



Trabajo Fin de Grado

ADSORCIÓN DE CROMO EN DISOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE ARCILLAS

Autor

Jorge Lobera Muñoz

Director/es

Eva Francés Pérez

Rosa Mosteo Abad

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Diciembre 2016



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./Dña. JORGE LOBERA MUÑOZ,

con nº de DNI 17749781Z en aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
Grado de Ingeniería Química, (Título del Trabajo)
ADSORCIÓN DE CROMO EN DISOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE ARCILLAS

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 25 de Noviembre de 2016

Fdo: JORGE LOBERA MUÑOZ

AGRADECIMIENTOS

Gracias al Grupo de Calidad y Tratamiento de Aguas por permitirme realizar este trabajo con ellos y utilizar sus instalaciones y equipos. Gracias a Noelia, Silvia y a toda la gente del laboratorio por estar siempre dispuestos a ayudarme.

Gracias a Eva Francés y a Rosa Mosteo por dirigir este proyecto y por toda su paciencia, dedicación y enseñanza.

Igualmente, me gustaría agradecer a MYTA, del grupo SAMCA, el suministro de las arcillas para mi trabajo.

Por último, gracias a los míos por su apoyo incondicional y su ejemplo.

RESUMEN

Este trabajo de investigación se ha realizado en el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza y se enmarca dentro de la línea de investigación en la reducción de metales tóxicos en aguas.

El estudio se centra en la eliminación de cromo mediante tratamiento de adsorción con materiales de bajo coste. Además, se realiza un estudio comparativo con trabajos previos llevados a cabo sobre la eliminación de dicho metal.

Las principales variables estudiadas en el trabajo son:

- Tipo de adsorbente.
- Acondicionamiento del adsorbente.
- pH.
- Dosis y tiempo de contacto.
- Concentración del metal.

Tras los ensayos, se ha detectado que las arcillas alcalinizan las muestras en todos los casos, pero la presencia de cromo (VI) amortigua ligeramente dicha subida del pH.

Con respecto a la cinética de adsorción de cromo (VI), se aprecia que es rápida en ambas arcillas, alcanzándose rendimientos de adsorción superiores al 50% en los primeros minutos.

El acondicionamiento (lavado y secado) de las arcillas no influye en los resultados obtenidos, pero sí que se ha visto influencia del resto de variables. Así, una mayor concentración de cromo produce un aumento en la capacidad de adsorción, pero disminuye el rendimiento. Con respecto a la dosis del adsorbente, también se ve su efecto en la capacidad de adsorción que disminuye con la cantidad de arcilla, pero el rendimiento de adsorción aumenta con dicha dosis.

Como resultado principal, se puede indicar que los dos adsorbentes producen separaciones similares del metal, en torno al 50% de rendimiento, aunque se pueden alcanzar valores máximos de hasta el 65% y el 68% para atapulgita y sepiolita respectivamente en unos tiempos de contacto muy reducidos.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.	16
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.	17
2.1. Los metales pesados.....	17
2.2. El cromo.....	18
2.3. Fenómeno de adsorción.	18
2.4. Influencia de las condiciones de adsorción con arcilla.....	20
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	22
CAPÍTULO 4. COMPORTAMIENTO DE LAS ARCILLAS EN AGUA DESTILADA.....	24
4.1. Sepiolita.....	24
4.2. Atapulgita.....	25
CAPÍTULO 5. COMPORTAMIENTO DE LAS ARCILLAS EN DISOLUCIONES DE CROMO.	26
5.1. Sepiolita.	26
5.2. Atapulgita.....	27
5.3. Comparación de las dos arcillas.	28
CAPÍTULO 6. ENSAYOS DE ADSORCIÓN.	30
6.1. Adsorción con sepiolita.	30
6.1.1. Efecto del tiempo de contacto y el pretratamiento de la arcilla.....	30
6.1.2. Efecto de la concentración del metal.	31
6.1.3. Efecto de la dosis de arcilla.....	32
6.2 Adsorción con atapulgita.	34
6.2.1. Efecto del tiempo de contacto y del pretratamiento de la arcilla.....	34
6.2.2. Efecto de la concentración del metal.	34
6.2.3. Efecto de la dosis de arcilla.....	36
6.3. Comparativa de las arcillas.	37
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.....	39

CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA.....	40
ANEXO 1. EL CROMO. DAÑOS Y EFECTOS AMBIENTALES.	43
1.1. Efectos del cromo sobre la salud.	43
1.2. Efectos ambientales del cromo.....	43
ANEXO 2. ADSORCIÓN.....	45
2.1. Introducción.....	45
2.2. Adsorción.....	45
ANEXO 3. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS ARCILLAS.	47
3.1. Introducción.....	47
3.2. Superficie específica.....	47
3.3. Capacidad de intercambio catiónico.	48
3.4. Capacidad de adsorción.....	48
3.5. Hidratación e hinchamiento.	48
3.6. Plasticidad.....	49
ANEXO 4. ADSORBENTES UTILIZADOS.....	50
4.1. Sepiolita.....	50
4.2. Atapulgita.....	52
ANEXO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	54
5.1. Resultados para los ensayos con sepiolita.....	56
5.2. Resultados para los ensayos con atapulgita.	60
5.3. Comparativa de las arcillas.	64
ANEXO 6. EQUIPOS, MATERIAL Y REACTIVOS.....	65
6.1. Equipos.	65
6.1.1. Jar Test.....	65
6.1.2. pH-metro electrónico.	65
6.1.3. Balanza analítica.....	66

6.1.4. Fotómetro multiparamétrico.....	67
6.2. Reactivos.....	68
6.3. Material.	68

ÍNDICE DE TABLAS

MEMORIA

Tabla 2.1. Metales. Fuente de contaminación y efecto sobre la salud	17
Tabla 2.2. Propiedades del cromo	18
Tabla 2.3. Adsorbentes de bajo coste para adsorción de Cr (VI).....	20
Tabla 2.4. Arcillas y minerales adsorbentes de Cr (VI).....	20
Tabla 3.1. Métodos analíticos e instrumentación.....	22

ANEXOS

Tabla A4.1 Especificaciones técnicas de la sepiolita.....	51
Tabla A4.2. Especificaciones técnicas de la atapulgita.....	53
Tabla A5.1. Evolución del pH con el tiempo para la sepiolita. Ensayo en blanco.....	56
Tabla A5.2. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con sepiolita. Efecto tiempo de contacto. ([Cr i VI]= 51,2 mg/L, pH i=4,02.....	56
Tabla A5.3. Evolución del pH en muestras de cromo con sepiolita. Efecto tiempo de contacto. ([Cr i VI]= 50,5 mg/L, pH i=4,03).....	56
Tabla A5.4. Evolución del pH en muestras de cromo y en blanco con sepiolita. Efecto tiempo de contacto. ([Cr i VI]= 50,5 mg/L, pH i=4,03).....	57
Tabla A5.5. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con sepiolita. Efecto tiempo de contacto. ([Cr i VI]= 51,2 mg/L, pH i=4,02).....	57
Tabla A5.6. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con sepiolita. Efecto concentración del metal.....	57
Tabla A5.7. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con sepiolita. Efecto concentración del metal.....	58
Tabla A5.8. Cantidad adsorbida por gramo de sepiolita. Efecto concentración del metal.....	58
Tabla A5.9. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con sepiolita. Efecto de la dosis de sepiolita. ([Cr i VI]= 50,1 mg/L, pH i=4,01).....	58

Tabla A5.10. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con sepiolita. Efecto de la dosis de sepiolita. ($[Cr\text{ i VI}] = 50,1 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,01$).....	59
Tabla A5.11. Cantidad adsorbida por gramo de sepiolita. Efecto dosis de sepiolita ($[Cr\text{ i VI}] = 50,1 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,01$).....	59
Tabla A5.12. Evolución del pH con el tiempo para la atapulgita. Ensayo en blanco.....	60
Tabla A5.13. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con atapulgita. Efecto tiempo de contacto. ($[Cr\text{ i VI}] = 51,2 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,02$).....	60
Tabla A5.14. Evolución del pH en muestras de cromo con atapulgita. Efecto tiempo de contacto. ($[Cr\text{ i VI}] = 50,5 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,03$).....	60
Tabla A5.15. Evolución del pH en muestras de cromo y en blanco con atapulgita. Efecto tiempo de contacto. ($[Cr\text{ i VI}] = 50,5 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,03$).....	61
Tabla A5.16. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con atapulgita. Efecto tiempo de contacto. ($[Cr\text{ i VI}] = 51,2 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,02$).....	61
Tabla A5.17. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con atapulgita. Efecto concentración del metal.....	61
Tabla A5.18. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con atapulgita. Efecto concentración del metal.....	62
Tabla A5.19. Cantidad adsorbida por gramo de atapulgita. Efecto concentración del metal.....	62
Tabla A5.20. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con atapulgita. Efecto de la dosis de sepiolita. ($[Cr\text{ i VI}] = 50,1 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,01$).....	62
Tabla A5.21. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con atapulgita. Efecto de la dosis de sepiolita. ($[Cr\text{ i VI}] = 50,1 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,01$).....	63
Tabla A5.22. Cantidad adsorbida por gramo de atapulgita. Efecto dosis de atapulgita. ($[Cr\text{ i VI}] = 50,1 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,01$).....	63
Tabla A5.23. Comparativa de arcillas. Rendimiento máximo de adsorción. Efecto concentración del metal.....	64
Tabla A5.24. Comparativa de arcillas. Capacidad máxima de adsorción. Efecto concentración del metal.....	64
Tabla A5.25. Comparativa de arcillas. Rendimiento máximo de adsorción. Efecto dosis de arcilla.....	64
Tabla A5.26. Comparativa de arcillas. Capacidad máxima de adsorción. Efecto dosis de arcilla....	64

ÍNDICE DE FIGURAS

MEMORIA

Figura 4.1. Variación del pH frente al tiempo para distintas dosis de sepiolita.....	24
Figura 4.2. Variación del pH frente al tiempo para distintas dosis de atapulgita.....	25
Figura 5.1. Evolución del pH en muestras de cromo con sepiolita.....	26
Figura 5.2. Evolución del pH en muestras de cromo y en blanco con sepiolita.....	27
Figura 5.3. Evolución del pH en muestras de cromo con atapulgita.....	27
Figura 5.4. Evolución del pH en muestras de cromo y en blanco con atapulgita.....	28
Figura 5.5. Evolución del pH en muestras de cromo con sepiolita y atapulgita.....	29
Figura 6.1. Variación del rendimiento de cromo frente al tiempo para la sepiolita.....	30
Figura 6.2. Evolución del rendimiento de adsorción para distintas concentraciones de cromo usando sepiolita como adsorbente.....	31
Figura 6.3. Evolución de la capacidad de adsorción (g de cromo/g adsorbente) para distintas concentraciones de cromo usando sepiolita como adsorbente.....	32
Figura 6.4. Evolución del rendimiento de adsorción para distintas dosis de sepiolita.....	33
Figura 6.5. Evolución de la capacidad de adsorción (g de cromo/g adsorbente) para distintas dosis de sepiolita como adsorbente.....	33
Figura 6.6 Variación del rendimiento de cromo frente al tiempo para la atapulgita.....	34
Figura 6.7. Evolución del rendimiento de adsorción para distintas concentraciones de cromo usando atapulgita como adsorbente.....	35
Figura 6.8. Evolución de la capacidad de adsorción (g de cromo/g adsorbente) para distintas concentraciones de cromo usando atapulgita como adsorbente.....	35
Figura 6.9 Evolución del rendimiento de adsorción de cromo frente al tiempo para distintas dosis de atapulgita.....	36
Figura 6.10. Evolución de la capacidad de adsorción (g de cromo/g adsorbente) para distintas dosis de atapulgita como adsorbente.....	36
Figura 6.11. Comparativa del rendimiento de adsorción de las arcillas frente a la concentración inicial de cromo.....	37
Figura 6.12. Comparativa de la capacidad de adsorción de las arcillas frente a la concentración inicial de cromo.....	37
Figura 6.13. Comparativa del rendimiento de adsorción de las arcillas frente a la concentración inicial de cromo.....	38

Figura 6.14. Comparativa de la capacidad de adsorción de las arcillas frente a la dosis de arcillas.....	38
--	----

ANEXOS

Figura A6.1. Jar test.....	65
Figura A6.2. pH-metro.....	66
Figura A6.3. Balanza de precisión.....	67
Figura A6.4. Fotómetro multiparamétrico.....	67

CAPÍTULO 1. Introducción y objetivos.

