

Utilización de una arcilla modificada para la adsorción de metales pesados en un efluente minero Use of a modified clay for the adsorption of heavy metals in a mining effluent

Heidi K. Aranibar

heidiaranibar@gmail.com - Maestrando en Ciencias Ambientales, Universidad de Buenos Aires, Argentina

Atilio Rojas Villanueva

a.atilio@gmail.com - Jefatura del Area de Medio Ambiente, Compañía Minera Raura

Fernando Bermejo Severino

ar.bermejo@yahoo.com - Gerencia de Operaciones, Compañía Minera Raura

Marcelino J. Aranibar Aranibar

maranibar@unap.edu.pe - Universidad Nacional del Altiplano

Resumen

Se utilizó una arcilla natural con alto contenido de montmorillonita, proveniente de la región central del Perú, la cual fue modificada a través de un tratamiento termoácido para mejorar su capacidad de adsorción de metales disueltos, en un efluente minero proveniente de la bocamina Gayco en la Compañía Minera Raura. Durante 5 días fueron colocados 4 bloques secuenciales de arcilla modificada en una canaleta y se realizó el análisis diario del agua, antes y después del filtrado, para registrar la concentración de minerales disueltos y totales (Cu, Zn y Fe). Según los resultados, la concentración de Cu disuelto tendió a reducirse en el agua filtrada ($p < 0.11$), mientras que el Zn ($p < 0.01$) y el Fe disuelto ($p < 0.05$) redujeron significativamente su concentración. En el análisis de la concentración total de metales, solo el Zn se redujo en el agua filtrada ($p < 0.05$). En conclusión, las arcillas modificadas tienen la capacidad de retener metales que se encuentran en el agua que proviene de bocamina.

Palabras claves: Montmorillonita, Adsorción, Termoactivación, Metales pesados, Purificación.

Abstract

Common clay with high content of montmorillonite from the Central Region of Peru, modified through a thermo-acid treatment to improve its adsorption capacity of dissolved metals has been used at the mining effluent in the mine entrance of Gayco an ownership of the Raura Mining Company. To record concentration of dissolved and total mineral (Cu, Zn, and Fe), four blocks of modified clay were sequentially placed in a gutter for five days. Water analysis before and after filtering, were performed. According to the results, the dissolved Cu concentration tended to be reduced in the filtered water ($P < 0.11$) while the Zn ($P < 0,1$) and dissolved Fe ($P < 0,5$) significantly reduced its concentration. In the total metal concentration, only Zn was reduced in the filtered water ($P < 0,5$). In conclusion, modified clay is capable to retain metals found in water that comes from mine entrances.

Keywords: Montmorillonite, Adsorption, Thermo-Activation, Heavy metals, Purification.

Como citar: Aranibar, H. K., Rojas-Villanueva, A., Bermejo-Severino, F. & Aranibar, M.J. (2018). Utilización de una arcilla modificada para la adsorción de metales pesados en un efluente minero. *ÑAWPARISUN - Revista de Investigación Científica*, 1(1), 63-68.

Introducción

Los efluentes de bocamina representan un problema de contaminación ambiental, algunos pueden contener metales pesados como mercurio, cadmio y plomo, los cuales al ser descargados a los ríos representan un peligro real para la vida. Los métodos usuales para el tratamiento de efluentes

son la floculación, adsorción y tecnologías de oxidación avanzada. Se han realizado investigaciones para adsorber metales mediante la utilización de carbón activado (Sun-Kou *et al.*, 2014), zeolitas naturales y sintéticas y minerales arcillosos (Rodríguez & Pinzón, 2001; Cruz-Guzmán *et al.*, 2002; Andrade *et al.*, 2005).

Las arcillas en su estado natural tienen limitadas propiedades como adsorbente, aunque existen tratamientos fisicoquímicos como la activación ácida y la purificación que mejoran su capacidad de retención de metales pesados (Grzregorz y Grzregorz, 2002; Rueda *et al.*, 2010).

La activación termoácida ocasiona la disolución de impurezas (carbonatos y otros óxidos) y el reemplazo de los cationes intercambiables (Na^+ , Ca^+) ubicados en los espacios interlaminares de la arcilla natural. Además, se elimina parte de Al_3^+ , Fe_3^+ y Mg_2^+ de la estructura cristalina dando lugar a una arcilla más porosa y electroquímicamente más activa (Valenzuela & Sousa, 2001) que podría adsorber compuestos o elementos con carga eléctrica que se encuentren en una solución. De hecho, se puede secuestrar colorantes desde soluciones que han sido utilizadas en el proceso de teñido en la industria de textilera (Tuesta *et al.*, 2005) y también adsorber fosfatos desde las aguas servidas (Vargas-Soriano *et al.*, 2013), mitigando sus efectos contaminantes sobre el medio ambiente.

