o proporcional a la cantidad de la misma presente en el agua, pudiéndose expresar de la forma:

$$r(C) = k \text{ (generación)} \quad (6)$$

$$r(C) = -k \text{ (descomposición)} \quad (7)$$

En donde el término k es el coeficiente de velocidad de la reacción $[mg/L * min]$

La gráfica que representa una cinética de orden cero es la correspondiente a la Figura 4.

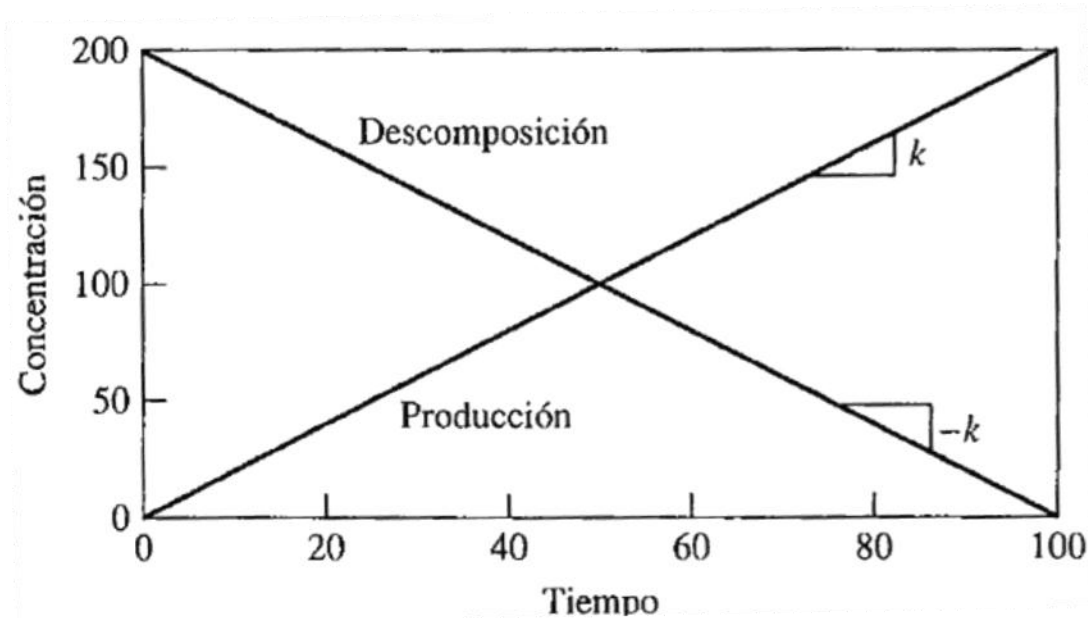


Figura 4. Variación de la concentración de una sustancia con cinética cero, tanto en desaparición como en generación

Para cualquier otro componente reactivo o no conservativo que experimente reacciones de formación o descomposición distinta a la de orden cero, la tasa de reacción es dependiente de la concentración de contaminante presente.

Es bastante común describir la velocidad de pérdida o transformación de un componente no conservativo mediante una reacción de primer orden; es decir, asumiendo que la velocidad de pérdida o descomposición de la sustancia es proporcional a la cantidad de la misma presente en la masa de agua.

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C \quad (8)$$

En donde los términos k_1 es el coeficiente de velocidad de la reacción [min^{-1}] y C equivale a la concentración del contaminante.

Integrando la ecuación 8

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_0^t -k_1 dt \quad (9)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_1 t \quad (10)$$

$$C = C_0 e^{-k_1 t} \quad (11)$$

Esta ecuación indica que, asumiendo una reacción de primer orden para la desaparición del componente, la concentración de la sustancia en cuestión decae de forma exponencial (descomposición), tal y como se presenta en la Figura 5. Si la reacción fuera de generación del componente (producción), la ecuación 11 no llevaría el signo negativo ($C = C_0 e^{k_1 t}$).

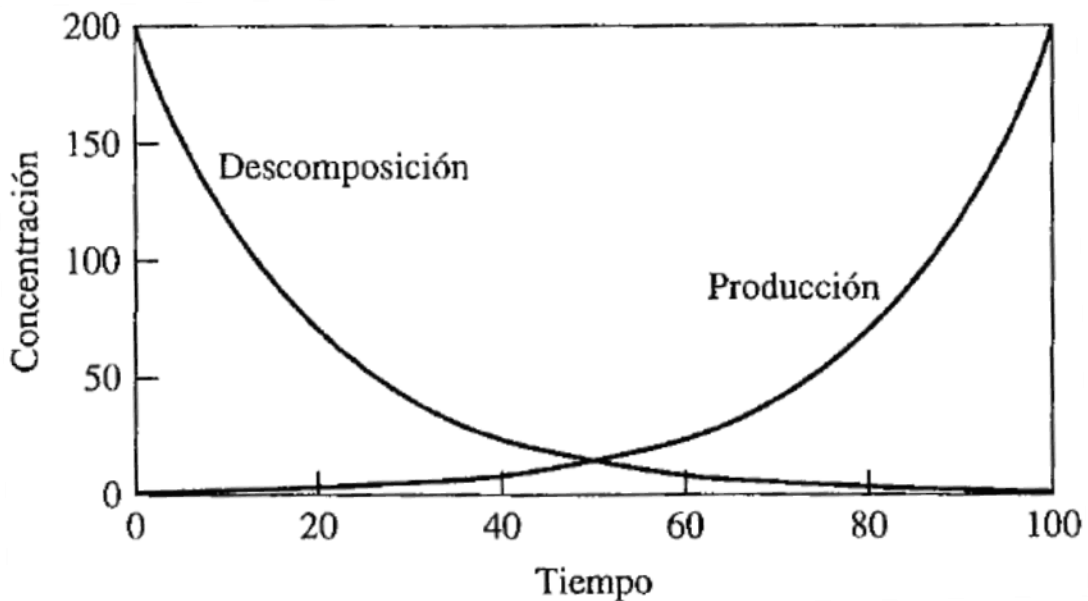


Figura 5. Variación de la concentración de una sustancia con cinética de orden 1, tanto en descomposición como en producción.

Aunque menos común que las reacciones de primer orden, a veces, un componente podría generarse o descomponerse mediante una reacción de segundo orden. Por ejemplo, dos radicales hidroxilo (OH^\cdot) pueden colisionar y reaccionar, formando una molécula de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Ésta es una reacción de orden 2, ya que dos radicales de OH^\cdot se consumen por cada H_2O_2 generado.

Las ecuaciones que rigen la formación o descomposición según una cinética de orden 2 son:

$$\frac{dC}{dt} = k_2 C^2 \quad (12)$$

En donde el término k_2 equivale al coeficiente de velocidad de la reacción [$\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$] y el término C equivale a la concentración del contaminante.

De nuevo se resuelve la ecuación integrando, y se obtiene:

$$C = \frac{C_0}{1 + C_0 k_2 t} \quad (13)$$

La gráfica que representa el cambio de una sustancia con el tiempo según una reacción de orden 2 está reflejada en la Figura 6.

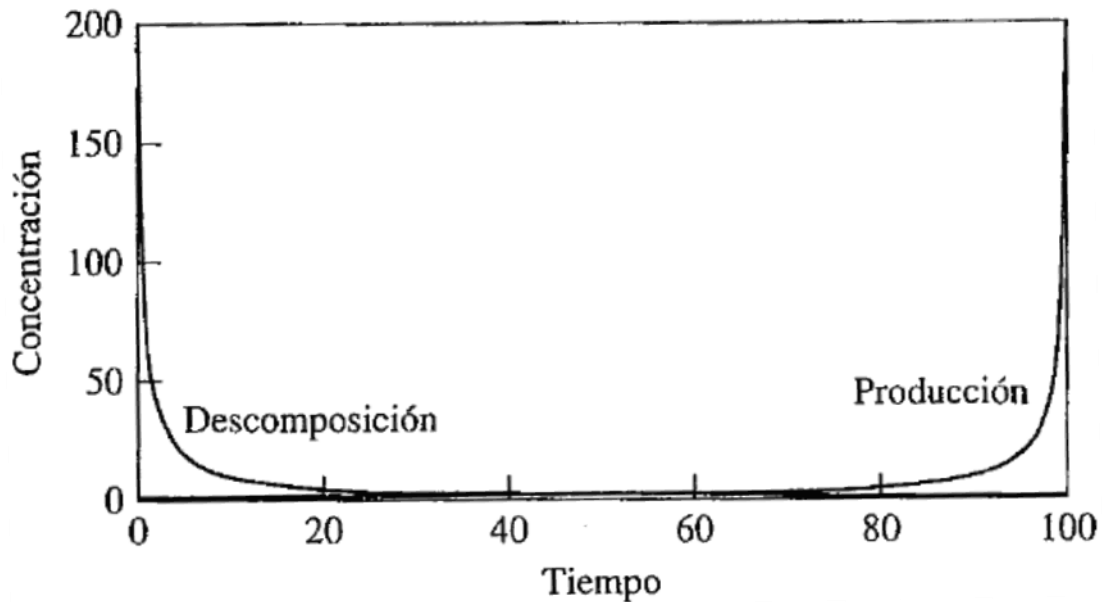


Figura 6. Variación de la concentración de una sustancia con cinética de orden 2, tanto en descomposición como en producción

3.2.5.2.1.1. Cinética de Pseudo primer orden de Lagergren

Los datos experimentales de un proceso de adsorción pueden ajustarse al modelo cinético propuesto por Lagergren (1898), conocido como cinética de pseudo-primer orden y que, en su forma lineal, se representa por la ecuación 14.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (14)$$

En donde el término q_e y q_t [mg/g] equivale a las cantidades de metal pesado o cualquier otro compuesto considerado (adsorbato) retenido por el adsorbente en el equilibrio (q_e) o a un tiempo t (q_t) y el término k_1 [min⁻¹] equivale a la constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden o constante de Lagergren.

3.2.5.2.1.2. Cinética de Pseudo segundo orden de Ho y Mckay

Los datos experimentales de un proceso de adsorción también pueden ajustarse a un modelo cinético de pseudo-segundo orden propuesto por Ho y McKay (1999) y que, en su forma lineal, se representa por la ecuación 15.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (15)$$

En donde el término k_2 [g/mg*min] equivale a la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden y al producto $k_2 q_e^2$ se le denomina velocidad inicial de adsorción.

Cuando los datos de un proceso de adsorción se ajustan a un modelo cinético de pseudo-segundo orden implica que la velocidad de entrada del adsorbato a los lugares de unión del adsorbente es proporcional al cuadrado del número de lugares libres en dicho adsorbente.

3.2.5.2.1.3. Cinética de difusión intrapartícula de Weber y Morris

Los dos modelos cinéticos analizados con anterioridad corresponden con modelos basados en la reacción química del adsorbato con el adsorbente. El modelo cinético de difusión intrapartícula diseñado por Weber y Morris (1963) es, como su nombre indica, un modelo cinético basado en la difusión del adsorbato hasta penetrar en el adsorbente.

La ecuación 16 es la que rige el proceso.

$$q_t = k_i t^{0.5} + I \quad (16)$$

En donde el término k_i [mg/g*min] equivale a la constante de velocidad de adsorción en difusión intrapartícula y el término I [mg/g] equivale a la intersección u ordenada en el origen, obtenida por extrapolación de la porción lineal y proporcional al espesor de la capa límite del adsorbente.

Según Weber y Morris, si la difusión intrapartícula es el paso limitante de velocidad del proceso, la representación gráfica del adsorbato retenido (por ejemplo, un metal pesado) frente a la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{0.5}$) debería dar una línea recta, que pasará por el origen de coordenadas cuando la difusión intrapartícula sea el único paso limitante de velocidad del proceso en la eliminación del adsorbato.

3.3. Sistema de adsorción. Lechos agitados

Un sistema de lechos agitados consiste en añadir el material adsorbente a un recipiente que contiene la solución a tratar. Debe haber un buen contacto entre el material y la solución, para tener una adecuada capacidad de adsorción en el sistema.

La transferencia del soluto desde la solución hacia la superficie del material adsorbente, se produce hasta que el soluto alcance una distribución de equilibrio entre la fase sólida y líquida. Es importante conocer la cinética del proceso de adsorción, para poder determinar el tiempo que se requiere para llegar al equilibrio en el sistema de adsorción (Benefield, 1982).

Los ensayos en lechos agitados permiten estudiar la influencia de factores como el pH y la agitación en el proceso de adsorción (Romero, 2002).

3.4. Materiales adsorbentes

3.4.1. Materiales orgánicos

Durante las últimas décadas, diversas investigaciones han estado centradas en la búsqueda de materiales no convencionales de bajo costo, tanto de origen industrial como agrícola, que permitan reemplazar el carbón activado y las resinas de intercambio como materiales a utilizar en la remoción de metales pesados en aguas residuales.

Emplear materiales orgánicos como adsorbentes no convencionales es considerada como una alternativa viable. En general, estos adsorbentes pueden ser abundantes como material de desecho de una actividad agrícola o industrial, o simplemente pueden ser un producto utilizado para actividades agrícolas (Bailey *et al.*, 1999).

El proceso de acumulación de metales pesados en la biomasa puede ser dividido principalmente en dos categorías: biosorción por medio de biomasa inactiva, y bioacumulación por células vivas (Zouboulis *et al.*, 2003).

En estudios recientes, se ha analizado el aislamiento de microorganismos resistentes y su capacidad de remoción y reducción de Cr (VI), a partir de sitios contaminados con el metal, como la bacteria *Staphylococcus aprophyticus* (Ilhan *et al.*, 2004), las levaduras *Candida sp.* (Guillen-Jiménez *et al.*, 2008), *Candida maltosa* (Ramírez-Ramírez *et al.*, 2004), y los hongos filamentosos *Penicillium sp.* (Acevedo-Aguilar *et al.*, 2008), *Trichoderma inhamatum* (Morales-Barrera y Cristiani-Urbina, 2008) y *Aspergillus niger* (Khambhaty *et al.*, 2009).

Por otro lado, el uso de biomasa inactiva presenta mejores propiedades con respecto al empleo de microorganismos debido a que no se ve afectada por la toxicidad del efluente, puede ser almacenada por largos periodos a temperatura ambiente y puede ser regenerada y por lo tanto reutilizada un sinnúmero de veces (Singh *et al.*, 2000).

También se han utilizado materiales de desecho, como residuos industriales agrícolas o urbanos para la eliminación y recuperación de metales pesados de efluentes industriales contaminados, entre los que se encuentran: residuos de manzana (Lee *et al.*, 1998), corteza de árbol (Sarin y Pant, 2006), cáscara de avellana (Cimino *et al.*, 2000), cáscara de mandarina y naranja (Pavan *et al.*, 2006; Pérez-Marín *et al.*, 2007), por lo que es de gran interés analizar otros materiales de desecho y por lo tanto económicos, para tratar de eliminar el Cr (VI) de aguas y suelos contaminados, así como la biorremediación de los mismos, como el Tamarindo (*Tamarindus indica*), del cual se ha descrito su capacidad de biosorción de Cromo (VI) utilizando las semillas (Agarwal *et al.*, 2006), y la cáscara tratada con ácido clorhídrico y ácido oxálico (Popurí *et al.*, 2007), con resultados satisfactorios.

En la tabla 3 se puede observar la capacidad de adsorción de metales pesados por distintos materiales orgánicos de origen agrícola.

Tabla 3. Capacidades de adsorción [mg/g] de metales pesados por distintos materiales de origen agrícola.

Material	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr	Referencia
Residuos de café				1.4	1.4	
Cáscara de nueces				1.3	1.4	Orhan y Buyukgungor (1993)
Café turco				1.1	1.6	
Desechos de té				1.6	1.5	
Corteza de pino silvestre					8.7	Alves et al. (1993)
Alfalfa		20	43			Tiemann et al. (1999)
Residuos de zanahoria	29.6	32.7			45.1	Nasernejad et al. (2005)

El uso de materiales orgánicos se sugiere como un reemplazo para los agentes reductores tradicionales tales como el SO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ y FeSO_4 ; sin embargo, se habla de que no se han considerado los factores económicos generados en la preparación de adsorbentes, acondicionamiento, distribución y manejo de los residuos por lo que no se tienen todos los elementos para que sean competitivos con los agentes reductores que se utilizan en la actualidad.

3.4.2. Materiales inorgánicos

La utilización de materiales inorgánicos, al igual que los orgánicos, como adsorbentes no convencionales, es considerada como una alternativa viable para la remoción de compuestos tóxicos en aguas residuales. En general, estos adsorbentes pueden ser de origen natural o pueden ser un material de desecho de alguna actividad industrial.

Dentro de los adsorbentes de origen natural se encuentran las arcillas; químicamente constituidas por Si, Al, H₂O y frecuentemente Fe, así como por metales alcalinos y alcalino-térreos, de materia orgánica y otros compuestos amorfos; consideradas una alternativa a utilizar como adsorbentes no convencionales debido a que son abundantes en la mayoría de los continentes y presentan propiedades óptimas de adsorción e intercambio iónico.

Así mismo, Reardon y colaboradores, propusieron la adición de dolomita, CaMg (CO₃)₂ y cal viva, CaO o cal apagada, Ca (OH)₂, a los residuos sólidos industriales, tales como la ceniza volante, con el fin de proporcionarles características alcalinas y de esta forma reducir la concentración de boro en los lixiviados. Accidentalmente, ellos descubrieron que dicha adición convertía el material en una arcilla aniónica, aunque su principal interés era utilizar la técnica para reducir las concentraciones de boro en los lixiviados. Estas arcillas aniónicas sintéticas presentan buena eficiencia de remoción de Cr (VI).

3.5. Arcillas

El término arcillas (genéricamente conocidas por su connotación en inglés como clays) engloba desde el punto de vista mineralógico, al grupo de minerales, filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades fisicoquímicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a 2 µm).

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

3.5.1. Clasificación de las arcillas

Se conocen varios esquemas de clasificación, algunos basados en la secuencia de disposición de las láminas estructurales (tetraédricas y octaédricas); se habla entonces de arcillas del tipo 1:1, 2:1, 2:1:1. La siguiente tabla describe dicha clasificación.

Tabla 4. Clasificación de las arcillas¹¹.

Tipo de lámina	Grupo	Subgrupo	Especies	
1:1	Serpentina-caolín	Serpentina (Tri)	Crisotilo, Antigorita Lizardita, Bertierina	
		Caolín (Di)	Caolinita, Dikita, Nacrita, Halloisita	
2:1	Talco-pirofilita	Talco (Tri)		
		Pirofilita(Di)		
	Esmectita	Esmectitas(Tri)	Saponita,Hectorita	
		Esmectitas(Di)	Montmorillonita Beidellita, Nontronita	
	Vermiculita	Illita	Illitas (Di)	Illita, Glauconita, Celadonita
				Micas (Tri)
Micas (Di)				
2:1:1	Clorita	Clorita (Di-Di)	Donbassita	
		Clorita (Di-Tri)	Sudoita	
		Clorita (TriTri)		

¹¹ www.ucm.es/info/crismine/Edafologia.../Minerales_arcilla.ppt

Los filosilicatos secundarios o minerales de arcilla, son coloides inorgánicos que presentan una estructura laminar cristalina, lo que los diferencia de los coloides inorgánicos amorfos.

Estos filosilicatos cristalinos, presentan una estructura organizada basada en hojas o láminas de tetraedros de sílice, (SiO_4), y octaedros de alúmina, (Al_2O_6) o $\text{Al}(\text{OH})_6$; extremadamente finos y que presentan un potencial eléctrico apreciable el que está estrechamente relacionado con la actividad fisicoquímica del suelo.

En algunos filosilicatos; por ejemplo, en esmectitas, vermiculitas y micas, las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de algunos cationes por otros de distinta carga.

El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes (como, por ejemplo, en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se las denomina T:O:T:O ó 2:1:1. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na^+ y K^+) o alcalinotérreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}).

3.5.2. Propiedades fisicoquímicas de las arcillas¹²

Las propiedades fisicoquímicas de las arcillas le confieren la importancia en sus aplicaciones industriales. Dichas propiedades derivan, principalmente, de:

- Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 μm)
- Su morfología laminar (filosilicatos)

¹²Simon y Schuster. Guide to Rocks and Minerals. Fireside.1978

- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Debido a estos factores las arcillas presentan, un área superficial grande y por ende una considerable superficie activa con enlaces no saturados, lo cual les permite interactuar con diversas sustancias, en especial compuestos polares.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas, se compensa con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.

3.5.2.1. Superficie específica

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en $[m^2/g]$.

Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad.

En la Tabla 5 se muestran algunos ejemplos de superficies específicas de arcillas.

Tabla 5. Superficie específica de ciertas arcillas¹³

Arcilla	Superficie específica [m ² /g]
Caolinita de elevada cristalinidad	<15
Caolinita de baja cristalinidad	<50
Halloysita	<60
Illita	<50
Montmorillonita	80-300
Sepiolita	100-240
Paligorskita	100-200

3.5.2.2. Capacidad de Intercambio Catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una propiedad fundamental de las esmectitas. Son capaces de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes.

CIC se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Disociación de los grupos OH⁻ accesibles.

¹³ Las arcillas. Propiedades y usos. García R. y Suárez B. 2002.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina.