La contaminación del agua es uno más de los problemas ambientales a tener cuenta en cualquier proceso industrial, por ello, este Trabajo Fin de Grado, propone un método económico y fiable para el tratamiento de agua contaminada por metales.

La fuente de contaminación principal de metales pesados en agua son los procesos industriales. El problema de la contaminación de agua mediante metales pesados, ha sido estudiado y analizado durante muchos años, aplicándose numerosos procesos de eliminación como la precipitación química, el intercambio iónico o la filtración con membranas. El coste de las mismas ha dificultado, en ocasiones, su aplicación. Por ello, hoy en día, se encuentra en auge la tendencia de la utilización de alternativas de bajo coste.

Uno de los metales pesados que se encuentra con mayor frecuencia en las aguas residuales industriales es el cromo, así se produce en sectores como en el curtido de pieles o la industria del metal. La presencia de dicho metal se considera cancerígena y perjudicial para la salud; Por otro lado, puede causar problemas medioambientales como la contaminación del suelo o la muerte de especies animales, por lo que debe ser eliminado de dichas aguas, véase Anexo 1.

Como ya se ha mencionado anteriormente, son varios los procedimientos de reducción de metales que se utilizan en la actualidad, muchos de ellos tienen un coste elevado, por lo que en este Trabajo Fin de Grado se propone como método de reducción del metal, el método de adsorción, y como adsorbentes de bajo coste, dos arcillas, la sepiolita y la atapulgita.

Los objetivos planteados para la realización de este trabajo han sido:

- Estudio de la variación del pH de las suspensiones en agua destilada de ambos adsorbentes a lo largo del tiempo, analizando el efecto del acondicionamiento (lavado) de la arcilla.
- Estudio de la adsorción de cromo de las dos arcillas en disoluciones con concentraciones conocidas de cromo.
- Estudio del efecto del tiempo de contacto en la adsorción del cromo para las dos arcillas.
- Estudio del efecto de la dosis de arcilla en el proceso de adsorción del cromo.
- Estudio de la concentración del metal en el proceso de adsorción para los dos adsorbentes.
- Comparación de las dos arcillas como adsorbentes.
- Determinación de las condiciones óptimas para la adsorción del cromo.

Todos los ensayos se han realizado a escala de laboratorio y a temperatura ambiente en el laboratorio de Calidad y tratamiento de Aguas, perteneciente al departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza. También se ha realizado un estudio bibliográfico previo a la experimentación sobre el método de adsorción, el cromo como agente contaminante y las arcillas como sustancias adsorbentes.

CAPÍTULO 2. Antecedentes.

2.1. Los metales pesados.

De entre todos los metales, cabe destacar el grupo de los metales pesados tanto por la elevada peligrosidad de algunos de ellos como por el incremento de su presencia en las aguas de todo el mundo como consecuencia, fundamentalmente, del aumento de la actividad industrial en las últimas décadas. No existe una definición del término “metal pesado” ampliamente aceptada por la comunidad científica que haya sido formulada por alguna institución de reconocido prestigio y que clasifique este grupo de metales a partir de sus propiedades físico-químicas (Duffus, 2002). En el ámbito de la contaminación del medio ambiente, el término “metal pesado” se utiliza para hacer referencia a un grupo de metales y semimetales que se caracterizan por ser peligrosos para los seres vivos y el medio ambiente, y se utiliza tanto en normativa medioambiental como en textos científicos.

En la tabla 2.1. se muestran los principales metales pesados, sus fuentes de contaminación y su efecto en la salud humana (Ribera, 2009), (Xiao et al., 2010).

Tabla 2.1. Metales. Fuente de contaminación y efecto sobre la salud (Ribera, 2009), (Xiao et al., 2010).

METALES	FUNTES DE CONTAMINACIÓN	EFFECTO SOBRE LA SALUD
Cd	Plantas electrónicas, las fundiciones, fabricación de aleaciones, pigmentos, plásticos, pilas y procesos de refinación	Irritación grave del estómago, lo que produce vómitos y diarrea, daño en los riñones, en ciertas ocasiones la muerte
Zn	Industrias galvanizado, y la fabricación de acero y otras aleaciones, baterías y pigmentos	Anemia, daño del páncreas, calambres estomacales, náusea y vómitos y disminución del tipo de colesterol beneficios
Cr	Galvanoplastia, la fabricación de colorantes y pigmentos, la producción de aceros y aleaciones, así como conservantes de la madera	Erupciones cutáneas, malestar de estómago genético, y úlceras, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado
Ni	Fabricación de acero, en baterías y en la producción de algunas aleaciones	Dolores de estómago y efectos adversos en la sangre, los riñones, o bronquitis crónica y alteraciones del pulmón
Hg	Minería, producción de cloro soda caustica, policloruro de vinilo y espuma de poliuretano	Daño en los riñones, ataxia, temblores, daños neurosensoriales y cognitivos

2.2. El cromo.

Elemento químico, símbolo Cr, número atómico 24, peso atómico 51,996; metal que es de color blanco plateado, duro y quebradizo. Sin embargo, es relativamente suave y dúctil cuando no está tensionado o cuando está muy puro. Sus principales usos son la producción de aleaciones anticorrosivas de gran dureza y resistentes al calor y como recubrimiento para galvanizados. El cromo elemental no se encuentra en la naturaleza. Su mineral más importante por abundancia es la cromita. Sus propiedades mecánicas, incluyendo su dureza y la resistencia a la tensión, determinan la capacidad de utilización. El cromo tiene una capacidad relativa baja de forjado, enrollamiento y propiedades de manejo. Sin embargo, cuando se encuentra absolutamente libre de oxígeno, hidrógeno, carbono y nitrógeno es muy dúctil y puede ser forjado y manejado. Es difícil de almacenarlo libre de estos elementos.

En la tabla 2.2. se muestran las propiedades del cromo. En el anexo 1 se incluye más información sobre el cromo y sus efectos.

Tabla 2.2. Propiedades del cromo (Lenntech, 2015).

Nombre	Cromo
Número atómico	24
Valencia	2,3,4,5,6
Estado de oxidación	3
Electronegatividad	1,6
Radio covalente (Å)	1,27
Radio iónico (Å)	0,69
Radio atómico (Å)	1,27
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
Primer potencial de ionización (eV)	6,8
Masa atómica (g/mol)	51,996
Densidad (g/ml)	7,19
Punto de ebullición (°C)	2665
Punto de fusión (°C)	1875
Descubridor	Vaughlin en 1797

2.3. Fenómeno de adsorción.

Se llama adsorción al fenómeno de acumulación de partículas sobre una superficie. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y el material sobre el cual se produce la adsorción, se define como adsorbente. El proceso inverso de la adsorción recibe el nombre de desorción.

Las aplicaciones de la operación de adsorción son amplias, desde sustancias orgánicas (colorantes, fenol, mercaptanos, etc) hasta metales pesados en todos sus estados de oxidación. En el Anexo 2 se desarrolla el fundamento del proceso de adsorción.

Existen muchas sustancias adsorbentes siendo el carbón activo una de las más efectivas pero de elevado coste. El coste es un parámetro importante a la hora de la elección del adsorbente. De este modo, una alternativa al carbón activo como sustancia adsorbente son las zeolitas, arcillas (montmorillonita, sepiolita, atapulgita, bentonita, etc.) y los denominados “adsorbentes de bajo coste”, procedentes en su mayor parte de residuos sólidos orgánicos. También se han desarrollado derivados de polisacáridos (biopolímeros derivados del almidón) (Crini, 2005). En el Anexo 3 se amplía información sobre las propiedades físico químicas de las arcillas.

Se considera a la arcilla como una buena alternativa a utilizar como adsorbente no convencional ya que es abundante en la mayoría de los continentes y presenta propiedades óptimas de adsorción e intercambio iónico. Es un material de naturaleza inorgánica, de baja granulometría, constituido por partículas pequeñas. Su gran capacidad de adsorción es atribuida principalmente a su estructura cargada negativamente, elevada área superficial y gran porosidad (Barrios 2012).

Con el fin de ahorrar costes en algunos procesos que involucran metales, se ha estudiado la posibilidad de utilizar como adsorbentes los productos secundarios de dichos procesos. Algunos de estos son las cenizas volátiles, las escorias de producción de hierro y acero, lodos o carbón. Además de materiales inorgánicos, se ha estudiado la posibilidad de introducir materiales orgánicos como adsorbentes de bajo coste, algunos de estos son la piel de naranja, serrín, piel de plátano, café, avellana, cactus, almendra y lana.

En la tabla 2.3. se presentan alternativas de adsorbentes de bajo coste estudiadas por diversos autores, su rango de trabajo y resultados para la reducción de cromo y en la tabla 2.4. se incluyen investigaciones basadas en el uso de arcillas como adsorbentes de cromo.

En este Trabajo Fin de Grado se han utilizado dos adsorbentes de bajo coste, como son la sepiolita y la atapulgita. Estas arcillas, poseen una enorme área superficial debido, tanto al pequeño tamaño de partícula, como a la porosidad que presenta su estructura. Su peculiar estructura les confiere una serie de propiedades, entre ellas las de formar suspensiones poco afectadas por la concentración iónica y una enorme capacidad sorcitiva, por lo que son poderosos decolorantes y absorbentes. Las especificaciones técnicas y las características de ambas arcillas han sido detalladas en el Anexo 4.

Tabla 2.3. Adsorbentes de bajo coste para adsorción de Cr (VI).

ADSORBENTE	METAL	pH	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (mg/g)	REFERENCIA
Cáscara de coco	Cr (VI)	6	9	Babel (2004)
Cáscara de arroz	Cr (VI)	5	0,07	Oliveira et al. (2005)
Madera de roble	Cr (VI)	2	3,03	Mohan D et al. (2011)
Cáscara de plátano	Cr (VI)	3	16,1	Dehghani et al. (2016)
Cactus	Cr (VI)	2	7,08	Dakiky et al. (2002)
Lana	Cr (VI)	2	8,66	Dakiky et al. (2002)
Celulosa	Cr (VI)	5	89	Liu et al. (2001)
Cáscara de avellana	Cr (VI)	1	170	Kobya (2004)

Tabla 2.4. Arcillas y minerales adsorbentes de Cr (VI).