En esta investigación se evaluó la capacidad de una arcilla de tipo montmorillonita modificada mediante activación termo-ácida, para retener metales pesados del agua proveniente de la bocamina Gayco de la Compañía Minera Raura.

Materiales y métodos

Zona de Estudio, Muestreo de Arcilla y Análisis Químico

La investigación se llevó a cabo en las instalaciones de la Compañía Minera Raura S.A. ubicada en la cordillera Occidental, entre los departamentos de Huánuco (Provincia de Lauricocha, Distrito de San Miguel de Cauri) y Lima (Provincia de Oyón) en las coordenadas geográficas UTM (8845500N - 309700E) y a una altitud que oscila entre los 4 300 a 4 500 msnm. La Compañía minera se dedica a la exploración, desarrollo y producción de minerales como el zinc, plomo y cobre.

Se extrajeron muestras de arcilla natural de la zona de Antacallanca, que se encuentra dentro de las instalaciones de la Compañía minera. La arcilla fue sometida a un proceso de sedimentación controlada para separar la fracción montmorillonítica $\leq 2\mu\text{m}$ de otras fracciones constituidas por impurezas, usualmente feldespato, cuarzo y mica.

Activación termo-ácida de la arcilla

La arcilla purificada fue puesta en contacto con una solución de ácido clorhídrico HCl 2N, en una relación de 3 mL de solución ácida /g de arcilla dentro de un reactor en reflujo, manteniendo todo el sistema en agitación y a una temperatura constante de 85 °C por 2 horas. Posteriormente la arcilla fue lavada hasta la eliminación total de cloruros, secada en estufa a 60 °C por 16 h y molida hasta un tamaño de partícula de 60 μm .

Preparación de los filtros de arcilla

Con la arcilla activada se procedió a elaborar 4 filtros, para ello se utilizaron moldes de esponja de 25 cm de largo, 20 cm de ancho y 1 cm de espesor. La arcilla en estado semilíquido fue embebida por la esponja, seguidamente el molde (arcilla + esponja) fue secado a temperatura ambiente por 48 h. Una vez secos los moldes, estos fueron incinerados en una mufla a 300 °C y hasta la completa combustión de la esponja, luego se dejó enfriar el filtro.

Se construyó una canaleta de madera de 4 m de largo para la recepción del efluente de la Bocamina Gayco y los 4 filtros de arcilla activada fueron colocados a una distancia de 1 m cada uno.

Análisis de las muestras de agua

Para evaluar la eficacia de las arcillas activadas como adsorbentes de metales pesados se colectaron durante 5 días muestras de agua antes y después de ser filtradas del efluente de la bocamina Gayco.

Sin embargo, tanto el primer día (1^{er}) como el último día (5^{to}) se tomaron las muestras de agua en dos momentos, una por la mañana y otra por la tarde, en los demás días se realizó un solo muestreo por día.

Las muestras fueron tomadas en recipientes estériles de 1 L de capacidad, introduciendo el recipiente boca abajo en el sentido contrario a la circulación de la corriente del efluente minero y dejándolo llenar de modo que el agua rebose, seguidamente fueron rotuladas y preservadas a 5°C en contenedores (ASTM D 3997, 1988). Seguidamente, las muestras fueron enviadas para su análisis a dos laboratorios (MINLAB e INSPECTORATE) de la ciudad de Lima.

Las concentraciones de Cobre (Cu), Zinc (Zn) y Hierro (Fe) disueltos y totales se analizaron durante cinco días (Tabla 1), mientras que Plomo (Pb), Arsénico (As), Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Manganeso (Mn) y Mercurio (Hg) fueron analizados solo en la muestra de la tarde del primer día.

Tabla 1.
Colección de muestras de agua de la bocamina Gayco antes y después del filtrado.