Con respecto a la adsorción de aniones, diferentes estudios muestran que el proceso fundamental es debido a la formación de complejos superficiales, en los cuales los aniones de interés se unen a la superficie por mecanismos fundamentalmente electrostáticos, con amplia dependencia de las condiciones del medio.

De esta manera, la CIC oscila entre 80 y 150 meq/100 g (Grim, 1968). Sin embargo, el intercambio de cationes adsorbidos en los bordes de la estructura de las esmectitas también contribuye a la capacidad de intercambio catiónico total, aunque de forma muy pequeña, ya que a pH = 7, la CIC debida a la carga de borde puede ser de aproximadamente 5 meq/100 g (Borchardt, 1989).

La relativa facilidad con que los cationes pueden ser reemplazados en la región interlaminares viene dada a grandes rasgos por la serie: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{H}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ (Stumm, 1992).

En general, la mayor carga y el menor radio atómico aumentan la preferencia de una esmectita por un catión. La propiedad del intercambio iónico y las reacciones de intercambio son fundamentales en todos los campos de aplicación o investigación de minerales de la arcilla.

Por ejemplo, el intercambio catiónico afecta al ciclo geoquímico de especies catiónicas, por lo que influye en la retención o migración de contaminantes catiónicos.

Por otro lado, las propiedades físicas de las arcillas, tales como la plasticidad, compactación y reducción de volumen, dependen en gran medida del ion intercambiable.

En la tabla 6 se muestran algunos ejemplos de valores de la CIC para diferentes arcillas.

Tabla 6. Capacidad de intercambio catiónico de ciertas arcillas¹⁴

Arcilla	CIC [meq/100g]
Caolinita	3-5
Halloysita	10-40
Illita	10-50
Clorita	10-50
Vermiculita	100-200
Montmorillonita	80-200
Paligorskita	20-35

3.5.3. Algunas técnicas de caracterización de arcillas

3.5.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Para entender el fundamento de esta técnica se debe recordar que cada átomo que constituye una molécula está desplazándose permanentemente, uno con respecto al otro, sobre una cierta distancia que oscila continuamente alrededor de un valor que le es propio, llamada longitud de enlace. Cada enlace, entonces, dentro de una molécula, está vibrando a una frecuencia determinada que le es característica, y puede efectuar un movimiento de estiramiento a lo largo del eje del enlace o un movimiento de deformación en donde uno de los átomos del enlace se aparta del eje del enlace.

¹⁴ Las arcillas. Propiedades y usos. García R. y Suárez B. 2002.

De esta manera, cada enlace químico tiene una frecuencia específica, a la cual puede vibrar, correspondiente a su nivel de energía, es decir, la frecuencia de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace. Las moléculas que poseen más de un tipo de enlace, presentan vibraciones conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos.

Para realizar una medición mediante esta técnica, un rayo de luz infrarroja atraviesa el analito, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuáles longitudes de onda la muestra absorbe en el IR, y permite una interpretación de cuáles enlaces están presentes¹⁵.

3.5.3.2. Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptica (OES) constituye el equipo de ICP-OES, el cual es empleado para determinar metales y algunos no metales en solución.

Este método es aplicable para los siguientes analitos: Sb, As, Ba, Be, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, P, K, Se, SiO₂¹⁶ y Ag.

¹⁵ Steinfeld, J. 1989. Molecules and radiation: An introduction to modern molecular spectroscopy. Segunda edición. MIT Press. Londres.

¹⁶ Este método no es factible para la determinación de SiO₂ en sólidos por lo que se sugiere recurrir al análisis por Fluorescencia de Rayos X.

Dentro de las ventajas que presenta este método en comparación al Espectrofotómetro de adsorción atómica (AAS) se encuentran:

- Excitación de las líneas más sensibles para casi todos los elementos
- Rango analítico que comprende constituyentes minoritarios, trazas y ultratrazas
- Posibilidad de corrección de interferencias
- Alta reproducibilidad y precisión
- Alta sensibilidad (límites de detección para la mayoría de los elementos es 10 ppb o menos)

3.5.3.3. Saturación y reemplazo de iones para la determinación de la CIC

La capacidad de adsorción de iones se puede determinar mediante la saturación de la muestra con un ión que ésta prácticamente no contiene y luego determinar la suma de todos los iones reemplazados.

La efectividad de reemplazo depende de propiedades del ión reemplazante, especialmente de su energía de intercambio. También influye el pH y la concentración de la solución saturante.

Por otra parte, el acondicionamiento de la muestra, el tiempo de contacto entre solución saturante y el suelo, entre otros, influyen en el resultado.

3.5.4. Estructura de los filosilicatos

Los filosilicatos presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. La estructura cristalina de las arcillas está formada por grupos tetraédricos, conformados principalmente por Si y ocasionalmente Al, Fe y grupos octaédricos, principalmente constituidos por Al y ocasionalmente Mg, Fe, Cr, Mn, Zn, con un cierto grado de sustitución isomórfica.

Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente, formando planos (capas) de tetraedros y octaedros (Figura 7).

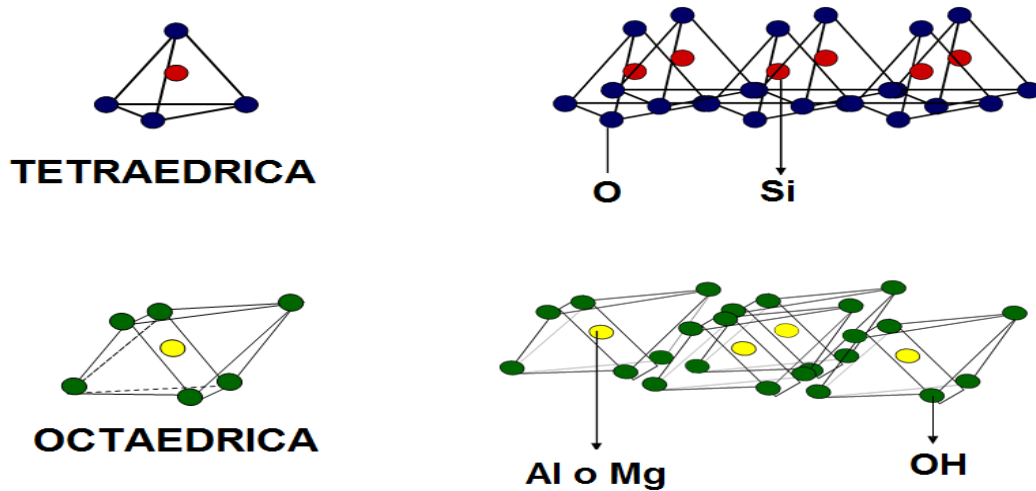


Figura 7. Proyección de capas tetraédricas y octaédricas sobre sus planos.

Su gran capacidad de adsorción es atribuida principalmente a su estructura cargada negativamente, elevada área superficial y gran porosidad. En el caso de la montmorillonita la adsorción de metales pesados puede ser descrita mediante dos mecanismos: adsorción independiente del pH y adsorción dependiente del pH (Benhammou *et al.*, 2005).

En el primero de los mecanismos, la adsorción generalmente es atribuida al intercambio catiónico resultante de la interacción electrostática entre los iones y la carga negativa permanente.

En el segundo mecanismo la adsorción es resultante de la complejación superficial del metal en los sitios silanol (Si-OH) y aluminol (Al-OH) localizados en el extremo de la capa, este mecanismo es dependiente del pH debido a que bajo condiciones ácidas ($\text{pH} < 4$) la mayoría de los grupos Si-OH y Al-OH se encuentran protonados.

3.5.4.1. Montmorillonita

Es un mineral del grupo de los silicatos, subgrupo filosilicatos y dentro de ellos pertenece a las llamadas arcillas. Es un hidroxisilicato de magnesio y aluminio, con otros posibles elementos. Se caracteriza por una composición química variable siendo su fórmula química general $M_x(\text{Al}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ en donde M corresponde al catión entre las capas.

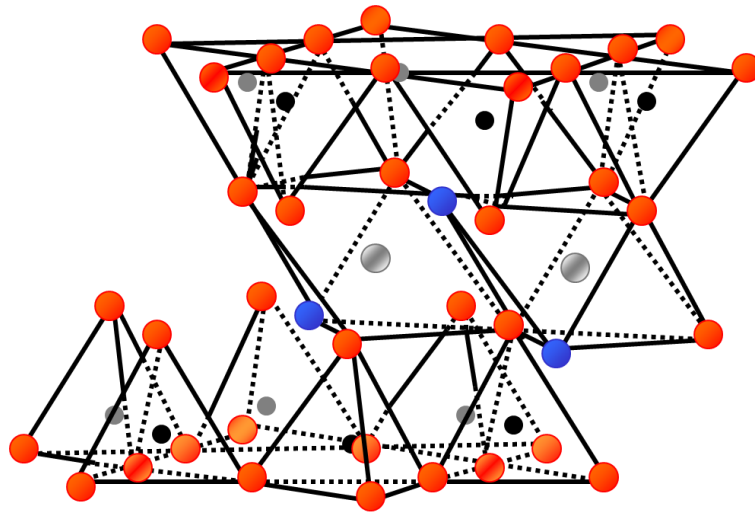


Figura 8. Estructura tridimensional de la montmorillonita.

3.5.4.1.1. Bentonita

La bentonita es una arcilla natural del grupo de las esmectitas, las cuales también son llamadas minerales montmorilloníticos ya que la montmorillonita es la representante del grupo de las esmectitas.

El aspecto de la bentonita es terroso, fino y granular, constituido por un grupo de minerales cristalinos y cantidades menores de partículas no cristalinas. Es un aluminosilicato hidratado de estructura laminar formado por dos capas de silicio tetraédrico y una de aluminio octaédrico, con cantidades variables de sodio, potasio, calcio, hierro (III), etc., los cuales actúan como cationes de compensación y son intercambiables.

La bentonita está compuesta principalmente de montmorillonita (no menor del 85%) la cual procede de cenizas volcánicas, en forma de láminas muy finas con un diámetro rara vez mayor de 0,05 micrones; así mismo por otros minerales arcillosos como la beidellita, illita y caolinita (estos dos últimos entre el 5 al 10 % del total), cristobalita en menor proporción, a veces zeolitas, micas, feldespatos, cuarzo, piroxenos, zircón, atapulgita, sepiolita, calcita, y en general minerales pertenecientes a rocas ígneas y minerales dendríticos (Delgado, 1990).

En ocasiones se procede a someter a las bentonitas a procesos físicos y químicos que tienen por objeto potenciar algunas de sus propiedades para determinadas aplicaciones industriales. Desde el punto de vista industrial tienen gran importancia los procesos destinados bien a modificar las propiedades de superficie del mineral mediante tratamientos de distinta naturaleza (tratamiento ácido, térmico, o de pilarización) o bien a modificar la composición química del espacio interlaminar.

El tratamiento ácido a temperaturas controladas produce la destrucción del mineral por disolución de la capa octaédrica, lo que genera sílice amorfa¹⁷¹⁸ procedente de la capa tetraédrica lo cual conlleva a un considerable incremento del área específica (Ver Figura 9). Además, se consigue aumentar la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica.

Las variaciones en el tipo de arcilla, granulometría, mineralogía, en el tipo y grado de acidificación (tipo de ácido, temperatura, tiempo de contacto, proporción de arcilla, etc.) darán lugar a diferentes productos con diversas propiedades.

¹⁷Nakamoto, K. (1997). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds. Ed. John Wiley y Sons. Inc.

¹⁸ Vivas, M. y colaboradores. (2005). Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes.

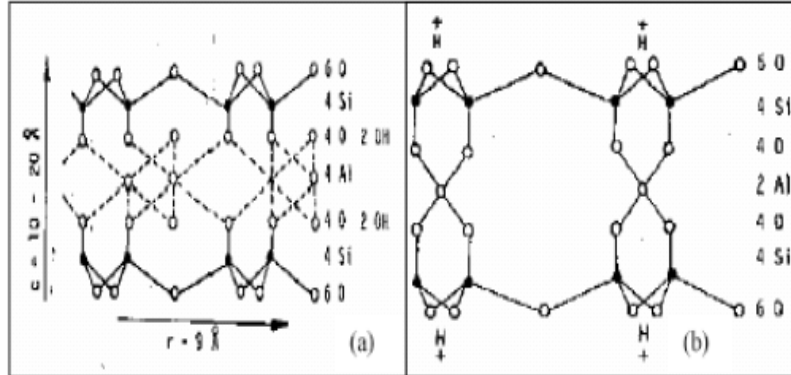


Figura 9. Estructura de la montmorillonita (a) antes de la activación ácida y (b) después de la activación con HCl 2N y 90°C¹⁹.

3.6. Diseño de experimentos

De forma sencilla, puede decirse que un diseño de experimentos consiste en una prueba o series de pruebas de las cuales se introducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso, de forma que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en la respuesta de salida.

El diseño de experimentos es una herramienta estadística muy útil para encontrar los factores que influyen en las características de calidad de interés en un proceso. Mediante esta técnica estadística se varía sistemáticamente los factores controlables de entrada x_1, x_2, \dots, x_n , y se estudia el efecto que tienen dichos factores en los parámetros de salida del producto.

Mediante el diseño de experimentos se hallan los niveles de las variables que optimizan el rendimiento del proceso de modo que la variabilidad de y sea pequeña.

¹⁹Vaughman, Patrick R.A.D, Mineral Surfaces, 1995

Teóricamente es posible dividir la variabilidad del resultado de un experimento en dos partes: la originada por los factores que influyen directamente en el resultado del experimento, estudiados en sus distintos niveles o tratamientos, y la producida por el resto de los factores con influencia en el resultado del experimento desconocida o no controlable, que se conoce con el nombre de error experimental.

3.6.1. Diseño multifactorial

Estos diseños se presentan cuando dos o más factores (variables independientes) afectan a la variable respuesta (variable dependiente). Para cada factor se tienen varios niveles, que dividen la población total en grupos de tratamientos los distintos niveles de cada factor.

Un concepto importante a tener en cuenta en el modelo multifactorial de varianza es el análisis de las interacciones entre las variables (factores). Se dice que hay interacción entre A y B cuando la variable independiente A afecta a la variable dependiente de manera distinta según los diferentes niveles de otra variable independiente B. En síntesis, se trata, por tanto, de analizar si las variables independientes producen efectos distintos en función de los niveles de las otras variables independientes.

Para un modelo factorial de tres factores A, B y C se tiene la expresión general:

$$X_{ijk} = \mu + A_i + B_j + C_k + AB_{ij} + AC_{ik} + BC_{jk} + ABC_{ijk} + \epsilon_{ijkl} \quad (17)$$

$$i = 1 \dots t, j = 1 \dots r, k = 1 \dots s, l = 1 \dots n_{ijk}$$

Los términos A_i , B_j y C_k representan los efectos de los factores A, B y C (efectos principales). El término AB_{ij} representa el efecto de la interacción entre los factores A y B. El término AC_{ik} representa el efecto de la interacción entre los factores A y C. El término BC_{jk} representa el efecto de la interacción entre los factores B y C. El término ABC_{ijk} representa el efecto de la interacción entre los factores A, B y C. El término ϵ_{ijkl} representa el error experimental, que corresponderá a una variable aleatoria normal de media cero y varianza constante para cada uno.

En un modelo factorial de tres factores pueden ser los tres fijos, los tres aleatorios, uno aleatorio y dos fijos o dos aleatorios y el otro fijo.

Los diseños factoriales más ampliamente usados en experimentos son 2^k y 3^k . El primero se refiere a casos especiales cuando se tienen k factores cada uno con dos niveles y el otro también cuando se tienen k factores, cada uno con tres niveles.

4. HIPÓTESIS

La termoactivación ácida, a valores específicos de temperatura, tiempo y concentración de ácido clorhídrico, modifica la estructura laminar de la bentonita cálcica, aumentando de esta manera la capacidad de adsorción de cromo hexavalente.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

La presente investigación se llevó a cabo en cuatro etapas de trabajo, cuyas principales actividades se describen a continuación:

- Primera etapa: caracterización fisicoquímica de la bentonita cálcica proveniente de la mina “Cerro de las Lapas” mediante medición del % de humedad, FTIR, CIC e ICP-OES.
- Segunda etapa: activación termoácida de la bentonita cálcica. Las variables involucradas en esta etapa fueron la concentración del ácido, la temperatura y el tiempo de contacto. A través del análisis estadístico se seleccionó la mejor activación, mediante la medición de la CIC, y a esta muestra se le realizaron pruebas de ICP-OES y FTIR para determinar los cambios que experimentó la bentonita cálcica posterior al tratamiento termoácido.
- Tercera etapa: se realizaron pruebas de adsorción de Cr (VI) en aguas crudas artificiales con concentraciones conocidas a través de ensayos en lechos agitados para la determinación de las variables óptimas de pH, velocidad de agitación y la relación de adsorbente/adsorbato utilizado durante el proceso de adsorción así como la determinación de la cinética y la construcción de las isothermas de Freundlich y Langmuir.
- Cuarta etapa: se realizaron pruebas de FTIR a la bentonita termoactivada para analizar los cambios estructurales que experimentó durante el proceso de adsorción.

5.1. Materiales, reactivos y equipos

Materiales:

1. Bentonita cálcica, comprada en la empresa ROTOWA S.A.
2. Erlenmeyers de 1000, 600 y 250 mL
3. Balones de 1000, 250, 100 y 50 mL
4. Beaker de 2000, 1000, 500, 250 y 50 mL
5. Pipetas
6. Buretas
7. Probetas
8. Capsulas de porcelana
9. Vidrio reloj
10. Kit de filtración
11. Peras de succión
12. Pizetas
13. Magnetos
14. Papel filtro
15. Parafilm

Reactivos:

1. Ácido clorhídrico (HCl) concentrado.
2. Ácido Nítrico (HNO₃) concentrado.
3. Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) concentrado.
4. Alcohol etílico (CH₃CH₂OH) al 95%.
5. Hidróxido de Sodio (NaOH)
6. Agua destilada
7. Dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇)
8. 1,5 –Difenilcarbazona (C₁₃H₁₄N₄O)
9. Anhídrido Ptálico (C₈H₄O₃)
10. Carbonato de sodio (Na₂CO₃)
11. Fenolftaleína (C₂₀H₁₄O₄)

Equipos:

1. pH-metro ORION 410A
2. Espectrofotómetro UV-Visible GENESIS 2
3. Bomba al vacío GAST DOA-P704-AA
4. Agitador termomagnético FISHER SCIENTIFIC ISOTEMP
5. Campana extractora de gases LABCONCO
6. Termómetro de mercurio
7. Molino de disco
8. Tamizador WS Tyler RX-29
9. Balanza digital SARTORIUS CP224S
10. Horno BARNSTEAD THERMOLYNE
11. Desecador
12. Jar-tester PHIPPS & BIRD PB-700
13. Mufra BARNSTEAD THERMOLYNE 1400
14. Espectro infrarrojo con transformada de Fourier Alpha-T



(a)



(b)



(c)



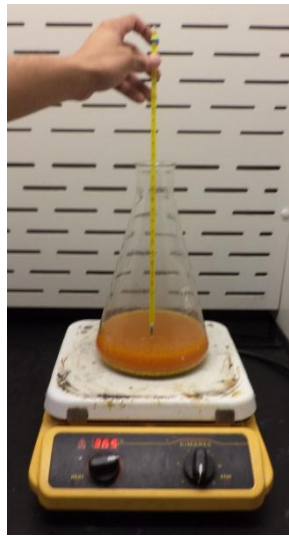
(d)



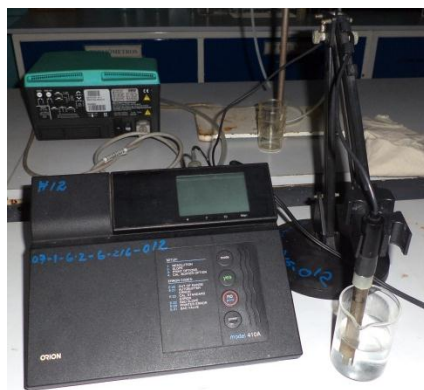
(e)



(f)



(g)



(h)



(i)



(i)



(k)

Figura 10. Equipos utilizados durante el desarrollo de la investigación. a) molino de discos, b) tamizador, c) balanza, d) horno, e) desecador, f) FTIR, g) agitador termo magnético, h) pH metro, i) agitador magnético, j) Jar-tester, k) espectrofotómetro UV-Visible.

5.1.2. Preparación de soluciones y estándares.

5.1.2.1 Agua cruda

La solución de cromo que se utilizó fue $K_2Cr_2O_7$ a una concentración de Cr (VI) inicial de 50 mg/L.

5.1.2.2. Solución madre de cromo.

Se secaron 141.4 mg de $K_2Cr_2O_7$ durante una hora a 180 °C, posteriormente se disolvieron en agua destilada y luego se diluyó a 1000 mL. 1 ml de esta solución es igual a 50 µg de Cromo.

5.1.2.3. Solución de cromo patrón

Se diluyeron 10 mL de solución madre de cromo en 100 ml de agua destilada. 1 mL = 5 µg de Cromo.