ADSORBENTE	METAL	pH	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (mg/g)	REFERENCIA
Kaolinite	Cr (VI)	6	3,04	Khan et al. (1995)
Bentonite	Cr (VI)	6	0,57	Khan et al. (1995)
Diatomite	Cr (VI)	6	3,24	Mohan D et al. (2006)
Chabacite	Cr (VI)	2	3,60	Ouki et al. (1997)
Clinoptilolite	Cr (VI)	2	2,40	Zamzow et al. (1990)

2.4. Influencia de las condiciones de adsorción con arcilla.

Las condiciones de trabajo para la adsorción de metales con arcillas son una de las variables imprescindibles en el proceso de adsorción para determinar el mejor rendimiento. Las

condiciones que se deben tener en cuenta son: pH, tiempo de contacto, temperatura, dosis de adsorbente y concentración de adsorbato.

Influencia del pH.

El pH es uno de los factores con mayor influencia sobre la adsorción de metales pesados. El valor de pH de la disolución determina no solo la especiación de la superficie del material, en particular el grado de protonación de los grupos funcionales, sino también la química en disolución de los metales, que afectará a la disponibilidad del metal para la adsorción.

La mayor parte de los autores recomiendan trabajar a un pH bajo, entre valores de 2 y 4 como Loukidou (2004), que asegura que la adsorción se ve favorecida a medida que el valor del pH disminuye. En cambio, otros autores como Kim et al. (2013), en ensayos de adsorción de cromo realizados a pH 7, demostraron que se obtienen altos rendimientos de adsorción.

Influencia del tiempo de contacto.

La adsorción de metales pesados normalmente se completa en un intervalo de tiempo reducido, alcanzándose el equilibrio en pocas horas.

Muchos han sido los autores que han trabajado en condiciones similares de trabajo para la adsorción de cromo (Fu et al., 2011). Los resultados y las conclusiones mencionadas en la utilización de adsorbentes siempre se han alcanzado con ensayos de hasta una hora de duración, o incluso menos como sucede en nuestro estudio.

Influencia de la dosis de adsorbente.

La dosis de adsorbente (arcilla) es otro de los parámetros más importantes que se han tenido en cuenta en este Trabajo Fin de Grado. En un principio, cuanto mayor sea la dosis de adsorbente, más cantidad de metal se retirará.

Influencia de la concentración de cromo.

Respecto a la concentración de cromo, dependerá de su procedencia, por lo tanto es necesario realizar ensayos en los que varíe dicha concentración para estudiar su influencia en el proceso de adsorción. Según la bibliografía, a mayor concentración inicial de cromo, mayor será la cantidad de cromo adsorbida en gramos por gramos de adsorbente, siempre y cuando se trabaje en condiciones adecuadas (Rodriguez et al., 2009).

CAPÍTULO 3. Procedimiento experimental.

Para alcanzar los objetivos marcados en este Trabajo Fin de Grado, se han realizado distintos ensayos de adsorción en los que se han ido estudiando las siguientes variables:

- Tipo de arcilla utilizada, pudiendo ser sepiolita o atapulgita.
- Tiempo de adsorción, que ha oscilado entre 0 y 210 minutos.
- pH de la muestra, con valores entre 4 y 9.
- Dosis de la arcilla, que oscila entre 2 y 20 mg/L
- Concentración del metal, oscilando entre 25 y 100 mg/L.
- Pretratamiento de la arcilla, utilizándose arcilla lavada y secada a 40ºC durante 24 horas, o sin ningún tipo de tratamiento previo.

Todas las disoluciones acuosas con cromo utilizadas han sido tratadas al finalizar los ensayos para poder ser gestionadas como residuos peligrosos.

En la tabla 3.1. se muestran la metodología analítica y la instrumentación utilizada para el análisis del pH y del cromo (VI).

Tabla 3.1. Métodos analíticos e instrumentación.

Parámetro	Método	Equipo	Marca y modelo	Rango	Error
pH	4500-HB Standard Methods	pH-metro	CRISON GLP 21	1-14	±0,005
Cr (VI)	Cr(VI) R.A.	Fotómetro Multiparámetro	HANNA HI 83099	-1500 mg/L	± 1 mg/L

Determinación del pH.

El pH es un parámetro importante en el análisis químico de las aguas. El principio básico de la determinación del pH en el agua es una medida de su acidez o de su alcalinidad mediante un electrodo de vidrio que es sensible a la actividad del ion H+. El potencial es comparado con un electrodo de referencia, que genera un potencial constante e independiente del pH. La

medición se ha realizado de manera directa. Previamente y durante la medición se ha ido calibrando el aparato con dos disoluciones tampón, una de 4 y otra de 7.

Se ha estudiado la variación del pH al adicionar la arcilla en dos tipos de ensayos. En primer lugar se ha visto como varía el pH al adicionar la arcilla en agua desionizada, de forma que se ha medido dicha variación a distintas dosis de arcilla y para los dos tipos de arcilla. Por otro lado se han repetido los ensayos en disoluciones de cromo de concentración conocida. Con ello se pretende ver si la variación del pH es debido a la adsorción de iones presentes en el agua (protones) o al intercambio iónico del cromo presente en la disolución.

Cuantificación del cromo (VI).

El cromo (VI) se ha determinado mediante fotometría (véase tabla 3.1.). Para la determinación del cromo en las muestras, se toman 2,5 mL de las mismas, y tras su filtración para eliminar los restos de arcilla existentes, se coge 1 mL de la muestra resultante. Dicha cantidad se diluye hasta 10 mL con agua destilada, con el objeto de entrar en el rango de medida del equipo. Finalmente, se rellena la cubeta para el análisis hasta la marca establecida, y tras la adición del reactivo “HI 93723-0 Cr VI HR REAGENT” se procede a la lectura del valor correspondiente, que será la décima parte de la concentración real de la muestra.

Se ha analizado el cromo con el objeto de determinar el rendimiento y capacidad de adsorción en distintas condiciones variando la concentración del metal, la dosis y el tipo de arcilla.

El rendimiento de adsorción de cromo (%) se calcula mediante la ecuación (1).

$$\frac{Co - Ce}{Co} \times 100 \quad (1)$$

Donde Co y Ce son las concentraciones de cromo iniciales y en el equilibrio, en disolución.

La capacidad de adsorción se define como la masa adsorbida (mg) por gramo de adsorbente y se calcula mediante la ecuación (2).

$$\frac{(Co - Ce) \times V}{masa\ de\ adsorbente\ en\ V} \quad (2)$$

Siendo V el volumen de disolución.

CAPÍTULO 4. Comportamiento de las arcillas en agua destilada.

Estos ensayos se realizan con el objeto de estudiar el comportamiento de las arcillas en suspensión, a distintas dosis, con agua desionizada. Se han estudiado dos tipos de arcillas, sepiolita y atapulgita, utilizando dosis de arcilla que varían entre 2 y 20 mg/L aproximadamente. El parámetro estudiado en estos ensayos es la evolución del pH con el tiempo de contacto y la dosis y tipo de arcilla. Para ello se han preparado siete muestras de 250mL por experimento que se han agitado en un Jar Test a 200 rpm. La duración de los ensayos es de 3 horas, tiempo durante el cual se ha medido el pH en la suspensión. El objetivo de estos ensayos es determinar si la variación del pH en un ensayo es debida a la adsorción del metal (véase capítulo 5), de forma que se produce un intercambio iónico con las arcillas, o si por el contrario es debida a las características básicas de las arcillas.

4.1. Sepiolita.

Se han preparado 7 suspensiones de sepiolita sin ningún tipo de pretratamiento en agua desionizada a dosis comprendidas entre 2 y 20 mg/L, midiéndose el pH a distintos tiempos. En la figura 4.1. se muestra la variación del pH con respecto al tiempo para las distintas dosis. Partiendo de un pH inicial de 4, al adicionar la arcilla, el pH de la muestra se incrementa hasta alcanzar un pH aproximado de 9, tal y como mencionan Kurniawan (2006) y Babel (2003). Esto puede explicarse ya que las arcillas en disolución se comportan de forma básica puesto que poseen cargas negativas superficiales que retienen los protones del agua, alcalinizando la suspensión.

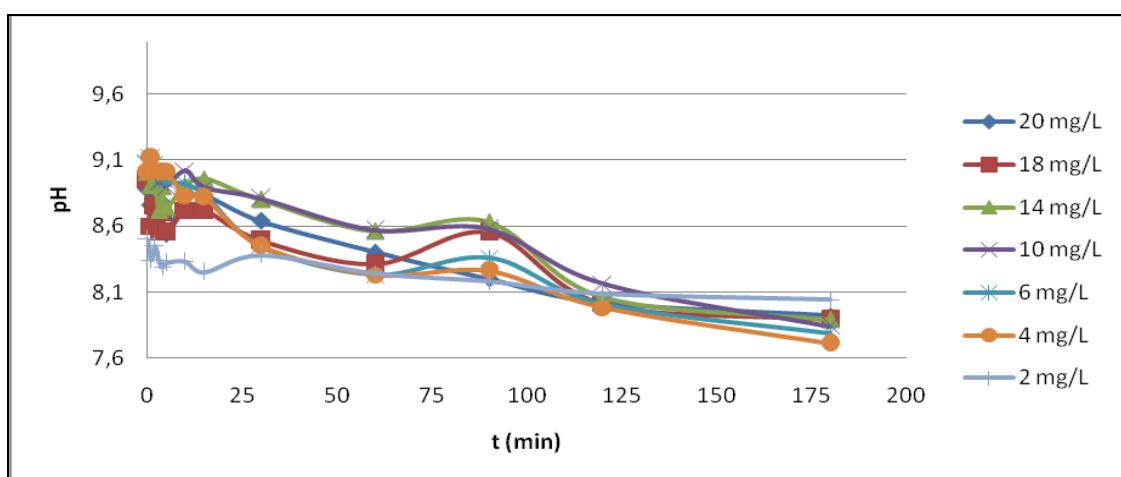


Figura 4.1. Variación del pH frente al tiempo para distintas dosis de sepiolita.

Debido a que el intercambio de iones es en un proceso reversible, a lo largo del tiempo se desplaza el equilibrio disminuyendo aparentemente el pH. Tal y como se aprecia en la figura 4.1. y en la tabla A5.1. del Anexo 5, la dosis de dolomita no está directamente relacionada con el incremento del pH, obteniéndose unos valores iniciales que oscilan entre 8,5 y 9,1 independientemente de la dosis. Lo que sí se aprecia en todos los casos es una ligera disminución del pH con respecto al tiempo, alcanzándose un valor en el equilibrio en torno a pH 8, resultado similar al obtenido por Fu et al. (2001).

4.2. Atapulgita.

Ensayos similares se han realizado para la atapulgita sin tratar, de manera que se ha medido el pH de la suspensión para distintas dosis y distintos tiempos. Los resultados se muestran en la figura 4.2. y en el Anexo 5 (tabla A5.12.). De la misma forma que para la sepiolita, la suspensión se alcaliniza cuando se añade la atapulgita, pudiéndose alcanzar valores de pH superiores a 9,5. Igualmente, se observa la tendencia del pH a decrecer con el paso del tiempo, acercándose finalmente a pH en torno a 8. De la misma forma, tampoco se aprecia influencia de la dosis en la variación del pH.