Día	Momento de muestreo	Muestra de agua	Código	Laboratorio
1 ^{ero}	mañana	sin filtrar	AM 040-06	MILAB
		filtrada	AM 040-06	
	tarde ¹	sin filtrar	6317L/10-MA	INSPECTORATE
2 ^{do}	mañana	filtrada	6317L/10-MA	
		sin filtrar	AM 041-06	
3 ^{ero}	mañana	filtrada	AM 041-06	MILAB
		sin filtrar	AM 043-06	
4 ^{to}	mañana	filtrada	AM 043-06	MILAB
		sin filtrar	AM 044-06	
5 ^{to}	mañana	filtrada	AM 044-06	MILAB
		sin filtrar	AM 047-06	
	tarde	filtrada	AM 047-06	MILAB
		sin filtrar	AM 048-06	
		filtrada	AM 048-06	

¹Además del análisis de Cu, Zn y Fe durante 5 días, en las muestras de agua del primer día por la tarde se analizó Pb, As, Cd, Cr, Mn y Hg.

Se determinó el pH en todas las muestras de agua antes y después de pasar a través de los cuatro filtros de arcilla modificada. Mientras que la turbidez fue determinada de forma visual.

Análisis estadístico

Los resultados fueron agrupados por días para cada uno de los minerales en el agua antes y después de ser filtrada y durante 5 días. La adsorción de minerales fue determinada mediante la diferencia entre la concentración de minerales en el agua antes y después de filtrar en los bloques de arcilla activada

(mg/L). El análisis estadístico fue realizado usando el procedimiento de análisis de varianza (ANOVA) del programa estadístico SAS (2004).

Resultados y discusión

El efluente de la Bocamina Gayco de la Compañía Minera Raura tuvo un caudal de 15 L/s y presentó coloración oscura por la presencia de sólidos en suspensión originados por las diversas etapas de su producción industrial.

Tabla 2.
Concentración de minerales en agua antes y después de pasar por los filtros de arcilla modificada mediante termoactivación.

Presentación	Minerales	Agua sin filtrar, mg/L	Agua filtrada, mg/L	Valor p	Adsorción, mg/L	Adsorción, %
Minerales disueltos	Cobre (Cu)	0.03 ±0.008	0.02 ±0.006	0.11	0.01	25.0
	Zinc (Zn)	0.31 ^a ±0.115	0.11 ^b ±0.082	0.01	0.20	65.6
	Hierro (Fe)	0.35 ^a ±0.093	0.18 ^b ±0.128	0.05	0.17	48.1
Minerales totales	Cobre (Cu)	0.04 ±0.011	0.03 ±0.010	0.21	0.01	23.4
	Zinc (Zn)	0.40 ^a ±0.124	0.20 ^b ±0.060	0.01	0.20	50.4
	Hierro (Fe)	0.49 ±0.192	0.32 ±0.214	0.23	0.17	34.4

Cada promedio proviene de 5 observaciones. Los promedios seguidos de letras diferentes en la misma fila difieren significativamente a $p < 0.01$ ó $p < 0.05$ (valor p).

Durante los 5 días de muestreo el efluente tuvo un pH promedio de 7.7 y su calidad se encontró por encima de los límites máximos permisibles, de acuerdo al Decreto Supremo N°010-2010-MINAM. Después de pasar el agua a través de los filtros de arcilla termoactivada, la coloración se tornó clara y el pH se redujo hasta 6.9 en promedio. Estos resultados indican que los filtros de arcilla contribuyeron en la reducción de los sólidos en suspensión y del pH en el agua filtrada.

Respecto a la concentración de minerales determinada en el agua antes y después de pasar por los filtros de arcilla modificada, se observa una marcada reducción en la concentración de minerales en el agua filtrada (Tabla 2).

La concentración de Cu en el agua filtrada tendió a reducir, siendo el nivel de adsorción alrededor del 25%. La reducción fue similar tanto para el Cu disuelto (de 0.03 a 0.02 mg/L, $p < 0.11$) como para el Cu total (de 0.04 a 0.03 mg/L, $p < 0.21$). Mientras que la adsorción del Zn fue mayor, ya que su

concentración redujo más del 50% en el agua filtrada, en ambos casos; tanto para el Zn disuelto (de 0.31 a 0.11mg/L, $p < 0.01$) como para el Zn total (de 0.40 a 0.20 mg/L, $p < 0.01$). Contrariamente, la concentración de Fe redujo menos del 50% en el agua filtrada, siendo la adsorción de Fe disuelto (de 0.35 a 0.18 mg/L, $p < 0.01$) mayor que la adsorción de Fe total (de 0.49 a 0.32 mg/L, $p < 0.23$). Estos

resultados sugieren que la capacidad de adsorción de los filtros de arcilla termo-activada es mayor para el Zn que para el Cu y el Fe en el agua de bocamina.

Por otro lado, los resultados observados para la adsorción de metales pesados (Pb, As, Cd, Cr, Mn y Hg) por los filtros durante el primer día de filtrado de agua fueron superiores al 40% (Tabla 3).