5.1.2.4. Ácido Clorhídrico 0.5 N, 2 N y 4N

0.5N: Se diluyeron 41.6 ml de HCl concentrado en 1000 mL de agua destilada

2N: Se diluyeron 166.6 ml de HCl concentrado en 1000 mL de agua destilada

4N: Se diluyeron 333.3 ml de HCl concentrado en 1000 mL de agua destilada

5.1.2.5. Solución de 1,5-difenilcarbazida.

Se disolvieron 0.2 g de 1,5 difenilcarbazida y 1 g de anhídrido ptálico en 200 mL de etanol.

5.1.2.6. Ácido Sulfúrico 1.2 M

Se agregaron lentamente 6.5 ml de ácido sulfúrico en 100 mL de agua.

5.2. Técnicas de caracterización bentonita cálcica

5.2.1. Humedad

La muestra se secó en un horno durante 24 horas a 104 °C; la pérdida de masa debido al secado se consideró que está constituida por agua. El contenido de agua se calculó como la relación a partir de la masa de agua y de la masa de la muestra seca por medio de la ecuación 18.

$$\%H = \left(\frac{m_h - m_s}{m_s} \right) 100 \quad (18)$$

5.2.2. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

El método escogido para determinar la CIC fue el de saturación con amonio (Soil Conservation Service, 1972), estos análisis se realizaron en el Laboratorio de Aguas y Suelos de la Universidad Nacional Agraria.

5.2.3. Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

El análisis por ICP-OES se realizó en el Laboratorio de Biotecnología de la Universidad Autónoma de Nicaragua. Los analitos cuantificados fueron Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Si, Na y Ti utilizando el Método USEPA 200.7.

5.2.4. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro marca Alpha-T SN100688, en un rango de barrido comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} , utilizando bromuro de potasio (KBr) anhidro como soporte, a una relación de 1:5 y aplicando una presión de 10 t.cm^{-2} , estas pruebas se realizaron en el Laboratorio de Operaciones y Procesos Unitarios de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Para poder hacer las lecturas por este método se debe pulverizar el sólido hasta que el tamaño de partícula sea menor que la longitud de onda de la radiación ($<2 \mu\text{m}$), evitando de esta manera los efectos de dispersión de la misma. Ver Anexo B-2.

5.3. Determinación de Cr (VI) a través Espectrofotometría UV-visible. Método Colorimétrico

Se utilizó el método colorimétrico 35000-Cr D. de los Métodos Normalizados. El Cr (VI) se determinó por una reacción con difenilcarbazida en solución ácida, produciéndose un color rojo-violeta, debido a la reacción con H_2SO_4 . Ver Anexo B-1.

6. DISEÑO EXPERIMENTAL

6.1. Activación termoácida

Para obtener un modelo que describa las influencias de las distintas variables controlables en el proceso de activación termoácida sobre la variable de interés (CIC), se eligió un diseño Factorial 3^3 con una réplica, por lo que, en total resultaron 54 experimentos.

Con la finalidad de obtener mejores resultados, la bentonita cálcica fue sometida a trituración en un molino de discos y luego tamizada. En la figura 10 se presentan los equipos que se utilizaron para esta etapa.

De la separación por tamizado se tomaron 3 diferentes diámetros de partícula promedio (2.58 mm, 2.03 mm y 0.8925 mm) los cuales fueron termoactivados bajo las siguientes condiciones: concentración 2 N de HCl, 8 h de tiempo de contacto y 90 °C de temperatura. Seguidamente, la bentonita cálcica se lavó sucesivamente con agua destilada hasta alcanzar un pH 5, ya que a pH inferiores el método seleccionado para realizar las lecturas de CIC presenta interferencias, luego fue secada por 24 h a 104 °C y pulverizada.

Posteriormente se midió la CIC y el resultado más bajo se tomó como indicativo de la destrucción de las capas laminares de la arcilla, por lo cual se trabajó con dicho diámetro.

Teniendo el diámetro específico de trabajo se realizaron los 54 experimentos de activación termoácida en donde se evaluó la concentración del ácido, el tiempo de contacto y la temperatura según el modelo estadístico de la tabla 7.

Tabla 7. Modelo estadístico de activación termoácida

Experimento No.	tiempo [h]	concentración [N]	temperatura [°C]
1			30
2		0.5	60
3			90
4			30
5	4	2	60
6			90
7			30
8		4	60
9			90
10			30
11		0.5	60
12			90
13			30
14	6	2	60
15			90
16			30
17		4	60
18			90
19			30
20		0.5	60
21			90
22			30
23	8	2	60
24			90
25			30
26		4	60
27			90

Con los datos obtenidos en los experimentos de la activación termoácida se hizo un análisis de varianza (ANOVA) y la separación por SNK, para definir los parámetros más influyentes en esta etapa del proceso.

6.2. Ensayos de adsorción

Para determinar los parámetros de adsorción óptimos se realizaron pruebas en lechos agitados con bentonita termoactivada, tomando en cuenta las variables que inciden en la capacidad de adsorción, como el pH, relación adsorbente/adsorbato y velocidad de agitación de dicho material, así como la construcción de las isothermas de Freundlich y Langmuir, y la cinética del proceso.

6.2.1. Lechos agitados

6.2.1.1. Estudio preliminar

Para analizar la influencia del pH, la relación adsorbente/adsorbato y velocidad de agitación, se utilizaron muestras de 500 mL de solución compuesta por Cr (VI) a una concentración de 5 mg/L. Una vez agitadas las muestras en el equipo Jar-Tester a 25°C, las muestras fueron filtradas al vacío por medio de un filtro de membrana de 0,45 µm, y la cantidad de metal remanente en el sobrenadante fue cuantificada por medio de espectrofotometría UV-Visible a través del método colorimétrico SM 3500 Cr-D.

Los porcentajes de adsorción fueron determinados mediante la ecuación (19)

$$\% \text{ adsorción} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (19)$$

En donde C_0 es la concentración inicial del metal y C_e es la concentración de equilibrio en [mg/L]. En este caso la concentración en equilibrio corresponde a la concentración final de la prueba, debido a que el equilibrio se estudió posteriormente en los experimentos que se realizaron en la determinación de la cinética.

En relación a la influencia del pH se trabajó con un rango de pH de 1 a 5, el cual fue corregido con la adición de ácido nítrico concentrado (HNO_3). Para cada muestra se utilizaron masas de 20 g de bentonita termoactivada y se agitaron en el equipo Jar-tester a 140 rpm durante 120 h, luego las muestras fueron tratadas para leer la concentración final.

Con respecto a la relación adsorbente/adsorbato se utilizaron distintas cantidades de masa (5, 10, 15, 25, 30, 40 y 50 g) de bentonita termoactivada con el pH óptimo de la prueba anterior. Después de agitadas las muestras por 120 horas a una velocidad de 140 rpm, las muestras fueron tratadas de la misma manera para leer la concentración final.

Para la determinación de la velocidad de agitación se trabajó con el pH y relación adsorbente/adsorbato óptima de las pruebas anteriores. Las distintas velocidades empleadas fueron 80, 100, 160, 200 y 300 rpm durante 120 horas a 25°C. Finalmente, las muestras se filtraron al vacío y se cuantificó la concentración en equilibrio del sobrenadante.

6.2.1.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción para el Cr (VI) fueron determinadas bajo las mismas condiciones experimentales utilizadas para la cinética. Las soluciones con el metal fueron preparadas a concentraciones de 2, 5, 7, 10, 12 y 15 mg/L. Posteriormente, y una vez obtenidos los datos experimentales, éstos fueron ajustados por medio de los modelos de Langmuir (1918) y Freundlich (1926).

6.2.1.3. Cinética de adsorción

La cinética de adsorción para el Cr (VI) fue realizada en el equipo Jar-Tester, con un volumen total de 1500 mL de solución compuesta por el metal ($C_0 = 15$ mg/L). Se utilizaron masas de 90, 120, 150 g. Se trabajó con el pH óptimo y la velocidad óptima obtenidos de las pruebas preliminares.

Una vez agitadas las muestras por 1, 2, 3, 6, 12, 18, 24, 36, 48, 72, 96, 120, 144, 168 y 192 h a la velocidad de revolución óptima a 25 °C, éstas fueron filtradas al vacío por medio de un filtro de membrana de 0,45 μm , y la cantidad de metal remanente en el sobrenadante fue cuantificada por medio de espectrofotometría UV-Visible.

La cantidad adsorbida, fue determinada mediante la ecuación (20)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{M} \quad (20)$$

En donde q_e es la cantidad adsorbida [mg/g], C_0 y C_e son la concentración inicial y de equilibrio del metal, respectivamente [mg/L], V es el volumen de la solución acuosa [L] y M es la masa de adsorbente utilizado [g].

7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1. Primera etapa: Caracterización fisicoquímica de la bentonita

Los elementos minoritarios de la bentonita cálcica natural se analizaron en el laboratorio de Biotecnología de la Universidad Autónoma de Nicaragua (UNAN-Managua), utilizando ICP-OES; sin embargo la digestión de las muestras se realizó solamente con agua regia debido a que el laboratorio no contaba con las instalaciones para llevar a cabo la digestión completa con ácido perclórico (HClO_4) y ácido fluorhídrico (HF).

Aunque esta metodología no está orientada para la determinación de elementos mayoritarios (Si y Al), éstos fueron cuantificados con la finalidad de comparar sus valores antes y después de la activación termoácida, debido a que en este proceso se produce la extracción de aluminio estructural y los cationes de intercambio²⁰ variando así la relación Si/Al.

En la tabla 8 se detallan los valores obtenidos por ICP-OES. Según los resultados (Ver anexo C-1), la arcilla presenta en su composición un alto contenido de calcio por lo que se clasifica como una bentonita cálcica y en menor proporción magnesio. Los valores altos de Si y Al indica que su mineralogía se orienta a los aluminosilicatos (esmeclitas).

²⁰ Vivas, M. y colaboradores. (2005). Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes.

Tabla 8. Composición química de la arcilla natural

Compuesto	Arcilla natural (%)
Aluminio	3.041
Calcio	1.001
Hierro	1.574
Potasio	0.214
Magnesio	1.064
Manganeso	0.035
Silicio	1.433
Sodio	0.051
Titanio	0.079

Por su parte, en el IR de la bentonita cálcica natural se observaron bandas anchas cercanas a 3621 y 3000 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de tensión de los grupos Si-OH que son atribuibles a la presencia de esmectita y montmorillonita, además de una banda ancha entre 1000 y 1110 cm^{-1} que se debe a las vibraciones de estiramiento de los grupos Si-O. También se evidencian vibraciones de tensiones de los enlaces Si-O-Si menores a 600 cm^{-1} . El pico a 795 cm^{-1} muestra la presencia de cuarzo (Ver figura 11).

El grupo OH⁻ a 3434 y 1640 cm^{-1} corresponde al agua absorbida durante la preparación de la pastilla así como el agua de hidratación contenida en la arcilla.

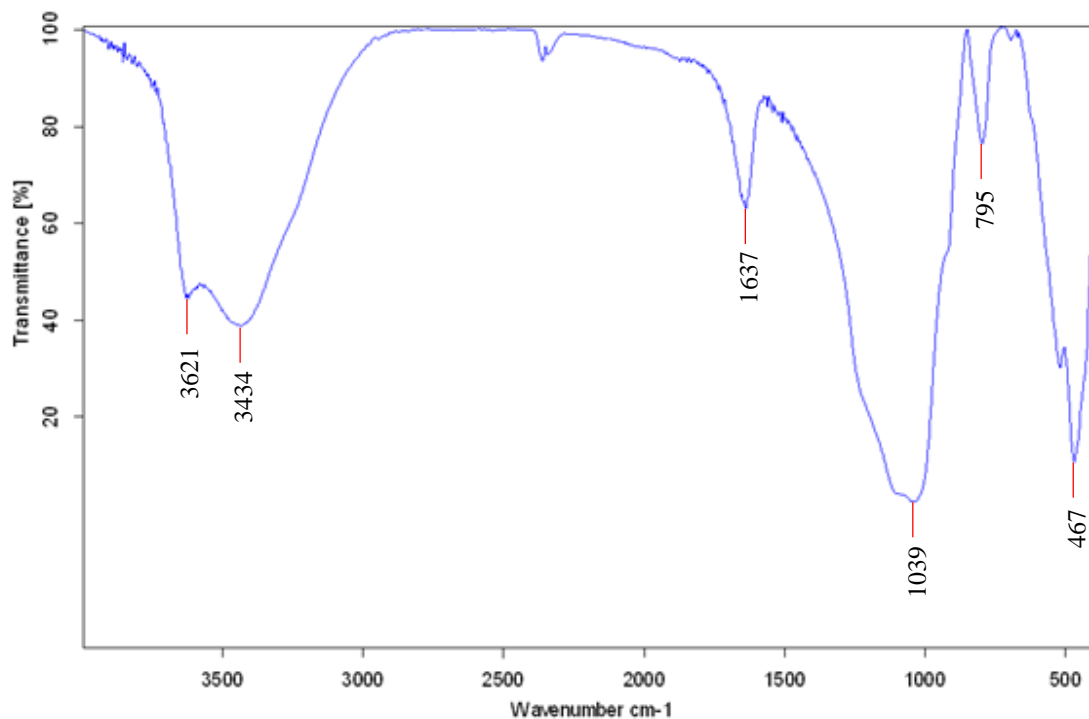


Figura 11. Espectro infrarrojo de la bentonita cálcica natural

Con respecto al análisis de la CIC, la arcilla natural arrojó un valor de 48 meq/100g, por lo cual puede ser clasificada como una arcilla poco hinchable, debido a esto su valor de humedad es bajo siendo este de 14.9%

7.2. Segunda etapa: Activación termoácida de bentonita cálcica

Las pruebas preliminares para determinar el diámetro óptimo de activación se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 9. Resultado de activación termoácida a distintos diámetros de partícula

Diámetro de partícula [mm]	CIC [meq/100g]
0.8925	15.38
2.03	15.69
2.58	15.70

Con los resultados obtenidos en los experimentos de activación termoácida a distintos diámetros de partícula se hizo el cálculo de la desviación estándar arrojando un valor de 0.18193. Debido a que, estadísticamente no existe diferencia significativa entre los distintos diámetros de trabajo, se decidió hacer los experimentos de activación con el mayor diámetro (2.58 mm), para mejorar la manejabilidad del material, disminuyendo las pérdidas de masa y facilitando los lavados sucesivos con agua destilada para la posterior medición de la CIC.

Con respecto al proceso de activación, la tabla 10 muestra los resultados del análisis de varianza de los 54 experimentos realizados, utilizando como variable respuesta la disminución de la CIC. Dicho análisis, con un nivel de confianza del 95%, indica que las variables más significativas durante el proceso de activación termoácida por orden de importancia fueron:

- Temperatura
- Concentración de ácido
- Temperatura *Concentración de ácido
- Tiempo de contacto
- Temperatura * Concentración de ácido*Tiempo
- Tiempo*Concentración de ácido

Tabla 10. Análisis de varianza

Fuente de Variación	GI	SC	CM	Fc	F _{5%}
Repetición	1	0.1014	0.1014	0.5088	4.23
Tiempo	2	41.6001	20.8001	104.38	3.37
Concentración	2	1757.7553	878.8776	4410.3	3.37
Temperatura	2	3268.2279	1634.1139	8200.2	3.37
Tiempo x Concentración	4	20.5135	5.1283	25.735	2.74
Tiempo x Temperatura	4	0.6423	0.1606	0.8058	2.74
Temperatura x Concentración	4	2386.3676	596.5919	2993.8	2.74
Tiempo x Concentración x Temperatura	8	47.0470	5.8809	29.511	2.32
Error	26	5.1812	0.1993		
Total	53	7527.4364			

Posteriormente se realizó un análisis de separación de medias por el método SNK con un 95% de nivel de confianza para categorizar los resultados obtenidos, encontrándose que:

- Las medias para el factor temperatura permiten establecer 2 categorías estadísticas diferentes, A y B; siendo la categoría A el valor más bajos de CIC (27.43 meq/100g de arcilla) el cual se obtuvo utilizando 90° C, seguidos por los valores de CIC de 45.45 y 41.83 meq/100g de arcilla, que se obtuvieron con las temperaturas de 30° y 60° C respectivamente correspondiendo a la categoría B. Debido a esto, se infiere que la temperatura de mayor significancia es de 90° C (Ver anexo A-7).

- El análisis de medias para el factor concentración afirma que existen dos categorías estadísticas diferentes entre sí. En la categoría A se ubica la concentración de HCl 4 N con valores promedios de CIC de 30.89 meq/100 g de arcilla, mientras que la categoría B agrupa las concentraciones de HCl 0.5 y 2 N con valores promedio de 44.79 y 39.02 meq/100 g de arcilla, no encontrándose diferencia significativa entre estos valores de concentración. Por esta razón se deduce que la concentración de HCl con mayor significancia es la de 4N (Ver anexo A-8).
- Para el factor tiempo la prueba SNK, arrojó que a 8 y 6 horas se obtuvieron los valores promedios de CIC de 37.5 y 37.70 meq/100g de arcilla respectivamente (categoría A); mientras que con el tiempo de 4 horas se obtuvo un valor de CIC de 39.47 meq/100g de arcilla (Categoría B). Por lo tanto, se asume que los tiempos de mayor significancia fueron de 6 y 8 horas y debido a que no hay diferencia significativa entre ambos, se decidió trabajar con el de menor tiempo (Ver anexo A-9).
- En la prueba SNK para el efecto de la interacción entre la temperatura y concentración se obtuvieron 5 categorías, siendo las más relevantes la categoría A con el valor promedio de CIC de 7.99 meq/100 g de arcilla (90°C y 4N) y la categoría B con el valor promedio de CIC de 29.89 meq/100g de arcilla (90°C y 2N). Debido a esto se deduce que la interacción de 90°C y 4N es la de mayor significancia (Ver anexo A-10).
- En lo concerniente a la interacción entre el tiempo y la concentración se obtuvieron 4 categorías, siendo la más relevante la categoría A con el valor promedio de CIC de 29.84 meq/100 g de arcilla (6 h y 4N) (Ver anexo A-11).

- En relación al efecto de los tres factores combinados, la prueba SNK realizada permite establecer 4 categorías diferentes, siendo la más relevante la categoría A con tres valores de CIC los cuales no muestran diferencia significativa entre ellos siendo A1- 6 h, 4N y 90°C con un valor de CIC de 5.58 meq/100 g de arcilla; A2- 8h, 4N y 90°C con un valor de CIC de 7.11 meq/100 g de arcilla; A3- 4h, 4N y 90°C con un valor de CIC de 11.29 meq/100 g de arcilla (Ver anexo A-12).

Al analizar estos resultados se seleccionó el tratamiento 6h, 4N y 90°C (experimento E18) para las posteriores pruebas de remoción de Cr (VI) en lechos agitados. Esta decisión está fundamentada en el hecho de que la temperatura de 90°C y la concentración de 4N en el análisis individual, fueron las que presentaron los mejores resultados y este mismo comportamiento se presentó en la interacción de estos dos factores con el tiempo de 6h, obteniendo los valores de CIC más bajos.

Con la finalidad de identificar las posibles modificaciones que sufrió la arcilla resultante del experimento E18 - a partir de este momento se denominará arcilla termoactivada - en sus sitios activos y en su composición química, se construyó su espectro de absorción en la región infrarroja por medio de FTIR y se cuantificaron sus elementos minoritarios y el % de Si y Al a través de ICP-OES (Ver anexo C-2).

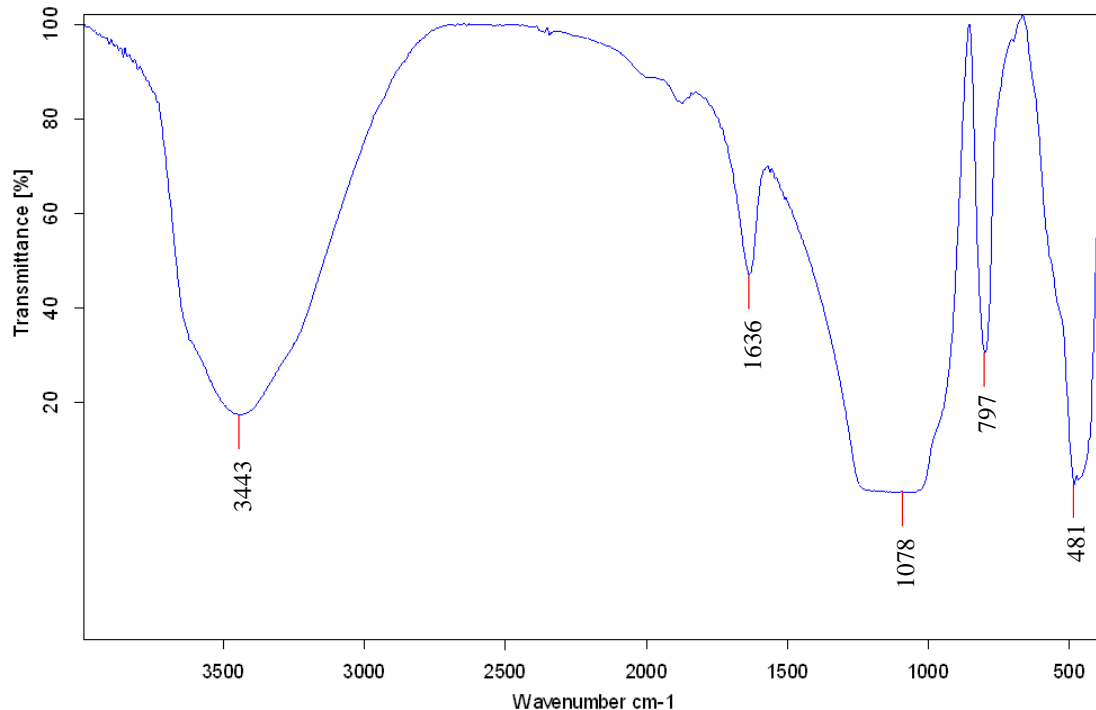


Figura 12. Espectro infrarrojo de la bentonita termoactivada

Al analizar el espectro infrarrojo de la arcilla termoactivada (Figura 12) se observaron modificaciones estructurales de las capas tetraédricas y octaédricas debido al tratamiento termoácido lo cual se refleja en las variaciones de la intensidad de los enlaces Si-O a 1078 cm^{-1} .