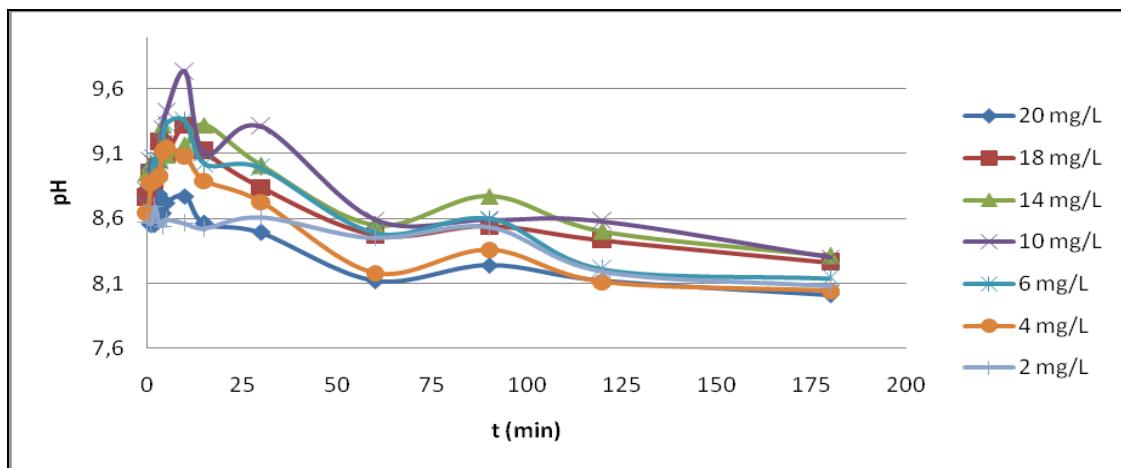


Figura 4.2. Variación del pH frente al tiempo para distintas dosis de atapulgita.

Como conclusión se puede decir, que ambas arcillas alcalinizan la disolución, siendo la atapulgita, la que lo hace en mayor medida. En el equilibrio la suspensión tiene un pH en torno a 8, similar al obtenido por la sepiolita. La cantidad de arcilla adicionada no afecta de manera significativa en el valor final de pH.

CAPÍTULO 5. Comportamiento de las arcillas en disoluciones de cromo.

En este capítulo se estudia el efecto de la adición del adsorbente en el pH de la muestra para disoluciones con una determinada concentración de cromo (50 g/L). Además también se analiza la influencia del acondicionamiento de la arcilla en la variación del pH. El acondicionamiento de la arcilla consistirá en un lavado con agua desionizada y un posterior secado a 40°C durante 24 horas.

5.1. Sepiolita.

Se ha estudiado la evolución del pH mezclando sepiolita con una disolución de cromo de concentración inicial conocida, 50,5 mg/L (pH inicial de 4) con 20 mg/L de sepiolita, acondicionada previamente o sin ningún tipo de tratamiento. Como se puede observar en la figura 5.1. y en el Anexo 5 (tabla A5.2.), el pH muestra un comportamiento estable a lo largo del análisis con valores en torno a 8, tal y como describe Kocaoba (2009) en ensayos de adsorción de cromo con adsorbentes de bajo coste, entre ellos las arcillas. El comportamiento de la arcilla es similar con pretratamiento y sin pretratamiento.

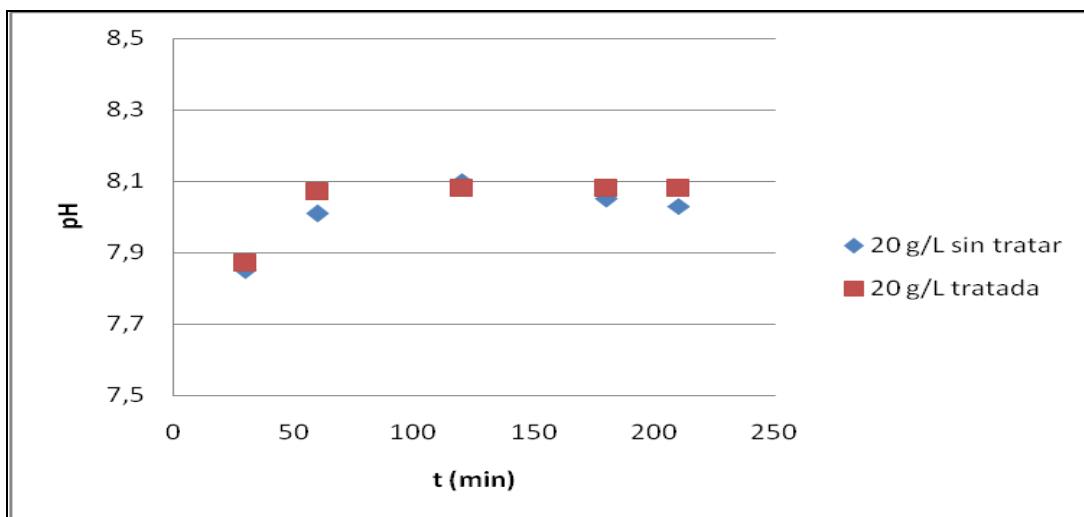


Figura 5.1. Evolución del pH en muestras de cromo con sepiolita.

Se ha comparado la evolución del pH en las muestras con cromo (Co=50 mg/L) con la obtenida en los ensayos en blanco con agua desionizada para la misma dosis de sepiolita (20 g/L). La comparativa se presenta en la figura 5.2., donde se aprecia que el pH de la mezcla se

incrementa algo más cuando se adiciona la arcilla al agua desionizada, sin embargo, el pH de las tres muestras tiende a un mismo valor final en torno a un pH aproximado de 8, tal y como menciona Fu et al (2011).

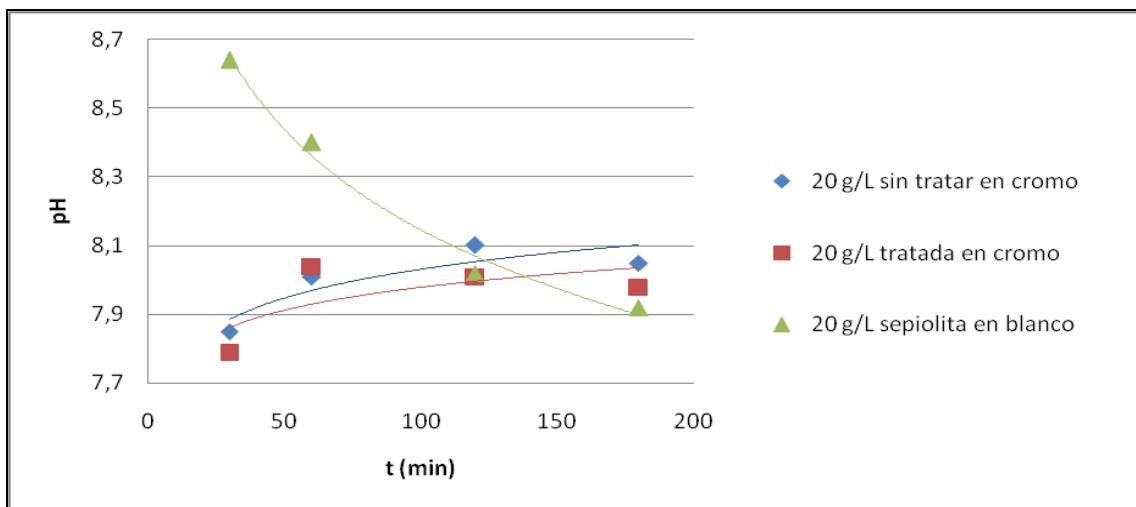


Figura 5.2. Evolución del pH en muestras de cromo y en blanco con sepiolita.

5.2. Atapulgita.

De la misma forma, y partiendo de las mismas condiciones iniciales, se ha estudiado la evolución del pH de una disolución de cromo de 50,5 mg/L a la que se le ha añadido atapulgita con una dosis de 20 g/L. La evolución del pH se muestra en la figura 5.3. En este caso la arcilla acondicionada provoca un aumento de pH algo superior, aunque no es significativo. Como se puede apreciar el pH se estabiliza en torno a valores de 8,1.

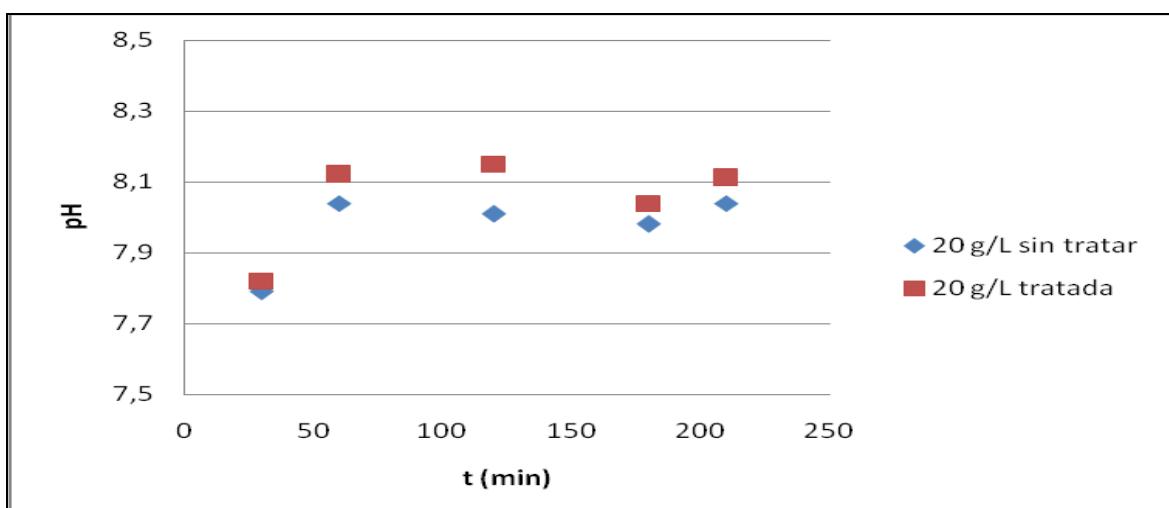


Figura 5.3. Evolución del pH en muestras de cromo con atapulgita.

De manera similar a la sepiolita, se ha comparado el comportamiento del pH en las muestras de cromo con concentración inicial de 50 mg/L y una muestra con agua desionizada con la misma cantidad de atapulgita. Como se puede comprobar en la figura 5.4., el valor del pH de la muestra con agua desionizada en los primeros minutos es superior al de las muestras con cromo. Posteriormente, estos valores se estabilizan aproximadamente a 8 en el equilibrio.