Tabla 3.
Adsorción de otros metales pesados por los filtros de arcilla termoactivada durante el primer día de filtración de agua¹.

Metales totales	Agua sin filtrar, mg/L	Agua filtrada, mg/L	Adsorción, mg/L	Adsorción, %
Plomo (Pb)	0.103	0.054	0.049	47.6
Arsénico (As)	0.031	0.015	0.016	51.6
Cadmio (Cd)	<0.003	<0.003	-	-
Cromo (Cr)	<0.020	<0.020	-	-
Manganeso (Mn)	0.050	0.030	0.020	40.0
Mercurio (Hg)	0.260	0.150	0.110	42.3

¹Valores provenientes del análisis de agua de una sola muestra.

Los resultados de la Tabla 3 deben ser considerados como preliminares y sugieren que los filtros de arcilla de montmorillonita termoactivada con ácido, también adsorben otros metales pesados bastante tóxicos (Pb, As, Mn y Hg) para los animales y el hombre.

Como era de esperar la capacidad de adsorción de metales de los filtros de arcilla no es indefinida y esta disminuye con el tiempo de filtración, es decir a medida que se realiza la filtración ocurre una saturación de las arcillas y su capacidad de adsorción se ve reducida con el tiempo (Tabla 4).

Tabla 4.
Cantidad de adsorción de minerales de los filtros durante los 5 días experimentales.

Día	Minerales disueltos (D) ¹			Minerales totales (T)		
	CuD	ZnD	FeD	CuT	ZnT	FeT
1 ^{ero}	0.020	0.210	0.250	0.020	0.251	0.365
2 ^{do}	0.020	0.110	0.270	0.000	0.060	0.270
3 ^{ero}	0.000	0.190	0.100	0.000	0.250	0.050
4 ^{to}	0.000	0.220	0.080	0.000	0.210	0.060
5 ^{to}	0.000	0.270	0.130	0.025	0.235	0.100

¹Los valores mostrados resultan de la diferencia entre la concentración de minerales del agua sin filtrar y los del agua filtrada (en mg/L).

En la Tabla 4 se observa que los filtros alcanzan una saturación completa de CuD a los 2 días y CuT al primer día, después ya no atrapan este mineral. Mientras que los filtros siguen adsorbiendo tanto ZnD como ZnT aún después de 5 días de filtración. Para el caso del FeD y FeT los filtros adsorben más hasta el día 2 y a partir del día 3 se observa una reducción pronunciada.

Los resultados demuestran que los filtros de arcilla termo-activada contribuyeron en la reducción de la concentración de metales totales y disueltos, de los sólidos en suspensión y del pH en el agua filtrada. La adsorción de cationes metálicos depende básicamente de la composición de la arcilla, del pH del efluente de agua, del contenido de metales en el agua y de la presencia de sólidos en suspensión

(Andrade *et al.*, 2005). Cuando el pH del agua es cercano a 7.0 ocurre la mayor adsorción de metales por parte de las arcillas, mientras que cuando el pH es muy ácido o es muy básico se interfiere la adsorción. El pH del agua fuertemente básico reduce la adsorción de metales, debido a que la mayoría de cationes metálicos tienden a precipitar. Rodríguez-Pacheco *et al.* (2006), también mencionan que el pH es un factor importante en la capacidad de adsorción de un medio poroso.

La capacidad de adsorción de metales por las arcillas en efluentes de agua ha sido demostrada. Un factor importante que influye en la capacidad de adsorción de las arcillas es la proporción de esmectita, a mayor contenido de esmectita mayor será la adsorción de metales. Cruz-Guzmán *et al.*

(2002) indicaron que la montmorillonita (esmectita) tiene capacidad de adsorción de metales pesados (Pb y Hg). También Martínez-Palacios *et al.* (2000) encontraron que las arcillas tuvieron gran capacidad de adsorción de Cadmio y Plomo. La mayor adsorción de Zn observada en el presente estudio está de acuerdo a lo reportado por Pavón *et al.* (2000), quienes encontraron que la zeolita acondicionada con NaCl presenta mayor selectividad para el Zn que para el Cadmio y el Níquel. Asimismo, las bentonitas modificadas han demostrado una gran adsorción por el Zn disuelto en agua y mejor aun cuando el pH tiende a neutro, tal como fue demostrado por Winnie *et al.* (1999), lo cual es importante para el tratamiento de aguas residuales y lixiviados.