Un ligero cambio en la banda 3443 cm^{-1} a una frecuencia más alta indica alteraciones en la estructura de la esmectita y la disminución de los puentes de hidrógeno debido a la reducción del agua de hidratación. También se observó una disminución de la presencia de cuarzo en 797 cm^{-1} .

Al analizar los resultados de ICP-OES, según la tabla 11, se observa una reducción en las cantidades de Si y Al en comparación a la arcilla natural (ver tabla 8), lo que hace suponer que hubo un cambio en la estructura de las capas dioctaédricas. La reducción del óxido de titanio demuestra que el tratamiento termoácido es capaz de eliminar ciertas impurezas presentes en la arcilla.

Tabla 11. Composición química de la arcilla termoactivada

Compuesto	Arcilla activada [%]
Aluminio	0.653
Calcio	0.064
Hierro	0.186
Potasio	0.013
Magnesio	0.070
Manganeso	0.003
Silicio	0.765
Sodio	0.025
Titanio	0.072

7.3. Tercera etapa: Pruebas de remoción de Cr (VI) en aguas crudas artificiales mediante lechos agitados.

7.3.1. Estudio preliminar

Analizando la influencia del pH, los resultados obtenidos muestran que el porcentaje de adsorción de Cr (VI) aumenta al incrementar la concentración de protones, alcanzándose un máximo a pH igual a 1 obteniendo porcentajes de adsorción de 34% (Ver figura 13). A este valor inicial de pH, la superficie de la arcilla está altamente protonada, lo cual favorece la adsorción de Cr (VI) en su forma aniónica predominante (anión HCrO_4^{1-}) (Rao *et al.*, 1992).

Al aumentar el pH, el grado de protonación de la superficie disminuye y en consecuencia también se reduce el porcentaje de adsorción del contaminante. (Selvi *et al.*, 2001). Además, a consecuencia del aumento de pH ocurre una competencia entre los iones OH^- y los iones CrO_4^{2-} , por ende valores de pH > 5 no fueron estudiados.

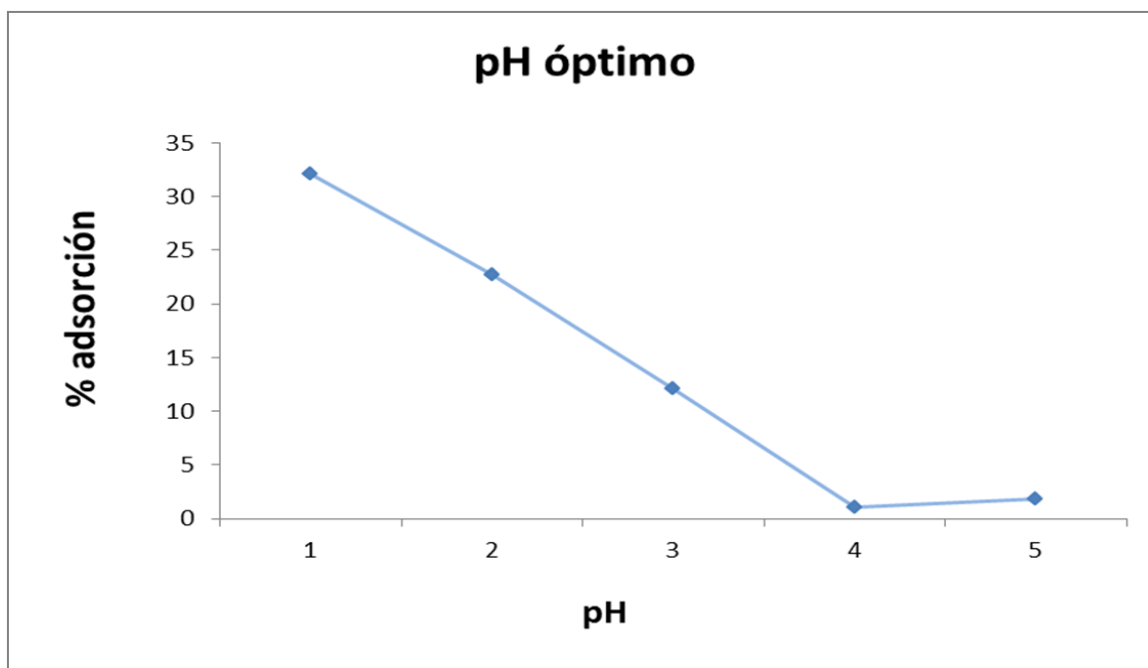


Figura 13. Influencia del pH en la adsorción de Cr (VI) en bentonita termoactivada (tiempo= 120 h, masa = 20 g, velocidad de agitación = 140 rpm, volumen = 500 mL). (Ver Anexo A-13).

Con respecto a la relación adsorbente-adsorbato empleadas se observó que al aumentar la masa de bentonita activada, se incrementó la adsorción de Cr (VI), debido a que hay más sitios disponibles para el ión metálico, pues la cantidad de adsorbente añadido determina el número de sitios de unión disponibles para la adsorción del mismo (Cervantes *et al.*, 2001), pero disminuye la densidad de adsorción, es decir, que desciende la cantidad adsorbida por unidad de masa debido a la insaturación de los sitios de adsorción o por la interacción de las partículas, tales como agregación, como resultado de la alta concentración del sorbente. Tal estado de agregación puede resultar en un descenso del área superficial total del sorbente y en un incremento de la longitud difusional (Shukla *et al.*, 2002).

Según la figura 14 se aprecia que la cantidad de masa más indicada para lograr una mejor adsorción es de 40 g para un volumen de 500 ml, ya que utilizando valores más elevados de masa la concentración de la solución no varía.

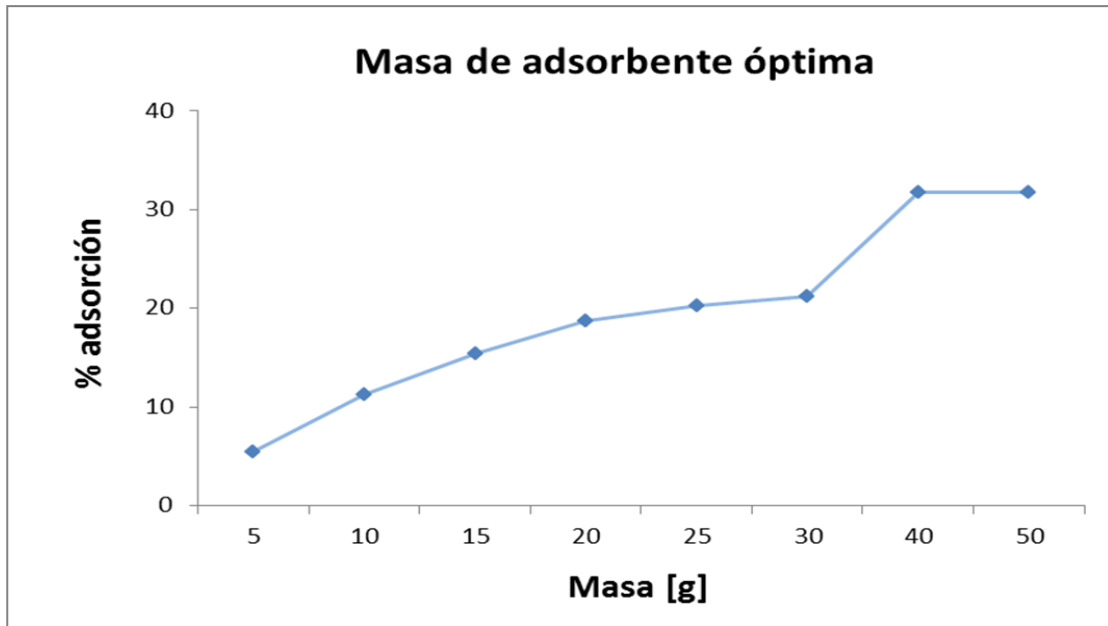


Figura 14. Masa de bentonita activada utilizada en la adsorción de Cr (VI), (tiempo= 120 h, pH = 1, velocidad de agitación = 140 rpm, volumen = 500 mL). (Ver Anexo A-14).

Analizando el comportamiento de la bentonita activada a distintas velocidades, se observó que a velocidades de 160 rpm el porcentaje de adsorción de Cr (VI) fue menor a 32%. Con velocidades de trabajo mayores a 200 rpm la adsorción del ion metálico fue del 96% (Ver figura 15). Esto indica que la cinética de adsorción del Cr (VI) en bentonita activada es lenta y requiere de velocidades de agitación superiores a 200 rpm para alcanzar su máxima capacidad de adsorción.

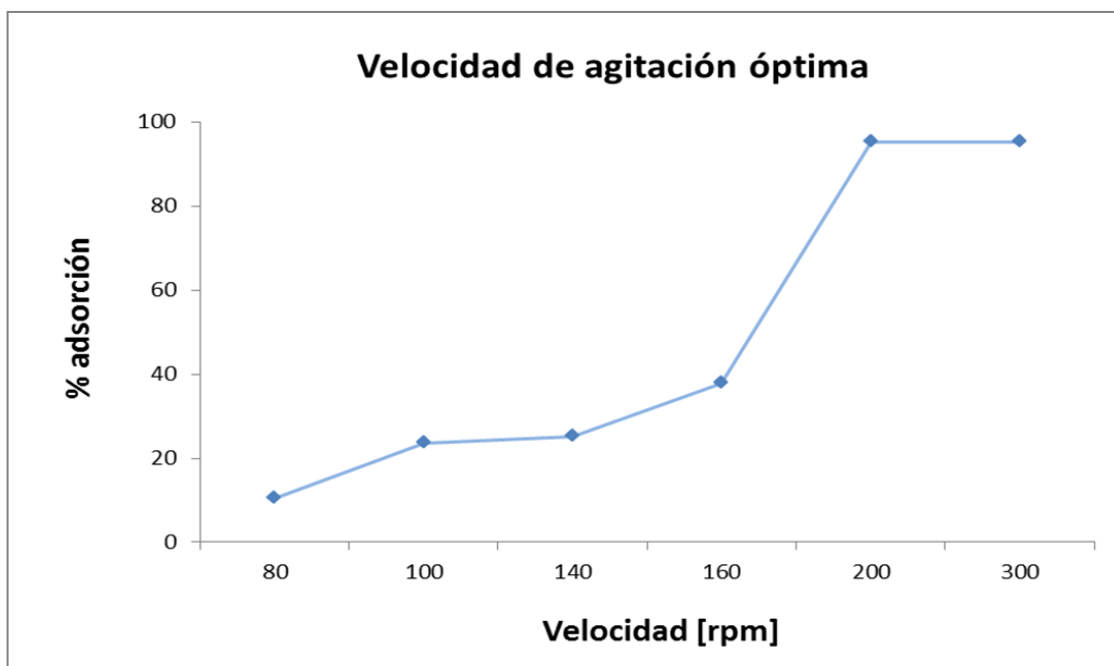


Figura 15. Velocidad de agitación utilizada en la adsorción de Cr (VI) en bentonita activada (tiempo= 120 h, pH = 1, masa = 40g, volumen = 500 mL). (Ver anexo A-15).

7.3.2. Isotermas de adsorción

En la figura 16 se presentan la capacidad de adsorción (q_e) versus la concentración en equilibrio (C_e), la cual tiene la forma de la isoterma denominada tipo II (ver figura 2, (b)) correspondiendo a la isoterma de Freundlich.

Este tipo de isotermas describen la adsorción en multicapas (fisisorción), las cuales tienen en cuenta interacciones débiles que pueden resultar en una mayor cantidad de metal adsorbido en la arcilla.

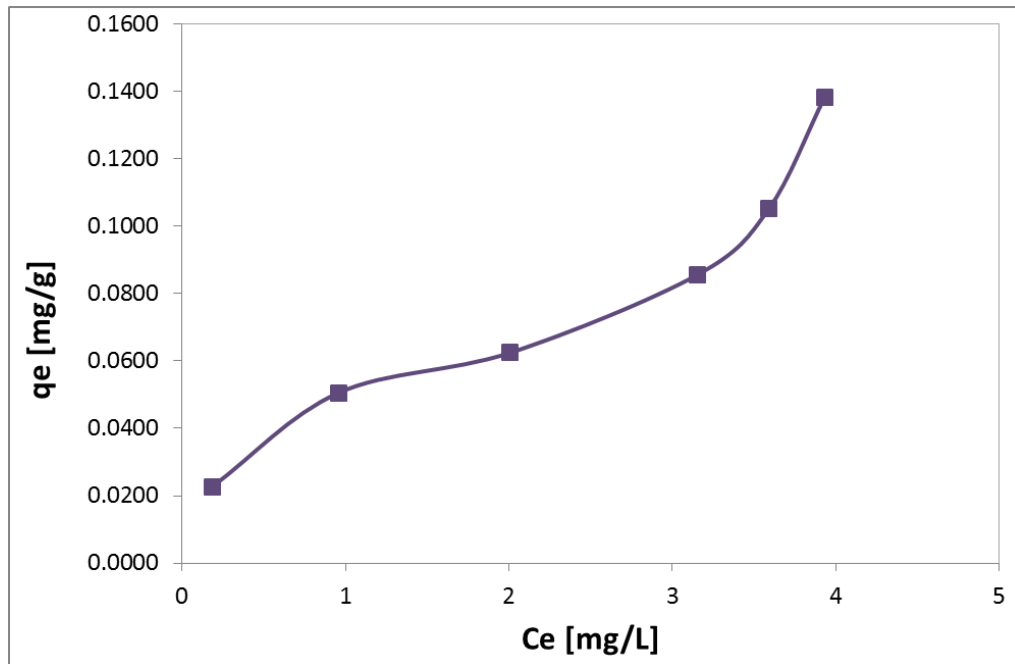


Figura 16. Isoterma de adsorción de Cr (VI) en bentonita termoactivada. (Ver Anexo A-16).

Mediante el análisis con el modelo matemático de Langmuir se linealizó la ecuación 1 (Figura 17) y se calcularon los parámetros q_{max} y b obteniéndose los valores de 0.16496 mg/g y 0.48664 L/mg respectivamente. El coeficiente de correlación para este modelo fue de 0.7042 por lo que los datos no se ajustan muy bien al mismo. En tabla 12 se resume las ecuaciones y los valores de los principales parámetros que representan este tipo de isoterma.

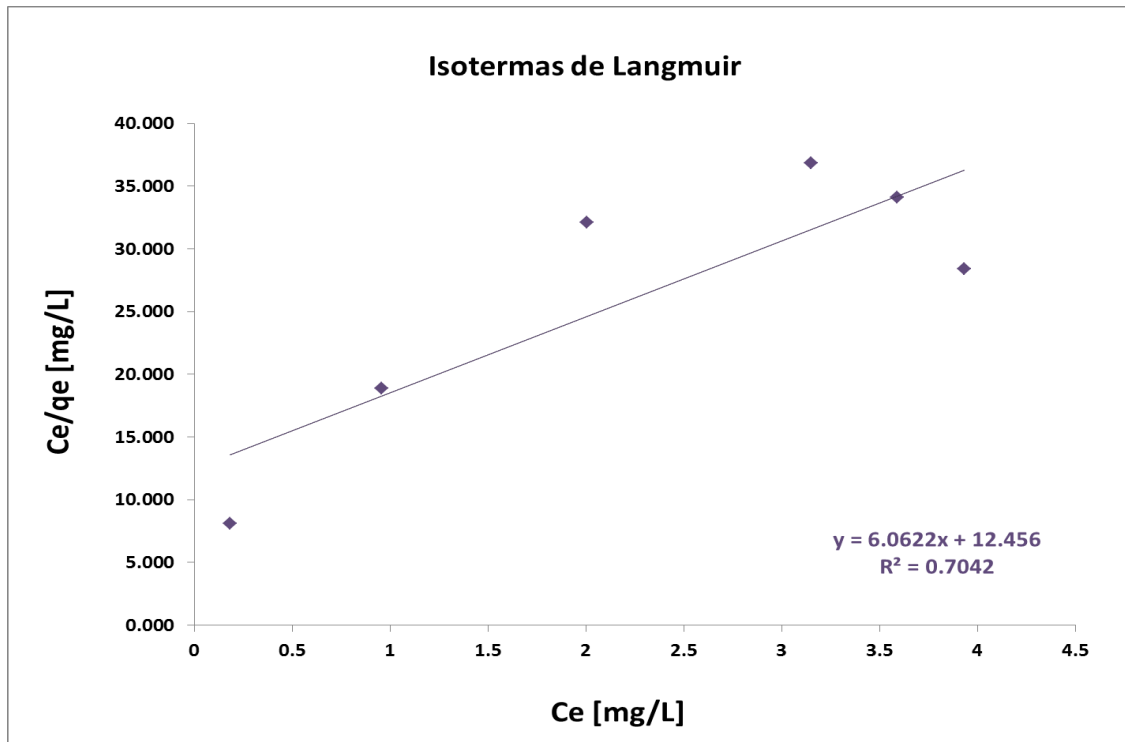


Figura 17. Isoterma de Langmuir para la adsorción de Cr (VI) en bentonita termoactivada (Ver Anexo A-17).

En la figura 18 se puede observar que los valores encontrados en el experimento de R_L se van alejando de 0. Es frecuente encontrar literatura donde los investigadores utilicen el parámetro R_L para definir la favorabilidad de fenómenos de adsorción sobre superficies homogéneas²¹.

Los valores encontrados del parámetro R_L en la arcilla en estudio y las concentraciones de Cr (VI) utilizadas están entre 0.5 y 0.12 por lo que se infiere que la adsorción en monocapa no es muy favorable.

²¹ Malkoc, Emine. (2006). Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of thujaorientalis. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 899-908.

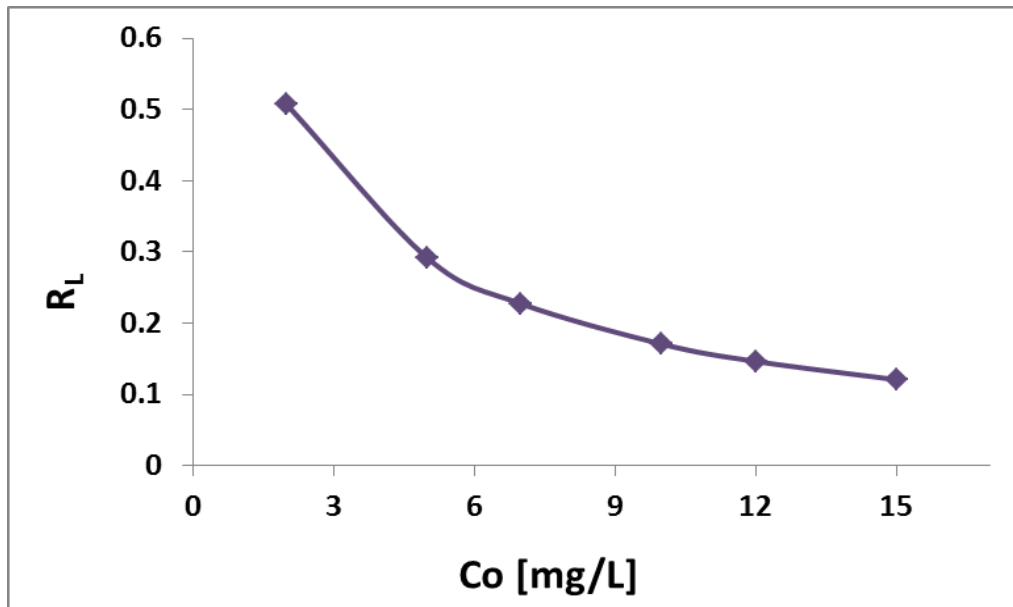


Figura 18. Variación de la constante R_L de Langmuir en función de la concentración de Cr (VI) (Ver Anexo A-18).

Por otro lado, el modelo empírico de Freundlich representa el proceso de adsorción en multicapas sobre superficies heterogéneas, donde los sitios de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar, se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente la fuerza del enlace decrece logaritmicamente al incrementar la ocupación de sitios de adsorción. La isoterma es representada por medio de la figura 19.