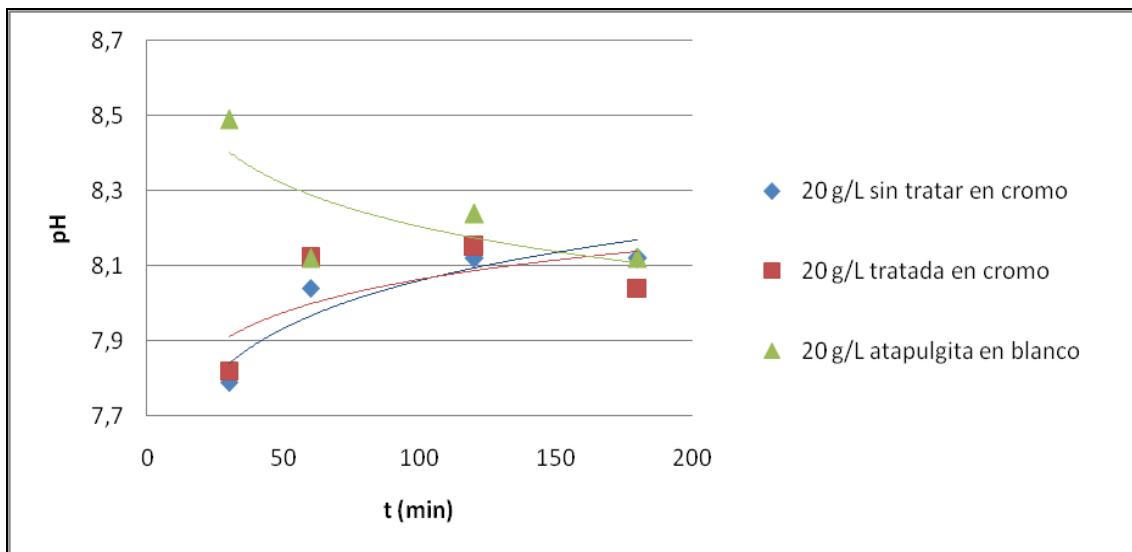


Figura 5.4. Evolución del pH en muestras de cromo y en blanco con atapulgita.

Se puede asegurar que para las dos arcillas, la adición de cromo no modifica el pH , alcanzando en el equilibrio un valor aproximado de pH 8, lejos de valores o muy alcalinos o muy ácidos que contribuyen a la movilización y disolución de la mayoría de los cationes metálicos en aguas contaminadas por metales obstaculizándose así la adsorción (Andrade, 2005). Como consecuencia, no se puede seguir el proceso de adsorción mediante la medida de pH de la muestra.

5.3. Comparación de las dos arcillas.

Se han comparado los resultados del comportamiento del pH en muestras de cromo con sepiolita y atapulgita sin tratar, debido a que no se ha apreciado influencia del acondicionamiento de la arcilla. La muestra presenta una concentración inicial de 50,5 mg/L de cromo y un pH inicial de 4 con una dosis de arcilla de 20 g/L.

Como se puede observar en la figura 5.5., el comportamiento del pH en ambas es similar. Durante la primera hora de ensayo el pH aumenta hasta llegar a valores por encima de 8 y al alcanzar el equilibrio, ambas muestras se ajustan a un pH aproximado de 8, resultados similares a los alcanzados por Babel (2003) en sus ensayos de adsorción de cromo con distintos adsorbentes de bajo coste, entre ellos las arcillas.

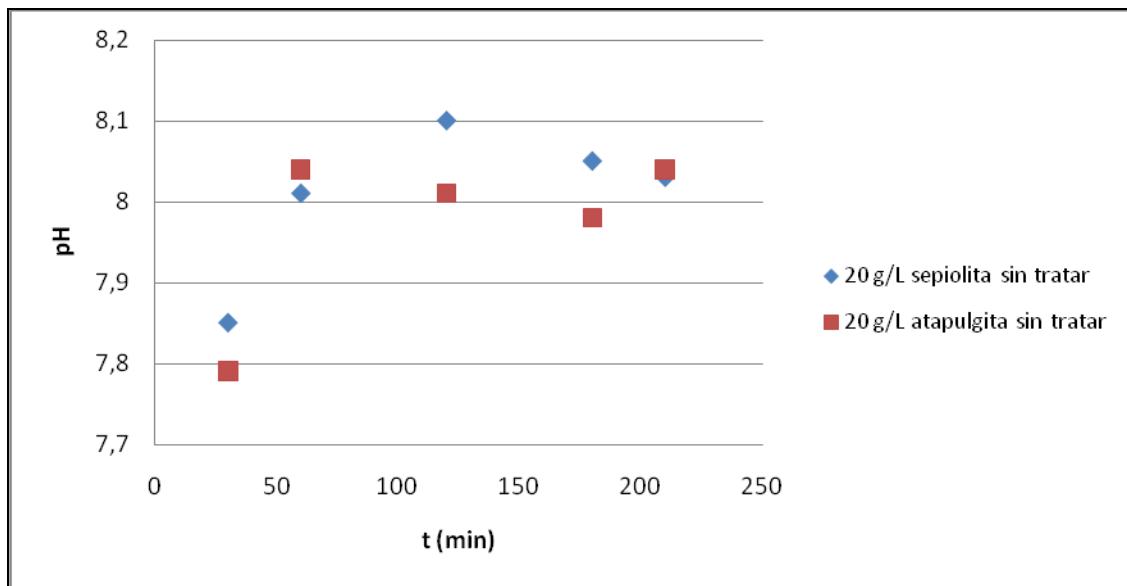


Figura 5.5. Evolución del pH en muestras de cromo con sepiolita y atapulgita.

Estos resultados similares son debidos a que la composición química de ambas arcillas es similar. Ambas son aluminosilicatos de calcio y magnesio en distintas proporciones (véase tabla A4.1. y A4.2.), capaces de intercambiar los cationes de su red por protones del agua, alcalinizando así la disolución.

CAPÍTULO 6. Ensayos de adsorción.

Se han realizado ensayos de adsorción para ambas arcillas, de manera que se han tomado muestras de la disolución cada cierto tiempo, analizándose la concentración de cromo (VI) en agua, para determinar el rendimiento de adsorción de cromo. Se ha estudiado el efecto del tiempo de contacto, la concentración de cromo, la dosis y tipo de arcilla, así como el pretratamiento de la misma.

Después de agitar dichas muestras a 200 r.p.m. con un Jar Test se han medido los valores de concentración de cromo en cada muestra, con el objeto de determinar el rendimiento y capacidad de adsorción de cromo en las arcillas.

6.1. Adsorción con sepiolita.

6.1.1. Efecto del tiempo de contacto y el pretratamiento de la arcilla.

En estos ensayos se utiliza una disolución de concentración inicial de cromo conocida con valor de 51,2 mg/L y un pH inicial de 4 y dos muestras de sepiolita, una lavada y secada a 40°C y otra sin ningún tipo de tratamiento previo. Se toman muestras cada cierto tiempo, cuantificándose la cantidad de cromo adsorbido. Los resultados se muestran en la figura 6.1., donde se aprecia como el porcentaje de cromo adsorbido aumenta en los primeros minutos, estabilizándose dicho valor al cabo de media hora. En dicha figura se muestran valores de rendimiento de adsorción de 50% a los 30 minutos de ensayo similares a los obtenidos por Babel (2003) en la adsorción de metales pesados, entre ellos el cromo, mediante arcillas.

De nuevo se observa como el acondicionamiento del adsorbente no influye en este proceso. Por ello, en los posteriores ensayos, se ha trabajado con muestras de arcilla sin ningún tipo de tratamiento previo.

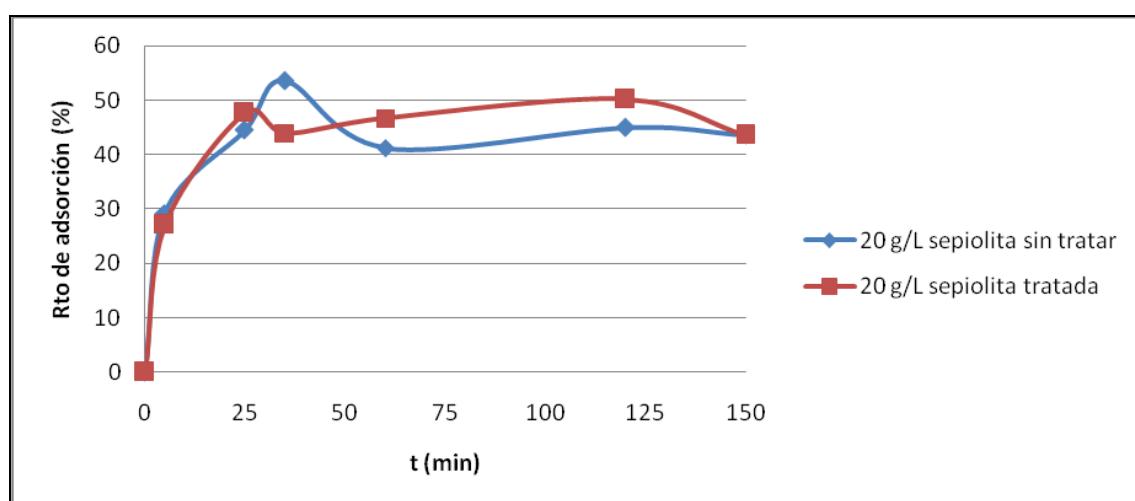


Figura 6.1. Variación del rendimiento de cromo frente al tiempo para la sepiolita.

En ensayos posteriores se va a trabajar con sepiolita sin tratar y la duración de los ensayos de adsorción será de 30 minutos.

6.1.2. Efecto de la concentración del metal.

Después de fijar el tipo de pretratamiento de la sepiolita y la duración de los ensayos, se ha estudiado el comportamiento de la arcilla en muestras con distintas concentraciones iniciales de cromo, entre 25 y 100 mg/L aproximadamente, con valores reales de 24,2 mg/L, 54,8 mg/L, 77,2 mg/L y 100 mg/L y una dosis fija de sepiolita de 10 g/L. Los resultados se muestran en la figura 6.2. (rendimientos de adsorción) y 6.3. (capacidad de adsorción), así como en las tablas A5.7. y A5.8. del Anexo 5.

En la figura 6.2. se distingue como los mayores rendimientos se obtienen en los primeros minutos para cualquier concentración de cromo. También se advierte que la muestra que presenta un mayor rendimiento de adsorción, es la de menor concentración inicial, con un rendimiento a los 2 minutos de 67,8%, similar a la obtenida por Tejada et al. (2015) en sus estudios de adsorción de cromo en los que durante la primera media hora de ensayo se encontraron valores similares con biomateriales adsorbentes.

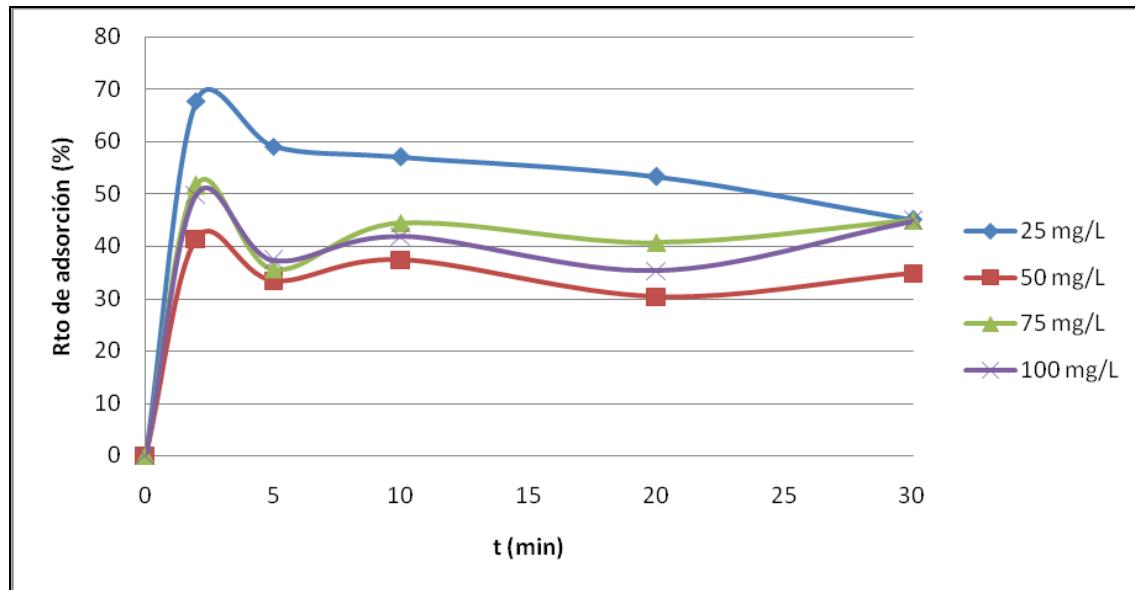


Figura 6.2. Evolución del rendimiento de adsorción para distintas concentraciones de cromo usando sepiolita como adsorbente.