Un factor importante para mejorar la capacidad de adsorción en las arcillas es la purificación, debido a que con este proceso se incrementa la proporción de esmectita. De hecho, Rueda *et al.* (2010) encontraron que la purificación de las arcillas aumento la proporción de esmectita e illita y mejoró un 50% su capacidad de adsorción de Cadmio. También ha sido reportado por Vargas-Soriano *et al.* (2013) que las arcillas tienen un 79% de capacidad de adsorción de fosfatos en aguas servidas por la producción animal, lo cual sería de gran utilidad para reducir la eutrofización de las aguas.

En este estudio tanto la purificación de la arcilla natural como la termo-activación ácida contribuyeron a mejorar su capacidad de adsorción de metales pesados. También el pH del agua cercano a la neutralidad probablemente fue otro factor que contribuyó a la adsorción.

Conclusiones

Considerando los resultados obtenidos y las condiciones en que se realizó el trabajo, podemos concluir que las arcillas modificadas tienen la capacidad de retener minerales disueltos y totales y reducir el pH del efluente de agua que proviene de la bocamina Gayco. Es necesario realizar más estudios para determinar la capacidad de adsorción de metales pesados, teniendo en cuenta la composición mineral de las arcillas naturales.

Agradecimientos

Agradecemos a la Compañía Minera Raura por el financiamiento brindado para la ejecución de la investigación y a los Laboratorios MILAB e INSPECTORATE por la realización de los análisis de agua.

Referencias bibliográficas

- Andrade L., Covelo EF. & Vega FA. (2005). Uso de arcillas especiales para la depuración de aguas residuales. *Información Tecnológica*. 16 (1): 3-10
- ASTM D 3997 (1988). Dry residue. American Society for Testing and Materials. Test Methods for Water Analysis. Philadelphia, PA.
- Cruz-Guzmán M., R. Celis, MC. Hermosin & J. Cornejo (2002). Adsorción-Desorción de los metales pesados Pb (II) y Hg (II) por modelos de partículas coloidales del suelo. Sociedad Española de Arcillas. La investigación de arcillas en geología, agricultura, medio ambiente y ciencia de materiales. 173-176. En: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/80941/1/Adsorci%C3%B3n-desorci%C3%B3n.pdf>
- Grzegorz J. & Grzegorz B. (2002). Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals. *Clays and Clay Minerals*. 50; 771–783.
- Martínez-Palacios JL., Iturbe-Aguelles R. & Paramo-Vargas J. (2000). Adsorción de Cadmio y Plomo en arcilla del valle de México. En www.bvsde.paho.org/bvsaidis/aresidua/mexico/01391e14.pdf
- Pavón T., Campos E. & Olguín M. (2000). Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandita. *Ciencia Ergo Sum*. 7 (3); 251-258
- Rodríguez-Sarmiento, D. & Pinzón, JA. (2001). Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites. *Applied Clay Science*. 18: 173-181
- Rodríguez-Pacheco RL.; Candela L. & Salvado V. (2006). Adsorción y desorción de metales pesados en residuos mineros: histéresis del proceso. En https://www.researchgate.net/publication/263747056_Adsorcion_y_desorcion_de_metales_pesados_en_residuos_mineros_histeresis_del_proceso
- Rueda ML., Volzone C. & Martínez SY. (2010). Adsorción de Cadmio en Solución utilizando como Adsorbente Material Tobaceo Modificado. *Información Tecnológica*. 21(4); 75-78
- SAS Institute Inc. (2004). SAS/STAT® 9.1 User's Guide. Cary, NC: SAS Institute Inc. USA. 5121 p
- Sun-Kou M.R., Obregón-Valencia D., Pinedo-Flores A., Paredes-Doig A.L. & Aylas-Orejón J. (2014). Adsorción de metales pesados empleando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje. *Rev. Soc. Quím. Perú*. 80 (4); 225-236
- Tuesta E., Vivas M., Sun K., & Gutarra A. (2005). Estudio de la absorción de colorantes textiles sobre arcillas termo activadas. *Rev. Soc. Quím. Perú*. 71 (1);26-36.
- Valenzuela F. & De Sousa P. (2001). Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. *Química Nova*. 24 (3); 345-353
- Vargas-Soriano NE., Cremades LV., Villareal J. & Medina D. (2013). Determinación de la máxima capacidad de adsorción de la tierra de arriera en la eliminación de fosfatos en soluciones acuosas. *Rev. Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente*. 12; 43-48
- Winnie M., Madsen F. & Kahr G. (1999). Sorption of heavy-metal cations by Al and Zr-hydroxy-intercalated and pillared bentonite. *Clays and Clay Minerals*. 47; 617-629