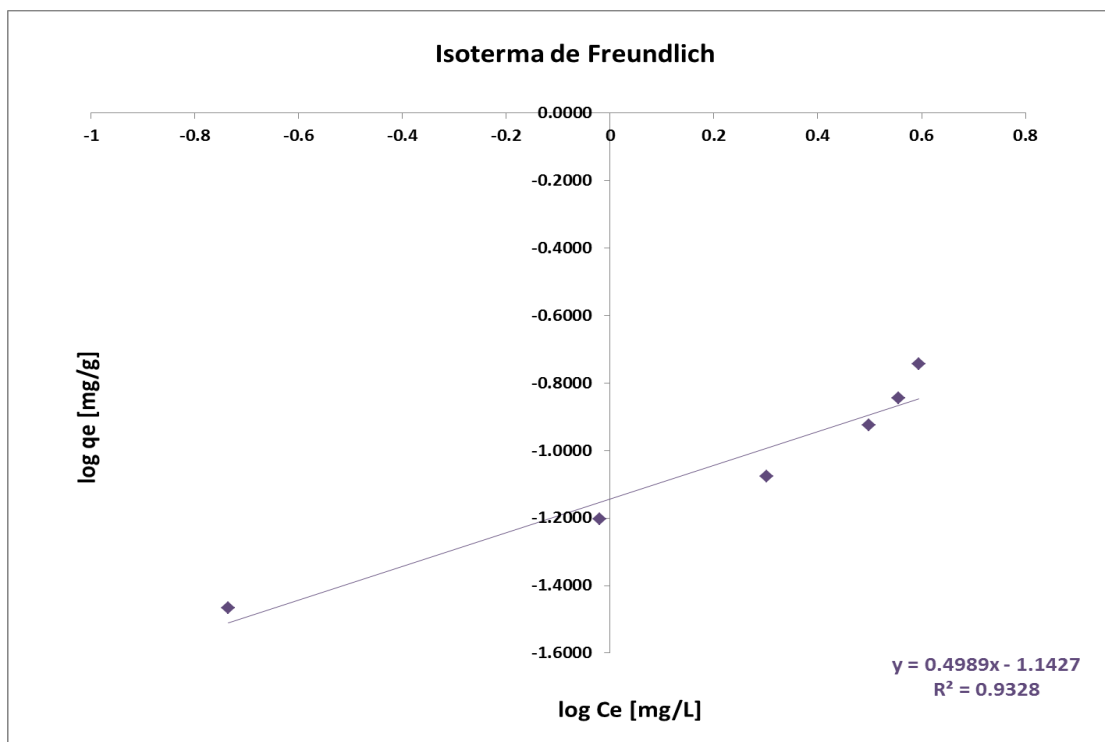


Figura 19. Isoterma de Freundlich para la adsorción de Cr (VI) en bentonita termoactivada (Ver Anexo A-19).

Para este modelo, se encontró un coeficiente de correlación R^2 de 0.9328, una capacidad de adsorción (K_f) de 0.071995 L/g y una intensidad de adsorción (n) de 0.4989. Este modelo asume que $1/n$ superior a 1, describe una adsorción favorable en multicapas, por el contrario si $1/n$ es menor a 1 se considera una adsorción desfavorable. En este estudio $1/n$ se encuentra por encima de la unidad (2.0044) por lo que se considera que este mecanismo de adsorción es favorable. La tabla 12 resume las ecuaciones y los valores de los principales parámetros que representan la isoterma.

Dicho resultado es coherente con lo encontrado al aplicar el modelo de Freundlich. Como se mencionó anteriormente, cuando el modelo de adsorción en multicapas se acepta (isoterma de Freundlich) se rechaza el de monocapa (isoterma de Langmuir).

Tabla 12. Resultados de las constantes, coeficientes de correlación y ecuaciones de los modelos de adsorción utilizados.

Isoterma	Ecuación linealizada	Parámetros
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} b}$	$q_{max} = 0.16496 \text{ mg/g}$ $b = 0.48664 \text{ L/mg}$ $R^2 = 0.7042$
Freundlich	$\log q_e = \log K_f + n \log C_e$	$K_f = 0.071995 \text{ L/g}$ $n = 0.4989$ $R^2 = 0.9328$

7.3.3. Cinética de adsorción

En las curvas de cinética obtenidas con las distintas masas de trabajo, para la adsorción de Cr (VI) en bentonita activada (Ver Figura 20), se observó que en términos de porcentaje de remoción de Cr (VI) y cantidad removida (Ver anexo A-20) se puede inferir que para las masas de 90, 120 y 150 g alcanzaron su tiempo de equilibrio en 168, 120 y 144 h, obteniéndose remociones del 69.1% (0.173 mg Cr⁺⁶/g adsorbente); del 73.987% (0.185 mg Cr⁺⁶/g adsorbente) y del 59.32% (0.148 mg Cr⁺⁶/g adsorbente) respectivamente.

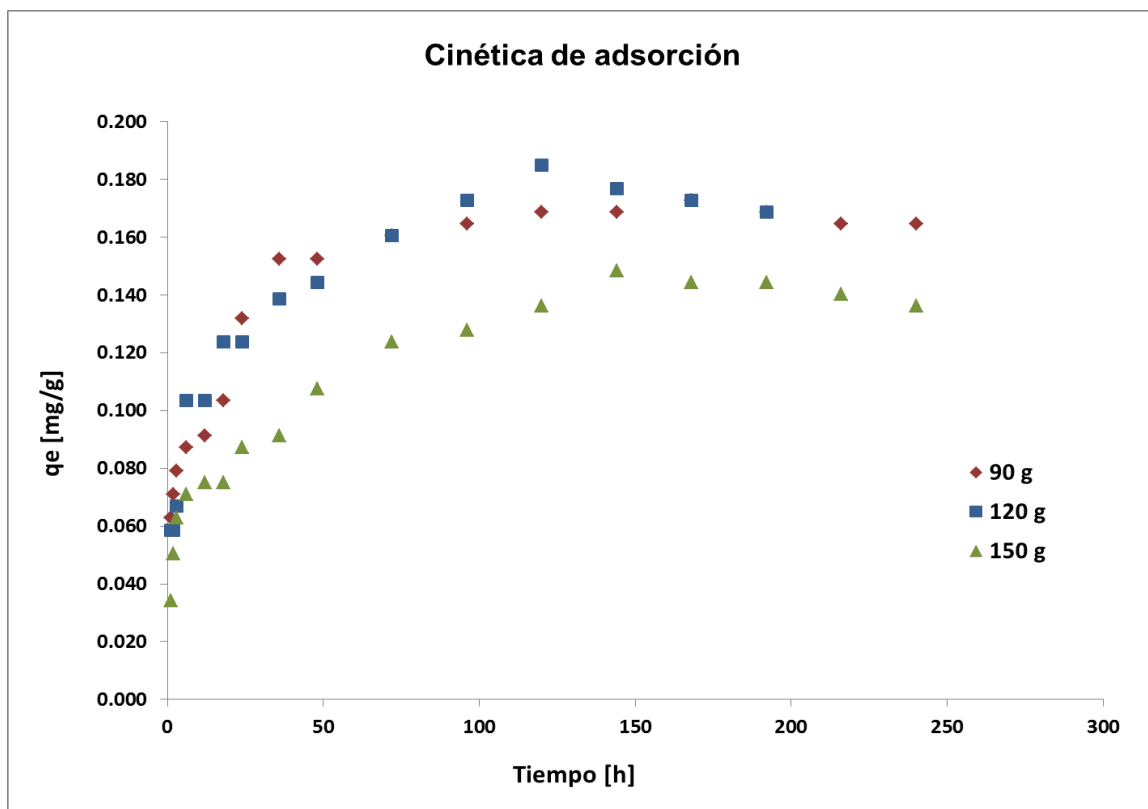
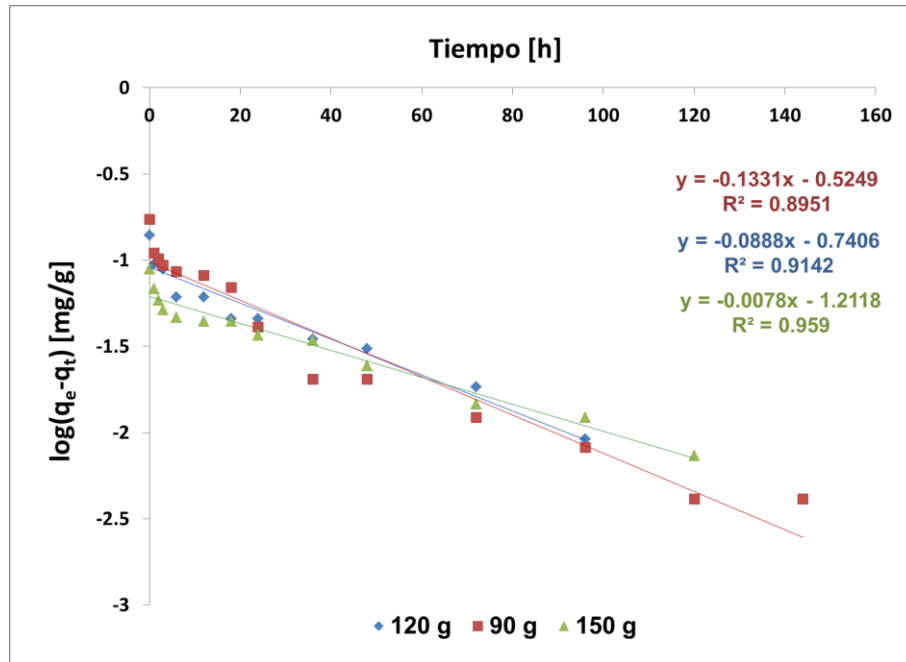


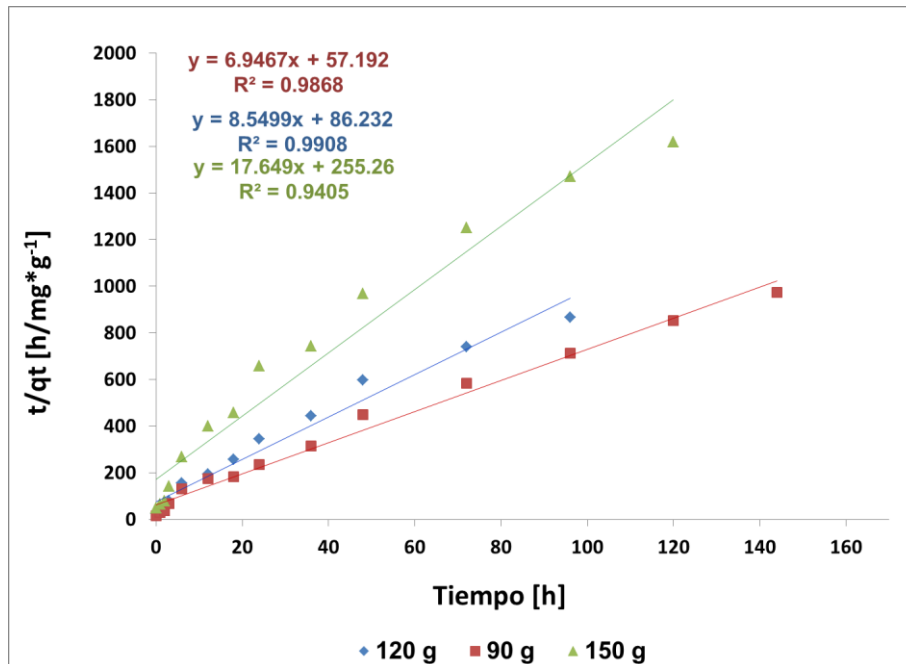
Figura 20. Cinética de adsorción en bentonita termoactivada a distintas masas (condiciones de trabajo: pH = 1, volumen = 1 500 mL, velocidad de agitación 200 rpm) (Ver anexo A-20).

7.3.3.1. Modelos cinéticos de adsorción

La aplicación de los modelos matemáticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, demuestra que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de pseudo segundo orden, con un coeficiente de correlación (R^2) de 0.9868 para 90g, 0.9908 para 120g y 0.9405 para 150g (Ver Figura 21), siendo la masa de 120g la que mejor se ajusta al modelo.



(a)



(b)

Figura 21. Modelos cinéticos de (a) Pseudo-primer-orden, (b) Pseudo-segundo-orden (Ver anexo A-21 y A-22).

Con los valores de la pendiente y la intersección de la forma lineal de los modelos matemáticos se calcularon los parámetros de la capacidad de adsorción y la constante de velocidad para los iones Cr (VI) en bentonita termoactivada a diferentes masas de adsorbente (Ver Tabla 13).

Tabla 13. Parámetros de los modelos cinéticos.

Modelo	Masa [g]	Constantes
Pseudo primer orden	90	$R^2 = 0.8951$; $k_1 = 0.30653$; $q_e = 0.29861$
	120	$R^2 = 0.9142$; $k_1 = 2.0451$; $q_e = 0.18172$
	150	$R^2 = 0.959$; $k_1 = 0.021878$; $q_e = 0.055157$
Pseudo segundo orden	90	$R^2 = 0.9868$; $k_2 = 0.84380$; $q_e = 0.14395$
	120	$R^2 = 0.9908$; $k_2 = 0.84773$; $q_e = 0.11696$
	150	$R^2 = 0.9405$; $k_2 = 1.2203$; $q_e = 0.056660$

En la figura 22, se puede observar la comparación de los gráficos del modelo de pseudo segundo orden para las masas de adsorbente de 90, 120 y 150 g con los datos experimentales. Los resultados sugieren que hay una buena correlación de los datos experimentales con el modelo propuesto, esto indica que el mecanismo controlante en la reacción global del proceso de adsorción de Cr (VI) en bentonita termoactivada es la adsorción del ión metálico en la superficie del adsorbente.

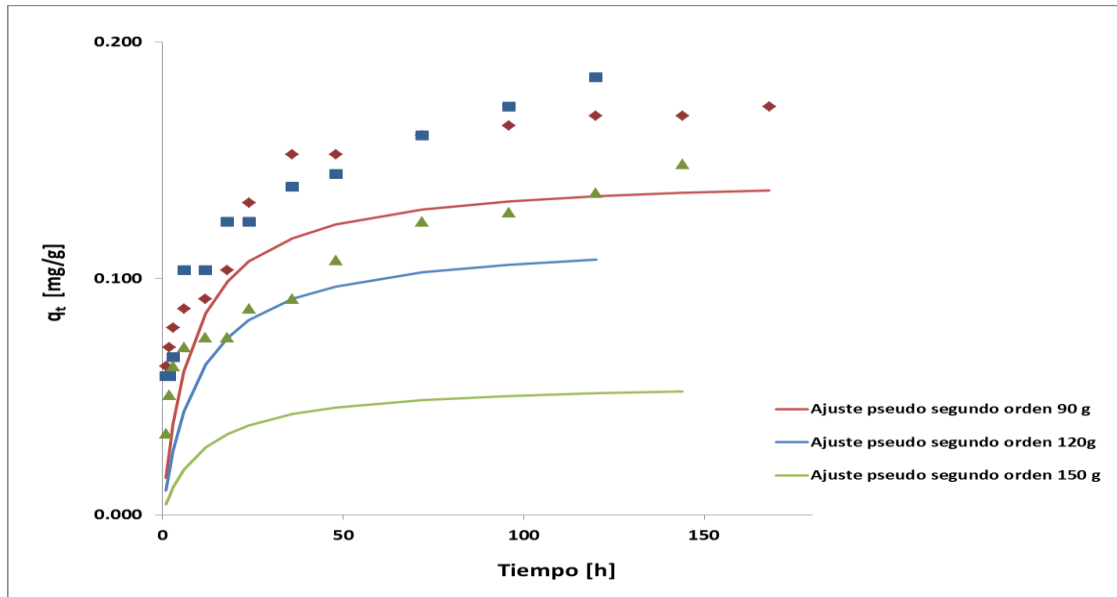


Figura 22. Comparación entre los datos experimentales y resultados del modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de Cr (VI) en bentonita termoactivada. (Ver anexo A-23)

7.3.4. Comprobación de hipótesis

Se realizaron pruebas de adsorción de Cr (VI) a concentraciones de 5 y 15 mg/ L en bentonita cálcica para corroborar la hipótesis.

Se llegó a la conclusión de que el tratamiento ácido con HCl a 4 N, 6 h de tiempo y 90° C de temperatura modificó la estructura de la arcilla formando los enlaces Si-O-H⁺, obteniéndose mejores porcentajes de adsorción en la bentonita termoactivada.

Con una concentración inicial de 5 mg/L, la bentonita cálcica absorbió un 52.12% y la bentonita termoactivada adsorbió el 99.23% y con una concentración inicial de 15 mg/L, la bentonita cálcica adsorbió 26.13% y la bentonita termoactivada adsorbió el 72.23%.

También se realizaron pruebas de FTIR-OES a la arcilla saturada de Cr (VI), para comprobar la adhesión del ión en la estructura de la bentonita termoactivada. En la figura 23, se puede observar la modificación de bandas que evidencian la formación de "ligaduras" químicas entre el ión metálico y la superficie de la bentonita termoactivada. A 3436 cm^{-1} se evidencian vibraciones de tensión Si-O-H, y otras a 1631 y 1249 cm^{-1} , vibraciones de deformación de los grupos hidroxilos, por la posible formación de enlaces del tipo $\text{SiO-H}\cdots\text{HCrO}_4^{1-}$. Y a 800 cm^{-1} se observa bandas intensa y mediana producto de la tensión Al-OH-Al.

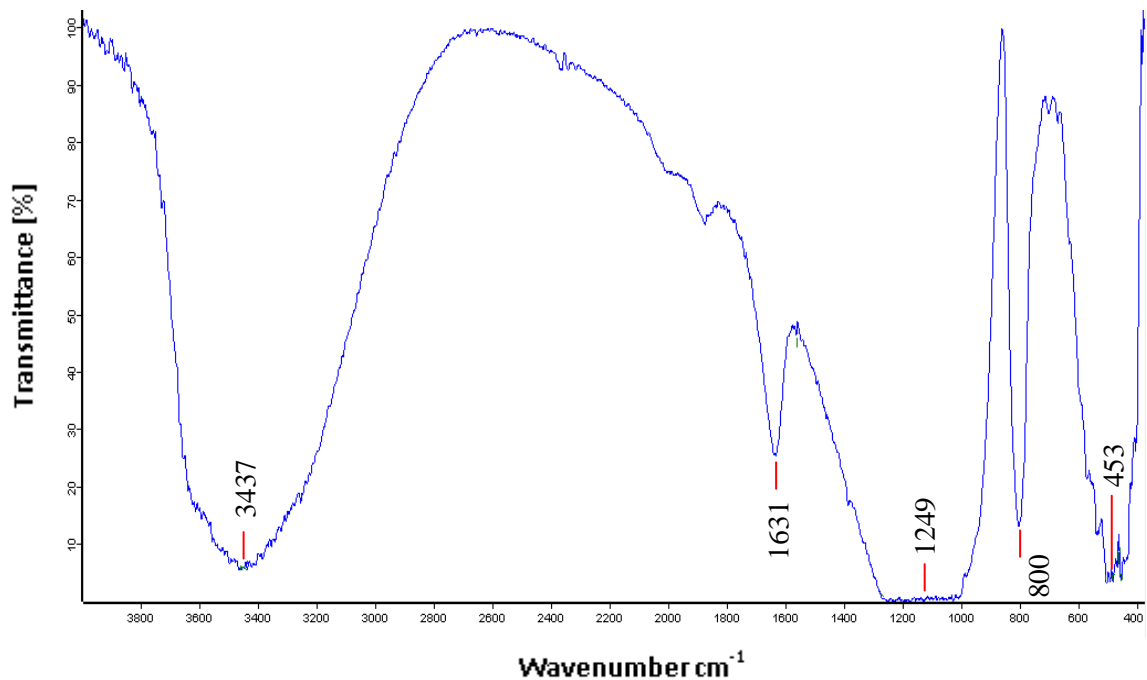


Figura 23. Espectro IR de la bentonita termoactivada saturada con Cr (VI)

8. CONCLUSIONES

La caracterización realizada a la bentonita natural por medio de ICP-OES demostró que su composición se orienta al grupo de los aluminosilicatos, siendo el calcio y el magnesio los principales cationes disponibles para ser intercambiados y en el análisis de FTIR se corrobora la presencia de dichos aluminosilicatos debido a las vibraciones de tensión de los grupos Si-OH así como la presencia de cuarzo como impureza.

En las pruebas preliminares de activación termoácida a distintos diámetros de partícula se comprobó estadísticamente mediante el análisis de la varianza que esta variable no era relevante en el proceso. Aplicando el diseño trifactorial a un 95% de nivel de confianza se demostró que todas las variables implicadas así como la interacción de las mismas influyen en el proceso de extracción de aluminio estructural y los cationes de intercambio variando así la relación Si/Al.

Al realizar la separación de medias por el método SNK con la finalidad de categorizar los resultados obtenidos a un nivel de confianza del 95%, se decidió termoactivar bajo las condiciones del experimento E18 (6 h, HCl 4N y 90°C) para las posteriores pruebas de remoción de Cr (VI) en lechos agitados. Esta decisión está fundamentada en el hecho de que a 90°C y a concentración de HCl 4N se reportaron los mejores resultados en el análisis individual de las variables y este mismo comportamiento se presentó en la interacción de estos dos factores con el tiempo de 6h, obteniendo los valores de CIC más bajos.