De la misma manera, en la figura 6.3. se puede observar como la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente aumenta con la concentración inicial del metal, pudiéndose retener en la

superficie del sólido valores cercanos a 5 mg de cromo por gramo de sepiolita en muestras de concentración inicial de cromo de 100 mg/L.

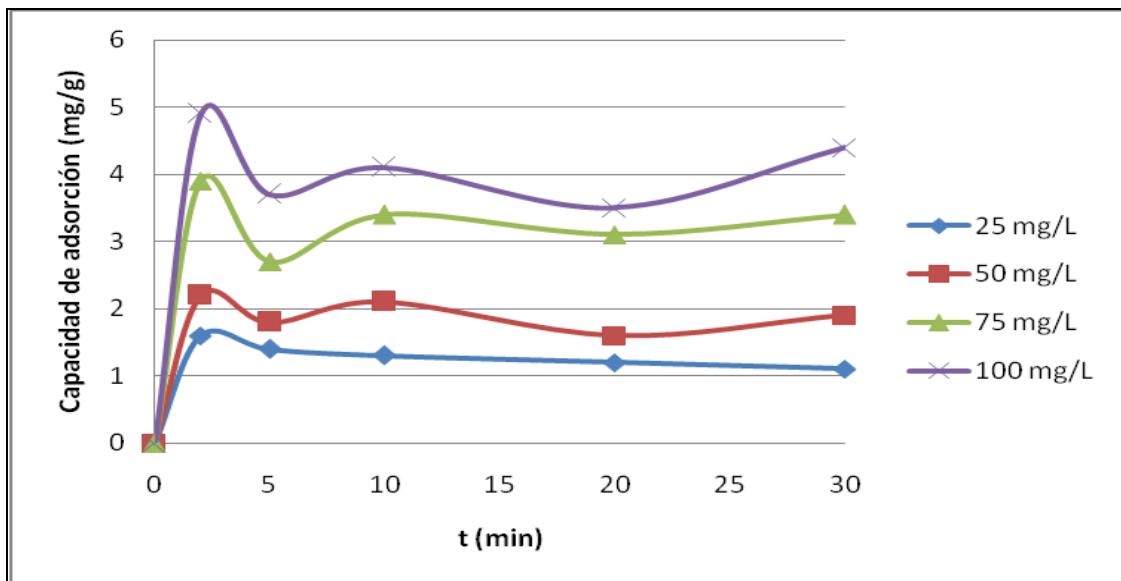


Figura 6.3. Evolución de la capacidad de adsorción (g de cromo/g adsorbente) para distintas concentraciones de cromo usando sepiolita como adsorbente.

Los resultados que se reflejan en la figura 6.3. son muy parecidos a los resultados que se muestran en las tablas 2.3. y 2.4. para adsorbentes de bajo coste en general y para arcillas en particular. La muestra con concentración inicial más alta (100 mg/L) alcanza una capacidad máxima de adsorción, de 5 mg/ g de arcilla y valores medios en torno a 4 mg/g de arcilla, datos similares a los mencionados en la adsorción de distintas arcillas y minerales (tabla 2.4).

6.1.3 Efecto de la dosis de arcilla.

Se han preparado tres muestras con la misma concentración inicial de cromo y se les ha adicionado cantidades distintas de sepiolita de 4, 10 y 20 g/L ($\text{Co} = 50,1 \text{ mg/L}$ y $\text{pH} = 4$). Los rendimientos de adsorción se muestran en la figura 6.4.

El máximo rendimiento de adsorción se ha conseguido para el ensayo realizado con una dosis de arcilla de 4 g/L, alcanzándose así un 52,1% de rendimiento de adsorción del metal a los 10 minutos del ensayo. Los resultados son similares cuando se trabaja con 4 g/L y 20 g/L de sepiolita, en cambio, para las adicionadas con 10 g/L de sepiolita, la cantidad de metal adsorbido ha sido menor.

En la figura 6.5 se observa como la muestra con 4 g/L de sepiolita presenta una mayor capacidad de adsorción que las muestras de 10 y 20 g/L alcanzando valores de entre 5 y 7 mg/g de arcilla.

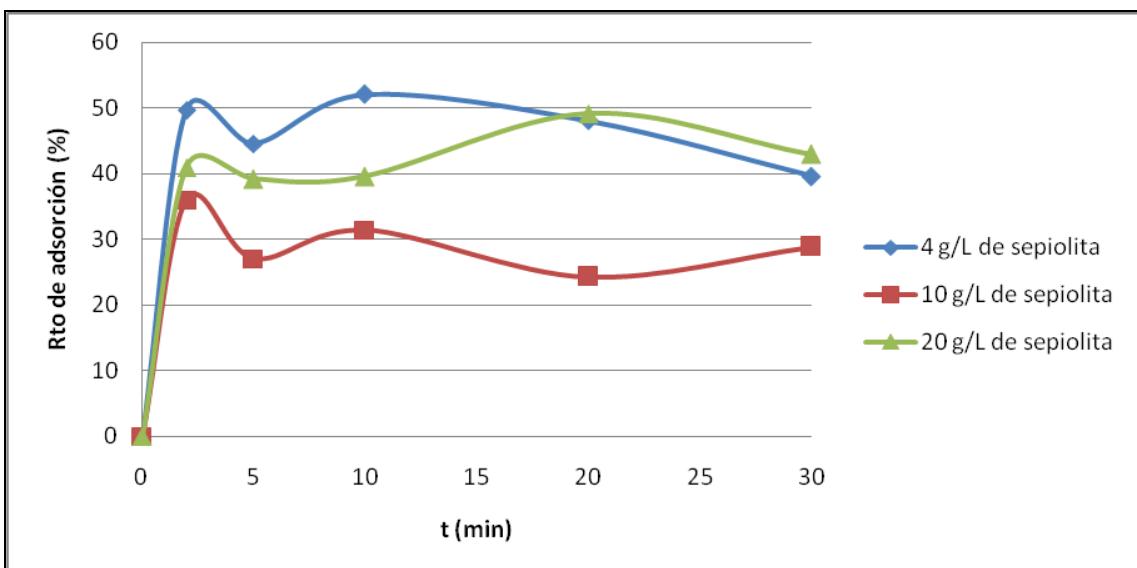


Figura 6.4. Evolución del rendimiento de adsorción para distintas dosis de sepiolita

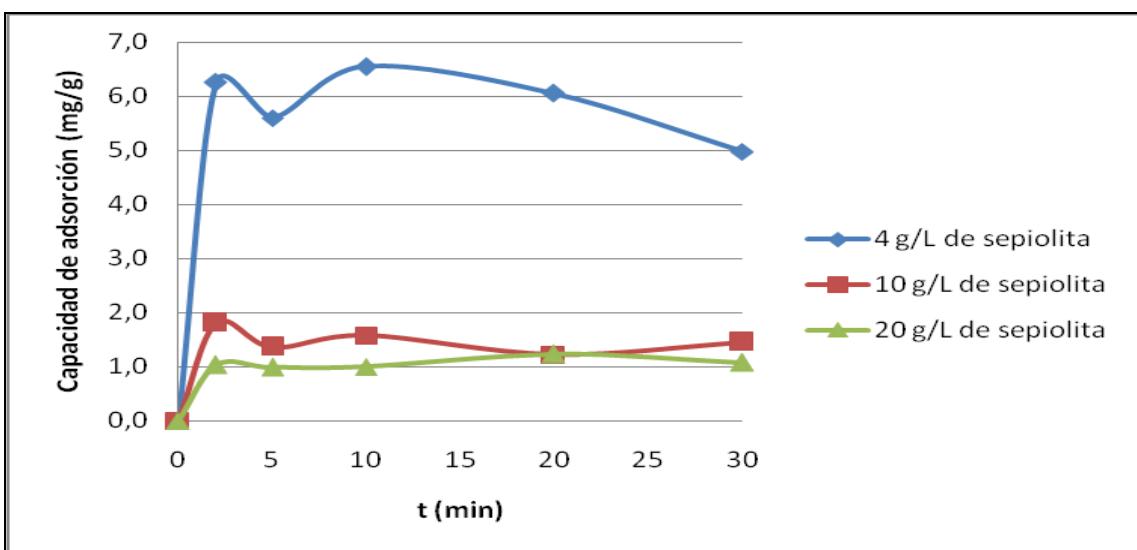


Figura 6.5. Evolución de la capacidad de adsorción (g de cromo/g adsorbente) para distintas dosis de sepiolita como adsorbente.

6.2 Adsorción con atapulgita.

6.2.1. Efecto del tiempo de contacto y del pretratamiento de la arcilla.

En estos ensayos se utiliza una disolución de concentración inicial de cromo conocida con valor de 51,6 mg/L y un pH inicial de 4 y dos muestras de atapulgita, una lavada y secada a 40ºC y otra sin ningún tipo de tratamiento previo. Se han tomado muestras cada cierto tiempo, cuantificándose la cantidad de cromo presente en el agua. Los resultados se muestran en la figura 6.6, donde se aprecia como el porcentaje de cromo adsorbido, al igual que para la sepiolita, se produce principalmente en los primeros minutos. Igualmente, no se aprecia diferencias entre el uso de arcilla bruta o acondicionada. Por ello, en los posteriores ensayos, se ha trabajado con muestras de atapulgita sin ningún tipo de tratamiento previo.

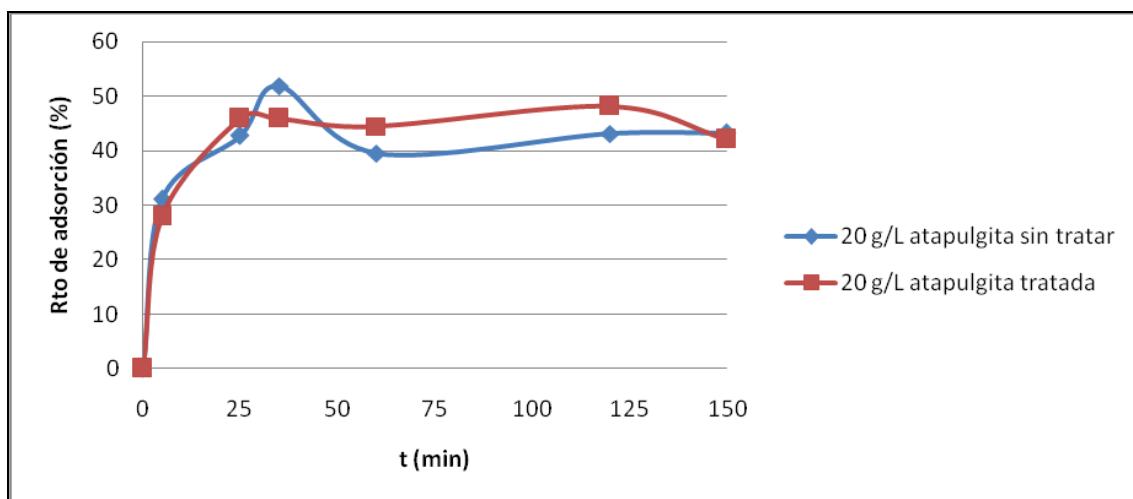


Figura 6.6. Variación del rendimiento de cromo frente al tiempo para la atapulgita.