Bajo las condiciones de activación termoácida fijadas se construyó el espectro de absorción de la arcilla en la región infrarroja por medio de FTIR para analizar los posibles cambios resultando modificaciones estructurales en las capas tetraédricas y octaédricas lo que se ve reflejado en las variaciones de la intensidad de los enlaces Si-O a 1078 cm⁻¹. Así mismo se observó una disminución de la presencia de cuarzo en 797 cm⁻¹.

Al analizar los resultados de ICP-OES, se observó una reducción de los cationes de calcio (Ca) y magnesio (Mg) así como en las cantidades de Silicio y Aluminio lo que demuestra la destrucción de la estructura de las capas interlaminares de la arcilla.

En el estudio preliminar de lechos agitados se encontró que la adsorción de Cr VI en bentonita termoactivada decrece con el incremento del pH. A pH bajo (1-2), la superficie de la arcilla podría estar altamente protonada, lo cual favorece la adsorción del ión metálico en su forma aniónica predominante anión HCrO_4^{-1} . Así mismo se observó que la relación adsorbente-adsorbato óptima fue de 0.08 g adsorbente/mL de solución. La velocidad de agitación fue la variable más influyente durante esta etapa observándose % de adsorción incrementaba drásticamente al aumentar la velocidad a 200 rpm.

Las isothermas de adsorción se ajustaron de mejor manera al modelo de Freundlich, lo que indica que el proceso de adsorción se da en multicapas sobre superficies heterogéneas, donde los sitios de adsorción tienen distintas afinidades. Para este modelo, se encontró un coeficiente de correlación R^2 de 0.9344, una capacidad de adsorción de 0.071515 L/g y una intensidad de adsorción de 0.4922.

En términos de porcentaje de remoción de Cr (VI), con una C_0 de 15 mg/L, y cantidad removida se encontró que para las masas de 90, 120 y 150 g lograron su tiempo de equilibrio en 168, 120 y 144 h, alcanzándose remociones del 69.1% (0.173 mg Cr^{+6} /g adsorbente); del 73.987% (0.185 mg Cr^{+6} /g adsorbente) y del 59.32% (0.148 mg Cr^{+6} /g adsorbente) respectivamente.

La cinética de adsorción de Cr (VI) en bentonita termoactivada se describe por el modelo de pseudo segundo orden por lo tanto se considera que la adsorción debida a la formación de enlaces entre adsorbente y adsorbato se da en la monocapa de la superficie. Según la teoría, debido a la estructura del material el modelo que mejor se ajusta es el de difusión intrapartícula, sin embargo este comportamiento no se evidenció ya que probablemente en el tratamiento de activación termoácida la formación de mesoporos y microporos no fue la óptima y por ende la adsorción solamente se dio en la superficie del material.

Los resultados de este estudio muestran que la bentonita termoactivada, puede ser utilizada como adsorbente de Cr (VI). Sin embargo, la aplicación de bentonita termoactivada en sistemas de tratamientos de aguas naturales y residuales demanda información adicional acerca de la interacción entre los metales y la influencia de otros iones presentes simultáneamente en el sistema.

9. RECOMENDACIONES

Para la realización de futuros estudios relacionados a la adsorción de Cr VI y otros metales pesados con bentonita termoactivada en tratamientos de agua se recomienda:

- Realizar pruebas específicas para la determinación de la composición química (Fluorescencia de rayos X), mineralógica (Difracción de rayos X), superficie específica y propiedades texturales (volumen y diámetro de poro a través de BET) tanto a la arcilla natural como a la arcilla termoactivada para analizar los cambios en su composición y estructura durante el tratamiento termoácido.
- Optimizar el proceso de activación termoácida mediante un análisis de superficies extendidas así como experimentar con otros agentes activantes y realizar pruebas con un intervalo de variables más reducido.
- Determinar la cinética de adsorción de Cr (VI) en bentonita termoactivada a diferentes velocidades de agitación y tamaños de partícula.
- Posterior a la adsorción de los iones de Cr (VI) en la superficie específica de la arcilla se recomienda realizar un proceso de pilarización para la creación de tamices moleculares en vez de realizar la desorción del ión metálico.
- Experimentar la adsorción en bentonita termoactivada con otros iones metálicos y en mezclas binarias.

10. NOMENCLATURA

b	Constante de equilibrio de Langmuir	[L/mg]
C	Concentración del contaminante	[mg/L]
C _e	Concentración en equilibrio	[mg/L]
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico	[meq/100g]
H	Humedad	[%]
I	Interacción ordenado en el origen	[mg/g]
k	Coeficiente de velocidad de la reacción	[mg/L*min]
k ₁	Constante de velocidad de adsorción de p-seudo primer orden	[min ⁻¹]
k ₂	Constante de velocidad de adsorción de p-seudo segundo orden	[g/mg*min]
k _i	Constante de velocidad de adsorción de	[g/mg*min]
M	Masa de adsorbente	[g]
pH	Potencial de hidrógeno	
q _e	Capacidad de adsorción	[mg/g]
q _{max}	Cantidad máxima que puede ser adsorbida	[mg/g]
T	Temperatura	[°C]
v	Velocidad	[rpm]
V	Volumen	[ml]

11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Baez, C. y colaboradores. Estudio de las condiciones de reacción para la obtención de Sílica Gel Adsorbente (SGA) Universidad Nacional de Colombia.
2. Dixon, J.B. and Weed, S.B. (1989) *Minerals in soil environments*. Madison, Wis.: Soil Science Society of America.
3. Greenberg, A. (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Centennial Edition, 21st Edition.
4. Madejová, J. (2003). *Vibrational Spectroscopy*.
5. Nakamoto, K. (1997). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds*. Ed. John Wiley & Sons. Inc.
6. Orozco, M. (2002). *Operaciones unitarias*. Editorial Limusa.
7. Rouquerol, J. and Sing, K. (1998). *Adsorption by powder solids*. McGraw-Hill.
8. Treybal, R. (1980). *Operaciones de transferencia de masa*. McGraw-Hill, 2da edición.
9. Vanloon, G. and Duffy, S. (1998). *Environmental Chemistry: A global perspective*. Environmental Chemistry: A global perspective.
10. Agouborde, L. (2008). *Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales*. Tesis de Maestría, Universidad de la Frontera, Facultad de Ingeniería, ciencia y administración, Temuco, Chile.

11. Bravo, N. (2004). *Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos*. Tesis de pregrado, Universidad de Belgrano, Buenos aires, Argentina.
12. Cruz, V. (1985). *Investigaciones geológicas con cálculos de reserva en el yacimiento de bentonita La quesera*. Instituto de energía y minas, Nicaragua.
13. Gil, P. y Edison, H. (1997). *Remoción de cromo de la industria de curtiembres utilizando mallas moleculares*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Ingeniería Química, Santafé de Bogotá.
14. Gutarra, A., Tuesta, K., SunKou, M.R. (2005). *Tratamiento de efluentes de la Industria Textil por adsorción sobre arcillas y degradación fotocatalítica*. TECNIA, 15, N°1, 31-40.
15. Hernández, R., Rojas, J. y SunKou, M.R. (2001). *Empleo de arcillas modificadas en el tratamiento de efluentes galvánicos*. Boletín de la Sociedad Química del Perú, 67, N°1, 22 – 32.
16. IARC. (1982). Chromium and certain chromium compounds. In: IARC, monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. *Chemicals, industrial processes and industries associated with cancer in humans*. IARC monographs, 1(1), 5-39.
17. Lazo, J.C., Navarro, A.E. y Sunkou, M.R. (2008). *Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes de fenol*. Rev. Soc. Quim. Perú, 74, N° 1, 3-19.
18. Leguey, S. (2001). *Alteración alcalina hidrotermal de la barrera de bentonita por aguas intersticiales de cementos*. Publicación técnica de Universidad Autónoma de Madrid, España.

19. Outridge, P.M. and Schuehammer, A.M. (1993). Bioaccumulation and toxicology of chromium: implications for wildlife. *Review of Environmental Contamination and Toxicology* (130), 31-77.
20. Simon and Schuster. (1978) *Guide to rocks and minerals*. Fireside.
21. Slavek, J., Pickering W.F. (1981). *Water, Air, Soil Pollution*. Vol. 16, 209.
22. Srivastava, Tyagi R., Pant N., Pal N. (1989). *Environmental Technology*. Vol. 10, 3.
23. Treviño, P. (2009). *Estudio de reducción de iones Cr^{+6} por medio de aluminio*. Tesis de Maestría, Universidad Iberoamericana, Ciencias en Ingeniería química, México, D.F.
24. Tuesta, G.E, Vivas, M., SunKou, M.R. (2005). *Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes*. Rev. Soc. Quim. Perú, 71, N° 1, 26-36.
25. USPHS. (1997). Toxicological profile for chromium. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*. U.S. Public Health Service.
26. <http://www.texascenter.org/publications/torreon.pdf>. Consultado 01 de noviembre de 2011.
27. <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cr.htm>. Consultado 01 de noviembre de 2011.
28. <http://www.quantyka.com.mx/catalogo/HDSM/Puros/cromo.htm>. Consultado 05 de noviembre de 2011.

29. http://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S071807642006000200006&script=sci_arttext. Consultado el 18 de noviembre de 2011.
30. <http://www.itinerario.psico.edu.uy/NormasAPA.htm>. Consultado el 02 de diciembre de 2011.
31. http://www.xtec.cat/~gjimene2/llicencia/students/bscw.gmd.de_bscw_bscw.cgi_d32831092-1___Cr_tecni_mampel.html. Consultado el 10 de diciembre de 2011.
32. http://www.ecoportal.net/Temas_Especiales/Contaminacion/Metales_Pesados_Ambiente_y_Salud. Consultado el 20 de diciembre de 2011.
33. <http://impreso.elnuevodiario.com.ni/2006/05/24/departamentales/20124>. Consultado el 28 de diciembre de 2011.
34. <http://www.todomonografias.com/quimica/agua-propiedades-fisicas-y-quimicas-parte-3/>. Consultado el 03 de enero de 2012.
35. http://www.chemistryreference.com/pditable/q_elements.asp?language=es&Symbol=Cr. Consultado el 12 de enero de 2012.
36. <http://www.unalmed.edu.co/~geotecni/GG-08.pdf>. Consultado el 12 de marzo de 2012.
37. http://members.fortunecity.com/rednovohcop/H/dis_rota.html. Consultado el 15 de marzo de 2012.

38. http://www.unac.edu.pe/documentos/organizacion/vri/cdcitra/Informes_Finales_Investigacion/Abril_2011/IF_VIVANCO_FIPA/g_Capitulo%203_%20Introducci%F3n%20a%20planeamientos%20.pdf. Consultado el 20 de marzo de 2012.
39. www.ucm.es/info/crismine/Edafologia.../Minerales_arcilla.ppt. Consultado el 3 de julio de 2012.
40. http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium#cite_note-Crspeci-9. Consultado el 22 de noviembre de 2013.
41. <http://glosarios.servidor-alicante.com/geologia/dendritico-ca>. Consultado el 22 de noviembre de 2013.
42. <http://es.wikipedia.org/wiki/Montmorillonita>. Consultado el 22 de noviembre de 2013.
43. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309026686007>. Consultado el 16 de diciembre de 2013.
44. <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/rcolquim/article/view/23151/28390>. Consultado el 16 de diciembre de 2013.
45. <http://web.usal.es/~burgui/simfit/ajustecurvas.pdf>. Consultado el 10 de enero de 2014.

ANEXOS

Anexo A: Tablas

Anexo B: Métodos de Análisis

Anexo C: Certificados de Análisis

ANEXO A: Tablas

- A-1: Tabla de valores de tamices ASTM y su equivalencia en tamices Tyler
- A-2: Tabla de distribución de Fisher al 95% de confiabilidad
- A-3: Tabla de q_α para la prueba de Tukey
- A-4: Tabla de resultados de activación
- A-5: Totales e interacciones de los valores de CIC
- A-6: Media para los factores principales e interacciones de los valores de CIC
- A-7: Separación de medias por SNK para factor temperatura
- A-8: Separación de medias por SNK para factor concentración
- A-9: Separación de medias por SNK para factor tiempo
- A-10: Separación de medias por SNK para interacción temperatura*concentración
- A-11: Separación de medias por SNK para interacción tiempo*concentración
- A-12: Separación de medias por SNK para interacción temperatura*concentración*tiempo
- A-13: Determinación de pH óptimo de adsorción
- A-14: Determinación de cantidad de masa de arcilla
- A-15: Determinación de velocidad de agitación.
- A-16: Valores para la construcción de la isoterma de adsorción de Cr (VI)
- A-17: Valores para la construcción de la Isoterma de Langmuir.
- A-18: Valores del parámetro R_L a distintas concentraciones. Isoterma de Langmuir.
- A-19: Valores para la construcción de la Isoterma de Freundlich.
- A-20: Datos para la construcción de la curva de la cinética de adsorción
- A-21: Datos del estudio del modelo de p-seudo primer orden de la cinética de adsorción de iones Cr (VI) en bentonita termoactivada
- A-22: Datos del estudio del modelo de p-seudo segundo orden de la cinética de adsorción de iones Cr (VI) en bentonita termoactivada.
- A-23: Datos del estudio del ajuste de los datos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden de la cinética de adsorción de iones Cr (VI).

A-1: Tabla de valores de tamices ASTM y su equivalencia en tamices Tyler

W. S. TYLER



ASTM Sieve Chart and **TYLER** Equivalents

SIEVE DESIGNATION		SIEVE OPENING		NOMINAL WIRE DIAMETER		TYLER SCREEN
STANDARD (a)	ALTERNATIVE	MM	IN (APPROX. EQUIVALENTS)	MM	IN (APPROX. EQUIVALENTS)	SCALE EQUIVALENT DESIGNATION
125 mm	5 in.	125.000	5.0000	6.000	0.3150	-
106 mm	4.24 in.	106.000	4.2400	6.400	0.2520	-
100 mm	4 in. (b)	100.000	4.0000	6.300	0.2480	-
90 mm	3 1/2 in.	90.000	3.5000	6.080	0.2394	-
75 mm	3 in.	75.000	3.0000	5.800	0.2283	-
63 mm	2 1/2 in.	63.000	2.5000	5.500	0.2165	-
53 mm	2.12 in.	53.000	2.1200	5.150	0.2028	-
50 mm	2 in. (b)	50.000	2.0000	5.050	0.1988	-
45 mm	1 3/4 in.	45.000	1.7500	4.850	0.1909	-
37.5 mm	1 1/2 in.	37.500	1.5000	4.590	0.1807	-
31.5 mm	1 1/4 in.	31.500	1.2500	4.250	0.1665	-
26.5 mm	1.06 in.	26.500	1.0600	3.900	0.1535	1.050 in.
25.0 mm	1.00 in. (b)	25.000	1.0000	3.800	0.1496	-
22.4 mm	7/8 in.	22.400	0.8750	3.500	0.1378	0.883 in.
19.0 mm	3/4 in.	19.000	0.7500	3.300	0.1299	0.742 in.
16.0 mm	5/8 in.	16.000	0.6250	3.000	0.1181	0.624 in.
13.2 mm	0.530 in.	13.200	0.5300	2.750	0.1083	0.525 in.
12.5 mm	1/2 in. (b)	12.500	0.5000	2.670	0.1051	-
11.2 mm	7/8 in.	11.200	0.4380	2.450	0.0965	0.441 in.
9.50 mm	3/8 in.	9.500	0.3750	2.270	0.0894	0.371 in.
8.00 mm	5/16 in.	8.000	0.3120	2.070	0.0815	2 1/2 Mesh
6.70 mm	0.265 in.	6.700	0.2650	1.870	0.0736	3 Mesh
6.30 mm	1/4 in. (b)	6.300	0.2500	1.620	0.0717	-
5.60 mm	No. 3 1/2 (c)	5.600	0.2230	1.680	0.0661	3 1/2 Mesh
4.75 mm	No. 4	4.750	0.1870	1.540	0.0606	4 Mesh
4.00 mm	No. 5	4.000	0.1570	1.370	0.0539	5 Mesh
3.35 mm	No. 6	3.350	0.1320	1.250	0.0484	6 Mesh
2.80 mm	No. 7	2.800	0.1100	1.100	0.0430	7 Mesh
2.36 mm	No. 8	2.360	0.0937	1.000	0.0394	8 Mesh
2.00 mm	No. 10	2.000	0.0787	0.900	0.0354	9 Mesh
1.70 mm	No. 12	1.700	0.0661	0.810	0.0319	10 Mesh
1.40 mm	No. 14	1.400	0.0555	0.725	0.0285	12 Mesh
1.18 mm	No. 16	1.180	0.0469	0.650	0.0256	14 Mesh
1.00 mm	No. 18	1.000	0.0394	0.580	0.0228	16 Mesh
850 um	No. 20	0.850	0.0331	0.510	0.0201	20 Mesh
710 um	No. 25	0.710	0.0278	0.450	0.0177	24 Mesh
600 um	No. 30	0.600	0.0234	0.390	0.0154	28 Mesh
500 um	No. 35	0.500	0.0197	0.340	0.0134	32 Mesh
425 um	No. 40	0.425	0.0165	0.290	0.0114	35 Mesh
355 um	No. 45	0.355	0.0139	0.247	0.0097	42 Mesh
300 um	No. 50	0.300	0.0117	0.215	0.0085	48 Mesh
250 um	No. 60	0.250	0.0098	0.180	0.0071	60 Mesh
212 um	No. 70	0.212	0.0083	0.152	0.0060	65 Mesh
180 um	No. 80	0.180	0.0070	0.131	0.0052	80 Mesh
150 um	No. 100	0.150	0.0059	0.110	0.0043	100 Mesh
125 um	No. 120	0.125	0.0049	0.091	0.0036	115 Mesh
106 um	No. 140	0.106	0.0041	0.076	0.0030	150 Mesh
90 um	No. 170	0.090	0.0035	0.064	0.0025	170 Mesh
75 um	No. 200	0.075	0.0029	0.053	0.0021	200 Mesh
63 um	No. 230	0.063	0.0025	0.044	0.0017	250 Mesh
53 um	No. 270	0.053	0.0021	0.037	0.0015	270 Mesh
45 um	No. 325	0.045	0.0017	0.030	0.0012	325 Mesh
38 um	No. 400	0.038	0.0015	0.025	0.0010	400 Mesh
32 um	No. 450		0.0012	0.021		
25 um	No. 500		0.0010	0.020		
20 um	No. 635		0.0008	0.0006		

(a) These standard designations correspond to the values for test sieves specified as recommended by the International Standards Organization in Geneva, (see it website)
 (b) These sieves are not in the fourth root of 2 Series, but they have been included because they are common usage
 (c) These numbers (1/2 to 400) are the approximate number of openings per linear inch but it is preferred that the sieve be identified by the standard designation in millimeters or microns (1000 microns = 1 mm)

A-2: Tabla de distribución de Fisher al 95% de confiabilidad

$1 - \alpha = 0.95$

v_1 = grados de libertad del numerador

$1 - \alpha = P (F \leq f_{\alpha, v_1, v_2})$

v_2 = grados de libertad del denominador

$v_2 \backslash v_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	161.446	199.499	215.707	224.583	230.160	233.988	236.767	238.884	240.543	241.882	242.981	243.905	244.690	245.363	245.949	246.466	246.917	247.324	247.688	248.016
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.329	19.353	19.371	19.385	19.396	19.405	19.412	19.419	19.424	19.429	19.433	19.437	19.440	19.443	19.446
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.785	8.763	8.745	8.729	8.715	8.703	8.692	8.683	8.675	8.667	8.660
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.936	5.912	5.891	5.873	5.858	5.844	5.832	5.821	5.811	5.803
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.704	4.678	4.655	4.636	4.619	4.604	4.590	4.579	4.568	4.558
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.027	4.000	3.976	3.956	3.938	3.922	3.908	3.896	3.884	3.874
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.603	3.575	3.550	3.529	3.511	3.494	3.480	3.467	3.455	3.445
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.688	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.313	3.284	3.259	3.237	3.218	3.202	3.187	3.173	3.161	3.150
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.102	3.073	3.048	3.025	3.006	2.989	2.974	2.960	2.948	2.936
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.943	2.913	2.887	2.865	2.845	2.828	2.812	2.798	2.785	2.774
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.818	2.788	2.761	2.739	2.719	2.701	2.685	2.671	2.658	2.646
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.717	2.687	2.660	2.637	2.617	2.599	2.583	2.568	2.555	2.544
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.635	2.604	2.577	2.554	2.533	2.515	2.499	2.484	2.471	2.459
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.565	2.534	2.507	2.484	2.463	2.445	2.428	2.413	2.400	2.388
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.507	2.475	2.448	2.424	2.403	2.385	2.368	2.353	2.340	2.328
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.456	2.425	2.397	2.373	2.352	2.333	2.317	2.302	2.288	2.276
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.413	2.381	2.353	2.329	2.308	2.289	2.272	2.257	2.243	2.230
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.374	2.342	2.314	2.290	2.269	2.250	2.233	2.217	2.203	2.191
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.340	2.308	2.280	2.256	2.234	2.215	2.198	2.182	2.168	2.155
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.310	2.278	2.250	2.225	2.203	2.184	2.167	2.151	2.137	2.124
21	4.325	3.467	3.072	2.840	2.685	2.573	2.488	2.420	2.366	2.321	2.283	2.250	2.222	2.197	2.176	2.156	2.139	2.123	2.109	2.096
22	4.301	3.443	3.049	2.817	2.661	2.549	2.464	2.397	2.342	2.297	2.259	2.226	2.198	2.173	2.151	2.131	2.114	2.098	2.084	2.071
23	4.279	3.422	3.028	2.796	2.640	2.528	2.442	2.375	2.320	2.275	2.236	2.204	2.175	2.150	2.128	2.109	2.091	2.075	2.061	2.048
24	4.260	3.403	3.009	2.776	2.620	2.508	2.423	2.355	2.300	2.255	2.216	2.183	2.155	2.130	2.108	2.088	2.070	2.054	2.040	2.027
25	4.242	3.385	2.991	2.759	2.603	2.490	2.405	2.337	2.282	2.236	2.198	2.165	2.136	2.111	2.089	2.069	2.051	2.035	2.021	2.007
26	4.225	3.369	2.975	2.743	2.587	2.474	2.388	2.321	2.265	2.220	2.181	2.148	2.119	2.094	2.072	2.052	2.034	2.018	2.003	1.990
27	4.210	3.354	2.960	2.728	2.572	2.459	2.373	2.305	2.250	2.204	2.166	2.132	2.103	2.078	2.056	2.036	2.018	2.002	1.987	1.974
28	4.196	3.340	2.947	2.714	2.558	2.445	2.359	2.291	2.236	2.190	2.151	2.118	2.089	2.064	2.041	2.021	2.003	1.987	1.972	1.959
29	4.183	3.328	2.934	2.701	2.545	2.432	2.346	2.278	2.223	2.177	2.138	2.104	2.075	2.050	2.027	2.007	1.989	1.973	1.958	1.945
30	4.171	3.316	2.922	2.689	2.534	2.421	2.334	2.266	2.211	2.165	2.126	2.092	2.063	2.037	2.015	1.995	1.976	1.960	1.945	1.932
40	4.085	3.232	2.839	2.606	2.449	2.336	2.249	2.180	2.124	2.077	2.038	2.003	1.974	1.948	1.924	1.904	1.885	1.868	1.853	1.839
50	4.034	3.183	2.790	2.557	2.400	2.286	2.199	2.130	2.073	2.026	1.986	1.952	1.921	1.895	1.871	1.850	1.831	1.814	1.798	1.784
60	4.001	3.150	2.758	2.525	2.368	2.254	2.167	2.097	2.040	1.993	1.952	1.917	1.887	1.860	1.836	1.815	1.796	1.778	1.763	1.748
70	3.978	3.128	2.736	2.503	2.346	2.231	2.143	2.074	2.017	1.969	1.928	1.893	1.863	1.836	1.812	1.790	1.771	1.753	1.737	1.722
80	3.960	3.111	2.719	2.486	2.329	2.214	2.126	2.056	1.999	1.951	1.910	1.875	1.845	1.817	1.793	1.772	1.752	1.734	1.718	1.703
90	3.947	3.098	2.706	2.473	2.316	2.201	2.113	2.043	1.986	1.938	1.897	1.861	1.830	1.803	1.779	1.757	1.737	1.720	1.703	1.688
100	3.936	3.087	2.696	2.463	2.305	2.191	2.103	2.032	1.975	1.927	1.886	1.850	1.819	1.792	1.768	1.746	1.726	1.708	1.691	1.676
200	3.888	3.041	2.650	2.417	2.259	2.144	2.056	1.985	1.927	1.878	1.837	1.801	1.769	1.742	1.717	1.694	1.674	1.656	1.639	1.623
500	3.860	3.014	2.623	2.390	2.232	2.117	2.028	1.957	1.899	1.850	1.808	1.772	1.740	1.712	1.686	1.664	1.643	1.625	1.607	1.592
1000	3.851	3.005	2.614	2.381	2.223	2.108	2.019	1.948	1.889	1.840	1.798	1.762	1.730	1.702	1.676	1.654	1.633	1.614	1.597	1.581

Elaborada por Irene Patricia Valdez y Alfaro.

A-3: Tabla de q_α para la prueba de Tukey

$\alpha = 0.05$	n													
m	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2	6.08	8.33	9.80	10.88	11.73	12.43	13.03	13.54	13.99	14.40	14.76	15.09	15.39	15.67
3	4.50	5.91	6.82	7.50	8.04	8.48	8.85	9.18	9.46	9.72	9.95	10.15	10.35	10.52
4	3.93	5.04	5.76	6.29	6.71	7.05	7.35	7.60	7.83	8.03	8.21	8.37	8.52	8.66
5	3.64	4.60	5.22	5.67	6.03	6.33	6.58	6.80	6.99	7.17	7.32	7.47	7.60	7.72
6	3.46	4.34	4.90	5.30	5.63	5.90	6.12	6.32	6.49	6.65	6.79	6.92	7.03	7.14
7	3.34	4.16	4.68	5.06	5.36	5.61	5.82	6.00	6.16	6.30	6.43	6.55	6.66	6.76
8	3.26	4.04	4.53	4.89	5.17	5.40	5.60	5.77	5.92	6.05	6.18	6.29	6.39	6.48
9	3.20	3.95	4.41	4.76	5.02	5.24	5.43	5.59	5.74	5.87	5.98	6.09	6.19	6.28
10	3.15	3.88	4.33	4.65	4.91	5.12	5.30	5.46	5.60	5.72	5.83	5.93	6.03	6.11
11	3.11	3.82	4.26	4.57	4.82	5.03	5.20	5.35	5.49	5.61	5.71	5.81	5.90	5.98
12	3.08	3.77	4.20	4.51	4.75	4.95	5.12	5.27	5.39	5.51	5.61	5.71	5.80	5.88
13	3.06	3.73	4.15	4.45	4.69	4.88	5.05	5.19	5.32	5.43	5.53	5.63	5.71	5.79
14	3.03	3.70	4.11	4.41	4.64	4.83	4.99	5.13	5.25	5.36	5.46	5.55	5.64	5.71
15	3.01	3.67	4.08	4.37	4.59	4.78	4.94	5.08	5.20	5.31	5.40	5.49	5.57	5.65
16	3.00	3.65	4.05	4.33	4.56	4.74	4.90	5.03	5.15	5.26	5.35	5.44	5.52	5.59
17	2.98	3.63	4.02	4.30	4.52	4.70	4.86	4.99	5.11	5.21	5.31	5.39	5.47	5.54
18	2.97	3.61	4.00	4.28	4.49	4.67	4.82	4.96	5.07	5.17	5.27	5.35	5.43	5.50
19	2.96	3.59	3.98	4.25	4.47	4.65	4.79	4.92	5.04	5.14	5.23	5.31	5.39	5.46
20	2.95	3.58	3.96	4.23	4.45	4.62	4.77	4.90	5.01	5.11	5.20	5.28	5.36	5.43
21	2.94	3.56	3.94	4.21	4.42	4.60	4.74	4.87	4.98	5.08	5.17	5.25	5.33	5.40
22	2.93	3.55	3.93	4.20	4.41	4.58	4.72	4.85	4.96	5.06	5.14	5.23	5.30	5.37
23	2.93	3.54	3.91	4.18	4.39	4.56	4.70	4.83	4.94	5.03	5.12	5.20	5.27	5.34
24	2.92	3.53	3.90	4.17	4.37	4.54	4.68	4.81	4.92	5.01	5.10	5.18	5.25	5.32
25	2.91	3.52	3.89	4.15	4.36	4.53	4.67	4.79	4.90	4.99	5.08	5.16	5.23	5.30
26	2.91	3.51	3.88	4.14	4.35	4.51	4.65	4.77	4.88	4.98	5.06	5.14	5.21	5.28
27	2.90	3.51	3.87	4.13	4.33	4.50	4.64	4.76	4.86	4.96	5.04	5.12	5.19	5.26
28	2.90	3.50	3.86	4.12	4.32	4.49	4.62	4.74	4.85	4.94	5.03	5.11	5.18	5.24
29	2.89	3.49	3.85	4.11	4.31	4.47	4.61	4.73	4.84	4.93	5.01	5.09	5.16	5.23
30	2.89	3.49	3.85	4.10	4.30	4.46	4.60	4.72	4.82	4.92	5.00	5.08	5.15	5.21
31	2.88	3.48	3.84	4.09	4.29	4.45	4.59	4.71	4.81	4.90	4.99	5.06	5.13	5.20
32	2.88	3.48	3.83	4.09	4.28	4.45	4.58	4.70	4.80	4.89	4.98	5.05	5.12	5.18
33	2.88	3.47	3.83	4.08	4.28	4.44	4.57	4.69	4.79	4.88	4.97	5.04	5.11	5.17
34	2.87	3.47	3.82	4.07	4.27	4.43	4.56	4.68	4.78	4.87	4.96	5.03	5.10	5.16
35	2.87	3.46	3.81	4.07	4.26	4.42	4.56	4.67	4.77	4.86	4.95	5.02	5.09	5.15
36	2.87	3.46	3.81	4.06	4.25	4.41	4.55	4.66	4.76	4.85	4.94	5.01	5.08	5.14
37	2.87	3.45	3.80	4.05	4.25	4.41	4.54	4.66	4.76	4.85	4.93	5.00	5.07	5.13
38	2.86	3.45	3.80	4.05	4.24	4.40	4.53	4.65	4.75	4.84	4.92	4.99	5.06	5.12
39	2.86	3.45	3.79	4.04	4.24	4.39	4.53	4.64	4.74	4.83	4.91	4.98	5.05	5.11
40	2.86	3.44	3.79	4.04	4.23	4.39	4.52	4.63	4.73	4.82	4.90	4.98	5.04	5.11
41	2.86	3.44	3.79	4.03	4.23	4.38	4.51	4.63	4.73	4.82	4.90	4.97	5.04	5.10
42	2.85	3.44	3.78	4.03	4.22	4.38	4.51	4.62	4.72	4.81	4.89	4.96	5.03	5.09
43	2.85	3.43	3.78	4.03	4.22	4.37	4.50	4.62	4.72	4.80	4.88	4.96	5.02	5.08
44	2.85	3.43	3.78	4.02	4.21	4.37	4.50	4.61	4.71	4.80	4.88	4.95	5.02	5.08
45	2.85	3.43	3.77	4.02	4.21	4.36	4.49	4.61	4.70	4.79	4.87	4.94	5.01	5.07
46	2.85	3.42	3.77	4.01	4.20	4.36	4.49	4.60	4.70	4.79	4.87	4.94	5.00	5.06
47	2.85	3.42	3.77	4.01	4.20	4.36	4.48	4.60	4.69	4.78	4.86	4.93	5.00	5.06
48	2.84	3.42	3.76	4.01	4.20	4.35	4.48	4.59	4.69	4.78	4.86	4.93	4.99	5.05
49	2.84	3.42	3.76	4.00	4.19	4.35	4.48	4.59	4.69	4.77	4.85	4.92	4.99	5.05
50	2.84	3.42	3.76	4.00	4.19	4.34	4.47	4.58	4.68	4.77	4.85	4.92	4.98	5.04

A-4: Tabla de resultados de activación

MUESTRA	CIC [meq/100g] R1	CIC [meq/100g] R2	Yijk	Y(med)ijk
E1	47.11	47.93	95.04	47.52
E2	46.31	46.48	92.79	46.395
E3	45.84	45.3	91.14	45.57
E4	45.6	44.93	90.53	45.265
E5	44.36	43.85	88.21	44.105
E6	29.38	30.17	59.55	29.775
E7	47.02	47.38	94.4	47.2
E8	37.99	38.42	76.41	38.205
E9	11	11.59	22.59	11.295
E10	46.02	45.88	91.9	45.95
E11	44.77	44.12	88.89	44.445
E12	44.2	44.86	89.06	44.53
E13	44.23	45.02	89.25	44.625
E14	40.17	39.63	79.8	39.9
E15	30.71	30.04	60.75	30.375
E16	44.46	43.88	88.34	44.17
E17	39.47	40.07	79.54	39.77
E18	5.17	5.99	11.16	5.58
E19	43.21	42.63	85.84	42.92
E20	43.16	42.23	85.39	42.695
E21	42.85	43.56	86.41	43.205
E22	44.54	45.14	89.68	44.84
E23	42.98	42.76	85.74	42.87
E24	29.9	29.16	59.06	29.53
E25	46.23	46.97	93.2	46.6
E26	37.83	38.41	76.24	38.12
E27	6.89	7.34	14.23	7.115
Y...I	1031.4	1033.74	2065.14	1032.57

A-5: Totales e interacciones de los valores de CIC

	C1			BC	C2			BC	C3			BC	AB	AB	AB	B
	A1	A2	A3		A1	A2	A3		A1	A2	A3					
B1	95.04	91.9	85.84	272.78	92.79	88.89	85.39	267.07	91.14	89.06	86.41	266.61	278.97	269.85	257.64	806.46
B2	90.53	89.25	89.68	269.46	88.21	79.8	85.74	253.75	59.55	60.75	59.06	179.36	238.29	229.8	234.48	702.57
B3	94.4	88.34	93.2	275.94	76.41	79.54	76.24	232.19	22.59	11.16	14.23	47.98	193.4	179.04	183.67	556.11
AC	279.97	269.49	268.72	818.18	257.41	248.23	247.37	753.01	173.28	160.97	159.7	493.95	710.66	678.69	675.79	2065.14

A-6: Media para los factores principales e interacciones de los valores de CIC

	C1			BC	C2			BC	C3			BC	AB	AB	AB	B
	A1	A2	A3		A1	A2	A3		A1	A2	A3					
B1	47.52	45.95	42.92	45.46	46.395	44.44	42.695	44.51	45.57	44.53	43.2	44.43	46.495	44.97	42.93	44.79
B2	45.265	44.625	44.84	44.91	44.105	39.9	42.87	42.29	29.77	30.37	29.53	29.89	39.71	38.29	39.08	39.02
B3	47.2	44.17	46.6	45.99	38.205	39.77	38.12	38.69	11.29	5.58	7.115	7.995	32.23	29.84	30.61	30.89
AC	46.66	44.915	44.786	45.45	42.902	41.37	41.228	41.83	28.87	26.82	26.61	27.43	39.47	37.7	37.54	38.23

A-13: Determinación de pH óptimo de adsorción

pH	Concentración [mg/L]
1	3.3925
2	3.8637
3	4.3956
4	4.9487
5	4.9087

A-14: Determinación de cantidad de masa de arcilla

Masa [g]	Concentración [mg/L]
5	4.7297
10	4.4391
15	4.2297
20	4.0669
25	3.9856
30	3.9419
40	3.4157
50	3.4157

A-15: Determinación de velocidad de agitación

Velocidad [rpm]	Concentración [mg/L]
80	4.474
100	3.8227
140	3.7417
160	3.1106
200	0.2410
300	0.2407

A-16: Valores para la construcción de la Isoterma de adsorción de Cr (VI)

C₀ [mg/L]	C_{eq} [mg/L]	Capacidad de adsorción q_e [mg/g]
2	0.184	0.0227
5	0.956	0.0506
7	2.005	0.0624
10	3.152	0.0856
12	3.589	0.1051
15	3.931	0.1384

A-17: Valores para la construcción de la Isoterma de Langmuir

C₀ [mg/L]	C_{eq} [mg/L]	Capacidad de adsorción q_e [mg/g]	C_{eq}/q_e [g/L]
2	0.184	0.0227	8.106
5	0.956	0.0506	18.912
7	2.005	0.0624	32.112
10	3.152	0.0856	36.822
12	3.589	0.1051	34.136
15	3.931	0.1384	28.411

A-18: Valores del parámetro R_L a distintas concentraciones. Isoterma de Langmuir

C₀ [mg/L]	R_L
2	0.50743
5	0.29182
7	0.22741
10	0.17084
12	0.14654
15	0.12077

A-19: Valores para la construcción de la Isoterma de Freundlich

Co [mg/L]	Ceq [mg/L]	Capacidad de adsorción qe [mg/g]
2	-0.73518218	-1.4661
5	-0.01954211	-1.2024
7	0.30211438	-1.0772
10	0.49858621	-0.9253
12	0.55497346	-0.8445
15	0.59450304	-0.7446

A-20: Datos para la construcción de la curva de la cinética de adsorción

Tiempo [h]	Concentración final Cr (VI)			Capacidad de adsorción qe [mg/g]			% adsorción		
	90 g	120 g	150 g	90 g	120 g	150 g	90 g	120g	150 g
1	11.235	11.480	12.946	0.0628	0.0440	0.0205	25.1000	23.4667	13.6933
2	10.746	11.480	11.969	0.0709	0.0440	0.0303	28.3600	23.4667	20.2067
3	10.257	10.991	11.235	0.0791	0.0501	0.0377	31.6200	26.7267	25.1000
6	9.768	8.791	10.746	0.0872	0.0776	0.0425	34.8800	41.3933	28.3600
12	9.524	8.791	10.502	0.0913	0.0776	0.0450	36.5067	41.3933	29.9867
18	8.791	7.568	10.502	0.1035	0.0929	0.0450	41.3933	49.5467	29.9867
24	7.079	7.568	9.768	0.1320	0.0929	0.0523	52.8067	49.5467	34.8800
36	5.857	6.676	9.524	0.1524	0.1041	0.0548	60.9533	55.4933	36.5067
48	5.857	6.346	8.546	0.1524	0.1082	0.0645	60.9533	57.6933	43.0267
72	5.368	5.368	7.568	0.1605	0.1204	0.0743	64.2133	64.2133	49.5467
96	5.124	4.635	7.324	0.1646	0.1296	0.0768	65.8400	69.1000	51.1733
120	4.879	3.902	6.835	0.1687	0.1387	0.0817	67.4733	73.9867	54.4333
144	4.879	4.391	6.102	0.1687	0.1326	0.0890	67.4733	70.7267	59.3200
168	4.635	4.635	6.346	0.1728	0.1296	0.0865	69.1000	69.1000	57.6933
192	4.879	4.879	6.346	0.1687	0.1265	0.0865	67.4733	67.4733	57.6933
216	5.124		6.591	0.1646		0.0841	65.8400		56.0600
240	5.124		6.835	0.1646		0.0817	65.8400		54.4333

A-21: Datos del estudio del modelo de p-seudo primer orden de la cinética de adsorción de iones Cr (VI) en bentonita termoactivada.

No.	Time [h]	90 g Log (qe- qt) [mg/g]	120 g Log (qe- qt) [mg/g]	150 g Log (qe- qt) [mg/g]
1	0	-0.7729	-0.8579	-1.1649
2	1	-0.9749	-1.0236	-1.2318
3	2	-1.0097	-1.0236	-1.2899
4	3	-1.0475	-1.0525	-1.3334
5	6	-1.0889	-1.2139	-1.3569
6	12	-1.1112	-1.2139	-1.3569
7	18	-1.1857	-1.3391	-1.4362
8	24	-1.4357	-1.3391	-1.4662
9	36	-1.7878	-1.4597	-1.6126
10	48	-1.7878	-1.5157	-1.8350
11	72	-2.0888	-1.7375	-1.9143
12	96	-2.3889	-2.0409	-2.1372
13	120	0	0	0

A-22: Datos del estudio del modelo de p-seudo segundo orden de la cinética de adsorción de iones Cr (VI) en bentonita termoactivada.

No.	Time [h]	90 g t/qt [h/mg.g-1]	120 g t/qt [h/mg*g-1]	150 g t/qt [h/mg*g-1]
1	0			
2	1	15.936	22.727	102.354
3	2	28.208	45.454	116.891
4	3	37.951	59.880	136.364
5	6	68.807	77.319	245.499
6	12	131.482	154.639	490.998
7	18	173.941	193.756	566.393
8	24	181.795	258.342	701.344
9	36	236.246	346.153	818.181
10	48	314.995	443.623	892.525
11	72	448.505	598.006	1280.683
12	96	583.232	740.741	1570.937
13	120	711.392	865.176	1753.360
14	144	853.670	1085.973	
15	168		1296.296	
16	192		1517.786	

A-23: Datos del estudio del ajuste de los datos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden de la cinética de adsorción de iones Cr (VI).

Tiempo [h]	90 g qt [mg/g]	120 g qt [mg/g]	150g qt [mg/g]
1	0.01559	0.01035	0.00441
2	0.0279	0.01935	0.00818
3	0.03844	0.02681	0.01144
6	0.06068	0.04362	0.019036
12	0.08537	0.06354	0.02849
18	0.09877	0.07495	0.03414
24	0.10718	0.08235	0.0379
36	0.1171	0.09136	0.04259
48	0.1228	0.0966	0.0454
72	0.1291	0.10258	0.04861
96	0.1325	0.10584	0.05038
120	0.1347	0.10789	0.05151
144	0.1362		0.0523
168	0.1372		

ANEXO B: Métodos de Análisis

B-1: Métodos Estándares para Análisis de Cr (VI)

B-2: Método de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

B-1: Métodos Estándares para Análisis de Cr (VI).