Las condiciones de trabajo, al igual que para sepiolita, son un tiempo de adsorción de 30 minutos y utilización directa de la atapulgita (sin lavado previo).

6.2.2. Efecto de la concentración del metal.

Se prepararon cuatro muestras de distintas concentraciones iniciales de cromo: 24,2 mg/L, 54,8 mg/L, 77,2 mg/L y 100 mg/L. Todas ellas se mezclaron con 2,5 gramos de atapulgita en un volumen de 250 mL de disolución (dosis de la arcilla 10 g/L), de forma que se tomaron muestras de la mezcla durante 30 minutos. La variación del rendimiento de adsorción con respecto al tiempo de contacto, para distintas concentraciones iniciales se presenta en la figura 6.7. En dicha gráfica se observa que el mayor rendimiento de adsorción se produce al

cabo de dos minutos, pudiéndose alcanzar rendimientos superiores al 65%, como es el caso de muestras con concentración inicial de cromo de 50 mg/L.

Por otro lado, en la figura 6.8. se observa como la capacidad de adsorción de la atapulgita, aumenta con la concentración inicial de cromo. A más cantidad de cromo en la disolución, más cantidad de cromo adsorbida en la arcilla atapulgita utilizada.

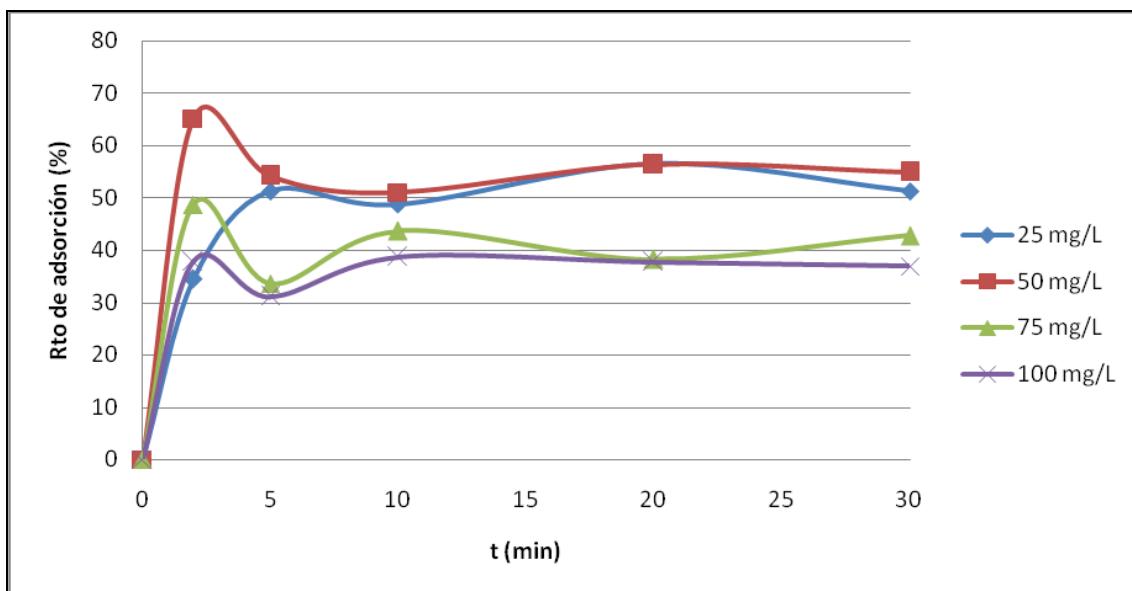


Figura 6.7. Evolución del rendimiento de adsorción para distintas concentraciones de cromo usando atapulgita como adsorbente.

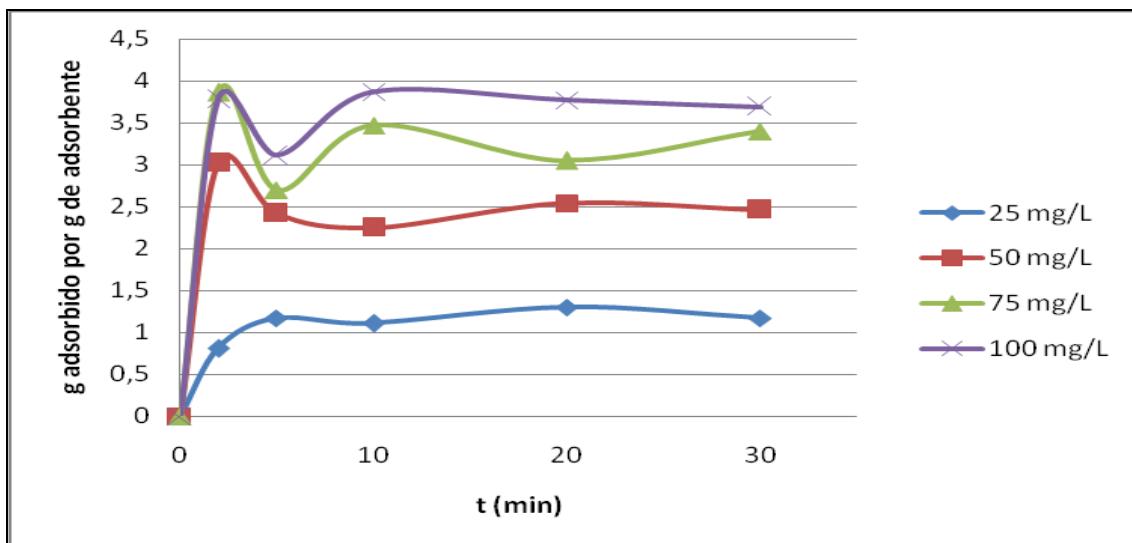


Figura 6.8. Evolución de la capacidad de adsorción (g de cromo/g de adsorbente) para distintas concentraciones de cromo usando atapulgita como adsorbente

6.2.3. Efecto de la dosis de arcilla.

Se ha estudiado la influencia de la dosis de atapulgita en la adsorción sobre una misma muestra de disolución con cromo. Para el ensayo se han preparado tres muestras de una disolución con concentración inicial de cromo de 50,1 mg/L con tres dosis distintas de atapulgita (4, 10 y 20 g/L de dosis de arcilla). El mayor rendimiento se ha conseguido para la muestra tratada con 10 g/L de atapulgita, alcanzando un rendimiento del 61,3% de adsorción del metal, a los 2 minutos del comienzo del ensayo tal como se muestra en la figura 6.9.

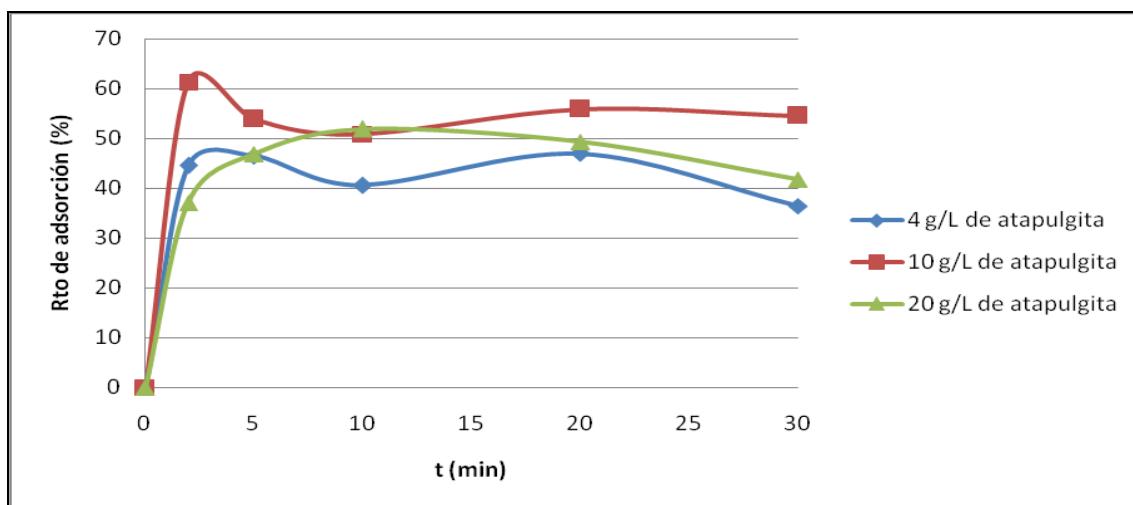


Figura 6.9. Evolución del rendimiento de adsorción de cromo frente al tiempo para distintas dosis de atapulgita.

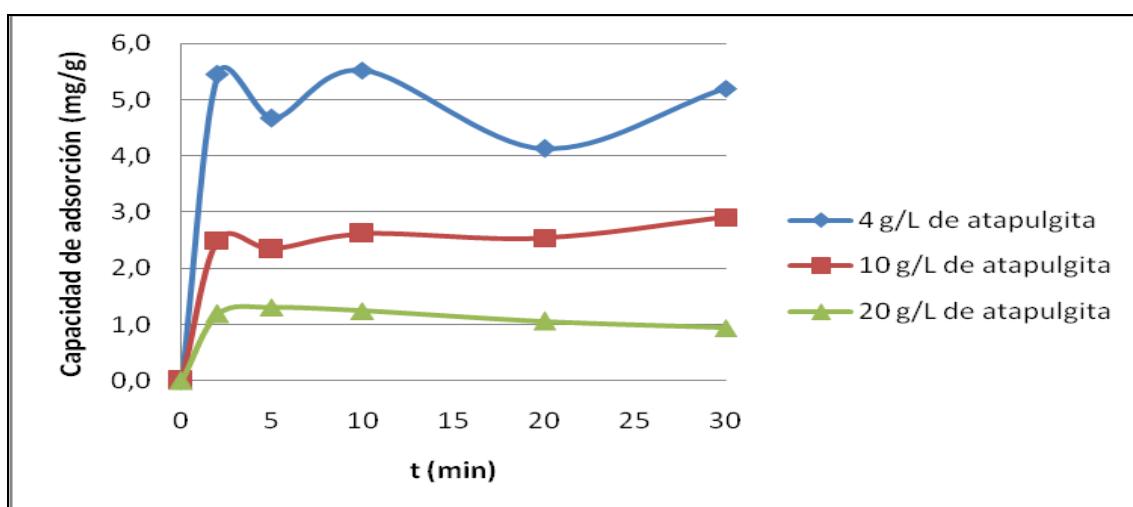


Figura 6.10. Evolución de la capacidad de adsorción (g de cromo/g adsorbente) para distintas dosis de atapulgita como adsorbente.

En cuanto a la capacidad de adsorción, al igual que sucede con la sepiolita, la muestra con dosis de 4 g/L se muestra más eficaz que las otras dos alcanzando valores ligeramente superiores a 5 mg/g de arcilla tal y como se muestra en la figura 6.10.