3500-Cr CROMO

3500-Cr A. Introducción

1. Ocurrencia y Significancia

El Cromo (Cr) es el primer elemento en el Grupo VIB en la Tabla Periódica; tiene un número atómico de 24, un peso atómico de 51.99, y valencias de 1 a 6. La abundancia promedio del Cr en la corteza terrestre es de 122 ppm; en los suelos el rango de Cr varía desde 11 a 22 ppm; en corrientes superficiales su promedio es de aproximadamente 1 µg/L, y en las aguas subterráneas es generalmente de 100 µg/L. El Cromo se encuentra principalmente en forma mineral de Cromo-Hierro (FeO·Cr)

Cromo se utiliza en aleaciones, en galvanoplastia, y en los pigmentos. Los compuestos de cromato con frecuencia se añaden a las aguas de refrigeración para el control de la corrosión.

El Cromo puede existir en los suministros de agua, tanto en el estado hexavalente como en el estado trivalente, aunque la forma trivalente raramente se encuentra en el agua potable

El Cromo es considerado como no esencial para las plantas, pero es un elemento esencial a niveles de traza para los animales. Se ha demostrado que los compuestos hexavalentes del Cromo son cancerígenos por inhalación y son corrosivos para los tejidos.

Las directrices para las aguas naturales, con respecto al Cromo están vinculadas a la dureza o alcalinidad del agua (es decir, entre más blanda es el agua, menor es el nivel permisible de Cromo). El nivel máximo de Cromo para las aguas de riego recomendado por la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, es de 100 µg/L. La norma MCL de la EPA de los EE- UU., para las aguas potables primarias para Cromo total, es de 0.1 mg/L.

2. Selección del Método

El método colorimétrico (B) es útil para la determinación del Cromo hexavalente en agua natural o tratada en el rango de 100 a 1000 µg/L. Este rango puede extenderse por dilución o concentración apropiada de la muestra y/o por el uso de una celda de mayor longitud en el paso de luz. El método cromatográfico de intercambio iónico con detector fotométrico (C) es adecuado para la determinación del Cromo hexavalente disuelto en agua potable, aguas subterráneas y aguas residuales de efluentes industriales.

Métodos Estándares para Análisis de Aguas Naturales y Residuales adecuado para determinar bajos niveles de Cromo total (< 50 µg/L) en aguas naturales y aguas residuales, los métodos de Espectrofotometría de Absorción Atómica de Llama (Secciones 3111B y 3111C) y los métodos de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (Sección 3120 y 3125) son apropiados para medir concentraciones hasta niveles de ng/L.

3. Manipulación de la Muestra

Si solamente se desea determinar el contenido del metal disuelto, filtrar la muestra a través de un filtro de membrana de 0.45-µm en el momento de colectarla, y posterior a la filtración acidificarla con ácido nítrico concentrado (HNO₃).

Cr^{6+} disuelto, se debe ajustar el pH de la muestra filtrada, por encima de 8 con NaOH 1N, y refrigerarla. Si se desea determinar el contenido de Cromo total, acidificar la muestra sin filtrar, con HNO_3 concentrado, si se desea determinar el contenido de Cromo hexavalente total, ajustar el pH de la muestra sin filtrar por encima de 8 con NaOH 1N, y refrigerarla.

1. Discusión General

a. Principio: Este procedimiento mide solamente el Cromo hexavalente (Cr^{6+}) para determinar el Cromo total, se debe convertir todo el Cromo al estado hexavalente por oxidación con permanganato de potasio. NOTA: El proceso de oxidación puede no convertir totalmente todas las especies de Cromo a Cr^{6+} realizar una digestión ácida de la muestra (ver la Sección 3030) y continuar con la técnica de análisis instrumental adecuada. El Cr^{6+} se determina colorimétricamente por una reacción con difenilcarbazida en solución ácida. Se produce un complejo de color rojo-violeta de composición desconocida. La reacción es muy sensitiva, La absortibidad molar basada en el Cromo es de cerca de 40,000 L· g total, se debe digerir la muestra con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico y luego oxidarla con permanganato de potasio, antes de hacerla reaccionar con la difenilcarbazida.

b. Interferencias: La reacción con la difenilcarbazida es casi específica para el Cromo. El Mo hexavalente y las sales del mercurio reaccionan formando un color con el reactivo de difenilcarbazida; pero con una intensidad mucho más baja que la del Cromo a un pH especificado. Concentraciones de Mo y Hg, tan altas como 200 mg L pueden ser toleradas. El V interfiere fuertemente; pero en concentraciones de hasta 10 veces las del Cromo.

Métodos Estándares para Análisis de Aguas Naturales y Residuales causan problemas. La interferencia potencial del permanganato es eliminada por una reducción previa con azida. El hierro en concentraciones mayores a 1 mg/L

puede producir un color amarillo; pero el color del ion férrico (Fe^{3+}) dificulta si la absorbancia es medida fotométricamente en la longitud de onda apropiada. Las cantidades de Mo, V y Fe que interfieren, pueden ser removidas por extracción de los cupferratos de esos metales en cloroformo (CHCl_3). Se proporciona un procedimiento de esta extracción; pero no debe usarse a menos que sea necesario, debido a que el residuo de cupferrón y el CHCl_3 extracción con un tratamiento adicional con 'ácido fumante para descomponer esos compuestos.

2. Aparatos

a. Equipo colorimétrico: Se requiere uno de los siguientes:

1) Espectrofotómetro, para ser usado a 540 nm, con una celda de paso de luz de 1 cm o mayor.

2) Fotómetro de filtro, que proporcione un paso de luz de 1 cm o mayor y equipado con un filtro, no es fuerte y normalmente no se encuentra ninguna en la solución acuosa complican la oxidación posterior. Por lo tanto, siga la amarillo verdoso con transmitancia máxima cerca de 540 nm.

b. Embudos de separación, de 125-mL, tipo Squibb, con llave y tapón de vidrio o de PTFE.

c. Cristalería enjuagada con ácido: La cristalería nueva y sin rayones minimizará la adsorción de cromo sobre las superficies de vidrio durante el procedimiento de oxidación. No usar cristalería que haya sido previamente tratada con ácido crómico. Limpiar profundamente cualquier cristalería, sea usada o nueva con ácido nítrico o ácido hidroclicóric, para remover las trazas de cromo.

3. Reactivos

Usar agua grado reactivo (ver la Sección 1080) en la preparación de los reactivos y en el procedimiento analítico.

a. Solución Madre de Cromo: Disolver 141.4 mg $K_2Cr_2O_7$ en agua y diluirlo a 100 mL;

Título: 1.00 mL = 500 μ g Cr.

b. Solución Estándar de Cromo: Diluir 1.00 mL de Solución Madre de Cromo a 100 mL;

Título: 1.00 mL = 5.00 μ g Cr.

c. Ácido nítrico, HNO_3 , concentrado (65%)

d. Ácido Sulfúrico, H_2SO_4 , concentrado, 18N, and 6N.

e. Ácido Sulfúrico, H_2SO_4 , 0.2N: Diluir 17 mL de H_2SO_4 6N a 500 mL con agua.

f. Ácido Fosfórico, H_3PO_4 , concentrado.

g. Solución de Indicador de Anaranjado de Metilo.

h. Peróxido de Hidrógeno, H_2O_2 , 30%.

i. Hidróxido de Amonio, NH_4OH , concentrado.

j. Solución de Permanganato de Potasio: Disolver 4 g de $KMnO_4$ en 100 mL de agua.

k. Solución de Azida de: Disolver 0.5 g de NaN_3 in 100 mL de agua.

l. Solución de Difenilcarbazida: Disolver 250 mg de 1,5-difenilcarbazida (1,5-difenilcarbohidrazida) en 50 mL acetona. Almacenar en una botella oscura. Descartar cuando la solución se empiece a decolorar.

m. Cloroformo, CHCl_3 : Evitar el material que venga en contenedores metálicos o con tapas metálicas forradas con plástico; de lo contrario se debe redestilar el cloroformo.

n. Solución de Cupferrón: Disolver 5 g cupferrón, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$, en 95 mL de agua.

o. Hidróxido de Sodio, 1N: Disolver 40 g de NaOH en 1 L de agua. Almacenar en botella plástica.

4. Procedimiento

a. Preparación de la curva de calibración: Para compensar posibles ligeras pérdidas de Cromo durante el proceso de digestión u otras operaciones analíticas, los estándares (o patrones) deben ser tratados de la misma manera en que se tratan las muestras en el procedimiento. Teniendo en cuenta esto, pipetear volúmenes medidos de Solución Estándar de Cromo ($5 \mu\text{g}/\text{mL}$) en un rango de 2.00 a 20.0 mL, para lograr estándares (o patrones) de 10 a 100 μg de Cr, dentro de frascos (Beaker o Erlenmeyer) de 250 mL. En dependencia del pre-tratamiento usado en el párrafo siguiente 4b, proceda con el subsecuente tratamiento de los estándares (o patrones) como si fueran muestras, incluyendo el tratamiento con cupferrón para los estándares, si este tratamiento fuese necesario para las muestras.

Desarrollar el color tal como se hace con las muestras; transferir una porción adecuada de cada solución a una celda de absorción de 1-cm y medir la absorbancia a 540 nm, usando agua grado reactivo como referencia. Corregir las lecturas de absorbancia de los estándares, sustrayendo la absorbancia leída a un blanco de reactivos, siguiendo todos los pasos del procedimiento del método.

Construir la curva de calibración graficando las absorbancias corregidas contra los microgramos cromo en un volumen final de 102 mL.

b. Tratamiento de las muestras: Si las muestras han sido filtradas y/o solamente se desea determinar el Cromo hexavalente, empezar el análisis dentro de las 24 horas siguientes a la toma de las muestras y proceder de acuerdo al párrafo e.

e. Desarrollo del color y ejecución de la medición: Agregar 0.25 mL (5 gotas) de H_3PO_4 .

Utilizando H_2SO_4 0.2N y un pH-metro, ajustar la solución a un $\text{pH} = 1.0 \pm 0.3$.
NOTA: Trabajos identifican el rango de pH óptimo para el desarrollo del color entre 1.6 y 2.2; la cuestión del rango óptimo del pH, actualmente está siendo considerado por los Métodos Estándares. Transferir la solución a un frasco volumétrico de 100 mL, diluir a 100 mL, y mezclar. Agregar 2.0 mL de solución de difenilcarbazida, mezclar, y dejar reposar de 5 a 10 minutos para desarrollar totalmente el color. Transferir una porción apropiada a una celda de absorción con paso de luz de 1-cm y medir la Absorbancia a 540 nm, usando agua grado reactivo como referencia. Corregir la lectura de absorbancia de las muestra, sustrayendo la lectura de la absorbancia de un blanco llevado a través del procedimiento del método. De la absorbancia corregida, determinar los microgramos de Cromo presentes, refiriéndose a la curva de calibración,

B-2: Método de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada.

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $12,800-10\text{ cm}^{-1}$. Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano: $12,800-4000\text{ cm}^{-1}$, IR medio: $4000-400\text{ cm}^{-1}$; IR lejano $400-10\text{ cm}^{-1}$, siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales

La eficiencia de la espectroscopia de IR se basa en que cada compuesto tiene un comportamiento único frente a un haz de infrarrojo.

1.1. Instrumentación

Básicamente, se necesita un instrumento para medir la transmisión de radiación electromagnética de una muestra en función de la longitud de onda o del número de ondas (interferómetro), una fuente de radiación y un detector óptico.

Los aparatos basados en el método de transformada de Fourier ofrecen una relación señal/ruido mucho mejor y mayor rapidez en la obtención de espectros. A continuación se esquematiza un instrumento de este tipo.



1.2. Reactivos

El material en cuestión debe ser transparente a la radiación incidente y los haluros alcalinos son los que más se emplean en los métodos de transmisión (NaCl, KBr, KCl, etc.). El reactivo más comúnmente utilizado en la ventana de las celdas es el KBr ($40,000-400\text{ cm}^{-1}$) por ser un material suave, de bajo costo y con un buen rango de transmisión.

1.3. Preparación de la muestra

Por lo que respecta a las muestras, la espectroscopia IR es una técnica versátil que permite obtener espectros de sólidos, líquidos y gases utilizando en cada caso las celdas o soportes adecuados.

La mayoría de los compuestos sólidos presentan numerosos picos de absorción en el infrarrojo medio, por lo que se debe seleccionar un vehículo que no dé lugar a solapamiento de picos. Como consecuencia, a menudo se obtienen los espectros de dispersiones del sólido en una matriz líquida o sólida. Generalmente, en estas técnicas la muestra sólida se debe pulverizar hasta que el tamaño de sus partículas sea menor que la longitud de onda de la radiación ($<2\text{ }\mu\text{m}$) para evitar los efectos de la dispersión de la misma. El agua del sólido debe ser retirada de la muestra previamente porque ésta tiene una fuerte absorción en la región infrarroja.

La técnica empleada en el Laboratorio de Procesos y Operaciones unitaria de la Universidad Nacional de Ingeniería para el análisis de arcilla es la formación de pastillas de KBr la cual al ser sometida a una presión específica dicho material finamente pulverizado, sinteriza y forma una tableta transparente que se asemeja a un cristal.

Al usar esta técnica se mezcla a fondo 1 mg o menos de la muestra finamente pulverizada, con aproximadamente 1 g de polvo de KBr. Posteriormente se presiona la mezcla en un troquel especial entre 700 y 1000 kg/cm² hasta obtener un disco transparente. Se obtiene mejores resultados si el disco se prepara al vacío para eliminar el aire ocluido. A continuación, el disco se coloca en la trayectoria del haz del instrumento para su examen espectroscópico. El tiempo de análisis para obtener un espectro en una muestra rutinaria es de 1 a 10 minutos, dependiendo de la resolución y el número barridos requeridos.

ANEXO C: Certificados de análisis

C-1: ICP-OES Bentonita cálcica

C-2: ICP-OES Bentonita termoactivada

C-3: Certificado de análisis de CIC. Muestra natural y termoactivación a distintos diámetros de partícula de bentonita

C-3: Certificado de análisis de CIC. Repetición 1

C-4: Certificado de análisis de CIC. Repetición 2

C-1: Certificado de análisis de ICP-OES Bentonita cálcica



Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua
(UNAN - Managua)
Laboratorio de Biotecnología



RESULTADOS ANALÍTICOS

CLIENTE

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA - FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA / UNI

Atención Ing. Rolando Guevara

Correo electrónico: rolandoantonioquevara@gmail.com

Recinto Universitario "Simón Bolívar". Avenida Universitaria

Matriz / Fuente: Arcilla

Identificación de la muestra: Muestra Natural

Localidad: Ciudad Darío, Matagalpa

Coordenadas: NR

Fecha de muestreo: 2013-03-01

Hora de muestreo: 07 h 30

Fecha del reporte: 2013-05-10

Código de laboratorio: BIOLQ-093

No.	Parámetro	Resultados	Límite de detección	Unidades	Parámetro	Resultados	Unidades
1	Aluminio	16,094	0,004	g.kg ⁻¹	Al ₂ O ₃	3,041	%
2	Calcio	7,158	0,073	g.kg ⁻¹	CaO	1,001	%
3	Hierro	11,010	0,003	g.kg ⁻¹	Fe ₂ O ₃	1,574	%
4	Potasio	1,780	0,100	g.kg ⁻¹	K ₂ O	0,214	%
5	Magnesio	6,419	0,022	g.kg ⁻¹	MgO	1,064	%
6	Manganeso	0,219	0,020	g.kg ⁻¹	MnO ₂	0,035	%
7	Silicio	6,698	0,015	g.kg ⁻¹	SiO ₂	1,433	%
8	Sodio	0,381	0,017	g.kg ⁻¹	Na ₂ O	0,051	%
9	Titanio	0,471	0,011	g.kg ⁻¹	TiO ₂	0,079	%

Claves:

NR: No reportadas

Negrilla: Concentración máxima extractable por digestión con agua regia, la que no permite la completa disolución de los silicatos en muestras sólidas.


Dra. Martha Lacayo Romero
Directora


Las muestras fueron colectadas y traídas al Laboratorio por el cliente.

Las muestras fueron analizadas por ICP-OES (Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma Acoplado Inductivamente).
El método utilizado es el USEPA 200.7 Revisión 4.4, 1994. United States Environmental Protection Agency.

Recinto Universitario Ricardo Morales Avilés (RURMA) Pabellón D, aula D-4
Apartado Postal: 663. Teléfono planta: 22705189 ext.12 y directo: 22701287
www.unan.edu.ni/lab_bio. Correo electrónico: biotecnologia@unan.edu.ni

C-2: Certificado de análisis de ICP-OES Bentonita termoactivada



Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua
(UNAN - Managua)
Laboratorio de Biotecnología



RESULTADOS ANALÍTICOS

CLIENTE
UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA - FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA / UNI
Atención Ing. Rolando Guevara
Correo electrónico: rolandoantonioquevara@gmail.com
Recinto Universitario "Simón Bolívar". Avenida Universitaria

Matriz / Fuente: Arcilla
Identificación de la muestra: Muestra Activada
Localidad: Ciudad Darío, Matagalpa
Coordenadas: NR

Fecha de muestreo: 2013-03-01
Hora de muestreo: 07 h 30
Fecha del reporte: 2013-05-10
Código de laboratorio: BIOLQ-094

No.	Parámetro	Resultados	Límite de detección	Unidades	Parámetro	Resultados	Unidades
1	Aluminio	3,454	0,004	g.kg ⁻¹	Al ₂ O ₃	0,653	%
2	Calcio	0,459	0,073	g.kg ⁻¹	CaO	0,064	%
3	Hierro	1,304	0,003	g.kg ⁻¹	Fe ₂ O ₃	0,186	%
4	Potasio	0,106	0,100	g.kg ⁻¹	K ₂ O	0,013	%
5	Magnesio	0,422	0,022	g.kg ⁻¹	MgO	0,070	%
6	Manganeso	0,021	0,020	g.kg ⁻¹	MnO ₂	0,003	%
7	Silicio	3,574	0,015	g.kg ⁻¹	SiO ₂	0,765	%
8	Sodio	0,183	0,017	g.kg ⁻¹	Na ₂ O	0,025	%
9	Titanio	0,434	0,011	g.kg ⁻¹	TiO ₂	0,072	%

Claves:

NR: No reportadas

Negrilla: Concentración máxima extractable por digestión con agua regia, la que no permite la completa disolución de los silicatos en muestras sólidas.

Dra. Martha Lacayo Romero
Directora

Las muestras fueron colectadas y traídas al Laboratorio por el cliente.

Las muestras fueron analizadas por ICP-OES (Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma Acoplado Inductivamente).
El método utilizado es el USEPA 200.7 Revisión 4.4, 1994. United States Environmental Protection Agency.

Recinto Universitario Ricardo Morales Avilés (RURMA) Pabellón D, aula D-4
Apartado Postal: 663. Teléfono planta: 22705189 ext.12 y directo: 22701287
www.unan.edu.ni/tab_bio. Correo electrónico: biotecnologia@unan.edu.ni

C-3: Certificado de análisis de CIC. Muestra natural y activación termoácida a distintos diámetros de partícula de bentonita

*UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LABORATORIOS DE SUELOS Y AGUAS*

Contacto: Marlon Gutiérrez **Departamento:** Managua
Entidad: UNI **Comunidad:** UNI
Fecha: 06/05/2012

Descripción	CIC
	me/100 g suelo
A	47.40
D1	15.38
D2	15.69
D3	15.70



MSc. Leonardo García C.
Director LABSA

C-4: Certificado de análisis de CIC. Repetición 1

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA

LABORATORIOS DE SUELOS Y AGUAS

Contacto: Marlon Gutiérrez Departamento: Managua
Entidad: UNI Comunidad: UNI
Fecha: 21/09/2012

Descripción	CIC
	me/100 g suelo
E 1	47,11
E 2	46,31
E 3	45,84
E 4	45,60
E 5	44,36
E 6	29,38
E 7	47,02
E 8	37,99
E 9	11,00
E 10	46,02
E 11	44,77
E 12	44,20
E 13	44,23
E 14	40,17
E 15	30,71
E 16	44,46
E 17	39,47
E 18	5,17
E 19	43,21
E 20	43,16
E 21	42,85
E 22	44,54
E 23	42,98
E 24	29,90
E 25	46,23
E 26	37,83
E 27	6,89



MSc. Leonardo García C.
Director LABSA

C-5: Certificado de análisis de CIC. Repetición 2

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LABORATORIOS DE SUELOS Y AGUAS

Contacto: Marlon Gutiérrez Departamento: Managua
Entidad: UNI Comunidad: UNI
Fecha: 26/09/2012

Descripción	CIC
	me/100 g suelo
E 1 a	47,93
E 2 a	46,48
E 3 a	45,30
E 4 a	44,93
E 5 a	43,85
E 6 a	30,17
E 7 a	47,38
E 8 a	38,42
E 9 a	11,59
E 10 a	45,88
E 11 a	44,12
E 12 a	44,86
E 13 a	45,02
E 14 a	39,63
E 15 a	30,04
E 16 a	43,88
E 17 a	40,07
E 18 a	5,99
E 19 a	42,63
E 20 a	42,23
E 21 a	43,56
E 22 a	45,14
E 23 a	42,76
E 24 a	29,16
E 25 a	46,97
E 26 a	38,41
E 27 a	7,34

MSc. Leonardo García C.
Director LABSA