6.3. Comparativa de las arcillas.

En este apartado se comparan los rendimientos y capacidad de adsorción para las dos arcillas, a distintas concentraciones iniciales de metal y a distintas dosis de arcilla.

En la figura 6.11. se observa, que en general, la sepiolita presenta un mayor rendimiento de adsorción, excepto para concentraciones iniciales de cromo de 50 mg/L donde la atapulgita adsorbe un 40% más que la sepiolita. Resultados similares se obtienen cuando se compara la capacidad de adsorción, siendo en general más eficaz la sepiolita alcanzándose valores de 5 mg/g de arcilla. Esto puede ser debido a que la sepiolita presenta un área superficial superior a la atapulgita (véase Anexo 4). Resultados similares fueron obtenidos para la adsorción de cobalto con las mismas arcillas por Zapater (2015).

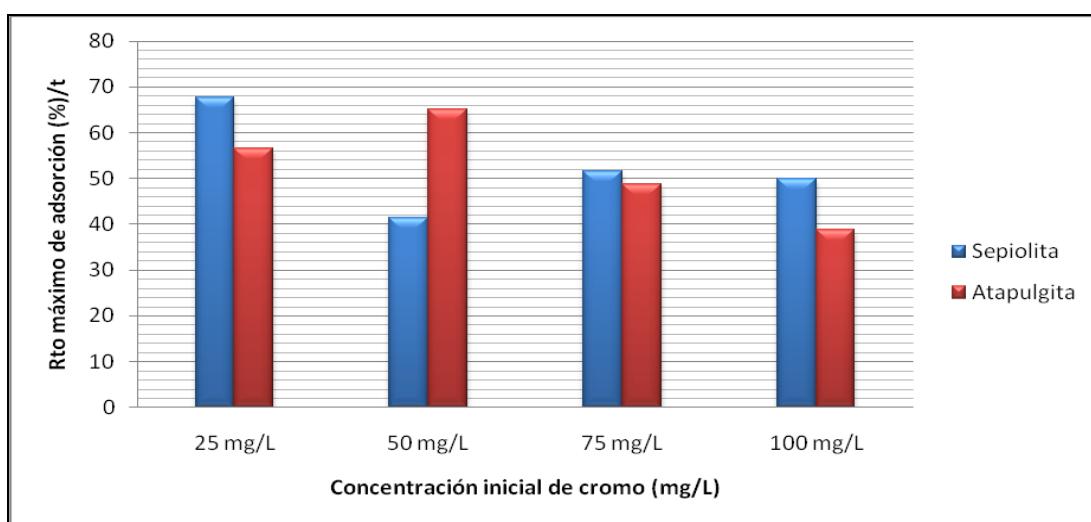


Figura 6.11. Comparativa del rendimiento de adsorción de las arcillas frente a la concentración inicial de cromo.

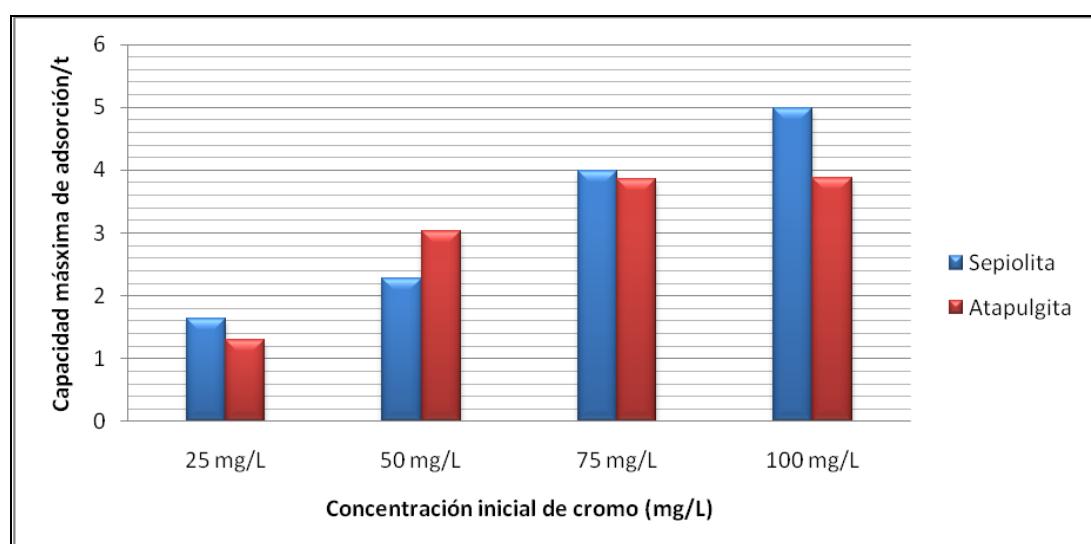


Figura 6.12. Comparativa de la capacidad de adsorción de las arcillas frente a la concentración inicial de cromo.

Del mismo modo, se han comprado los valores máximos (a tiempo óptimo) de rendimiento y capacidad de adsorción para muestras de una concentración inicial de cromo de 50,1 mg/L a distintas dosis de arcilla.

En las figuras 6.13. y 6.14. se aprecia como dependiendo de la dosis, la capacidad de adsorber cromo de la disolución es mayor para una u otra arcilla. Así para dosis medias (10 g/L) da mejores resultados la atapulgita y para dosis bajas la sepiolita. Sin embargo para altas dosis de arcilla (20 g/L) tanto el rendimiento como la capacidad de adsorción son similares en ambas arcillas. Se demuestra así que para las arcillas, la cantidad de adsorbente influye en la capacidad de adsorción de cromo en aguas con metales tal y como afirma Céspedes et al. (2007) en sus estudios referentes a la adsorción de metales con arcillas.

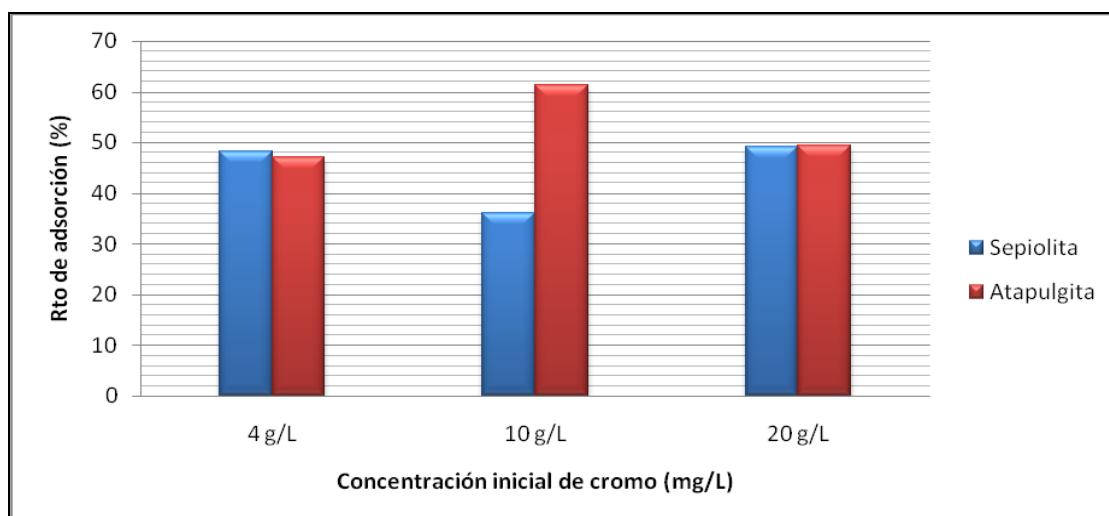


Figura 6.13. Comparativa del rendimiento de adsorción de las arcillas frente a la concentración inicial de cromo.

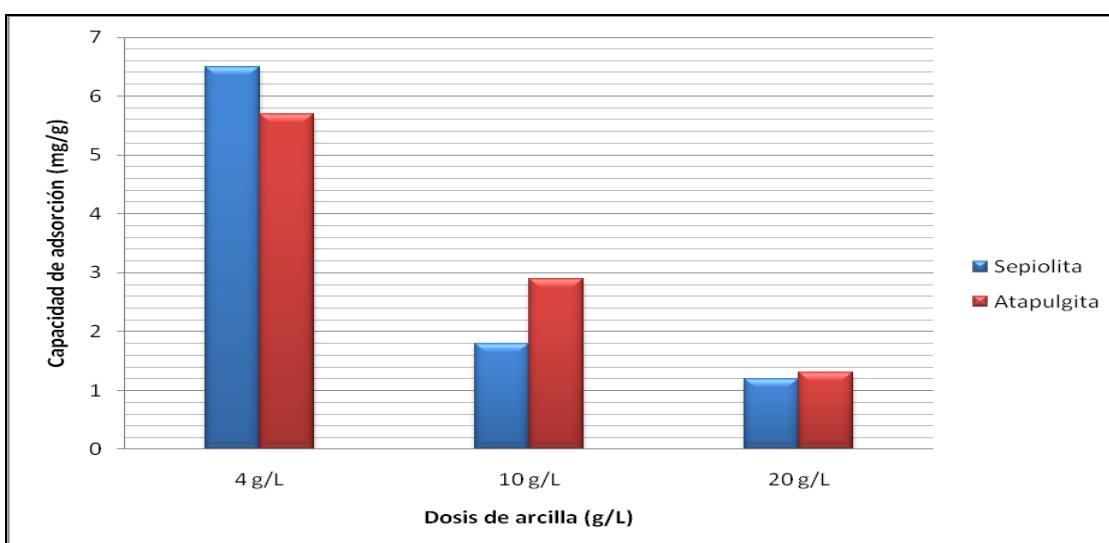


Figura 6.14. Comparativa de la capacidad de adsorción de las arcillas frente a la dosis de arcillas.

CAPÍTULO 7. Conclusiones.

Las principales conclusiones extraídas de este trabajo de investigación son las siguientes:

1. Con respecto a la variación del pH:

- Ambas arcillas incrementan el pH de la muestra desde valores iniciales de 4 hasta pH en torno a 8, independientemente de que se adicionen a agua desionizada o a disoluciones de cromo (VI). Como consecuencia no se puede seguir el proceso de adsorción por medida de pH.
- La cantidad de arcilla no afecta significativamente al valor final de pH, ni tampoco lo hace el acondicionamiento del adsorbente.

2. Con respecto al proceso de adsorción de cromo (VI):

- La cinética de adsorción de cromo en las arcillas es muy rápida, alcanzándose altos rendimientos (superiores al 65%) al cabo de 2 minutos.
- La capacidad de adsorción se ve incrementada, por un lado con un aumento de la concentración del metal y con la reducción de la dosis de arcilla.
- Las dos arcillas presentan capacidades de adsorción similares, siendo para la sepiolita ligeramente superior (6,5 mg de cromo por gramo de sepiolita, frente a 5,7 mg de cromo por gramo de atapulgita). Resultados superiores a los obtenidos en otras arcillas como bentonita o caolinita.
- El rendimiento de adsorción se ve aumentado con la dosis de arcilla y con una disminución de la concentración del metal.
- Los rendimientos de adsorción son, en general, ligeramente más elevados cuando se usa sepiolita como adsorbente, debido a que dicha arcilla presenta una mayor superficie específica.

Como conclusión final, se puede afirmar que tanto la sepiolita como la atapulgita, son adsorbentes adecuados para retener cromo (VI) de aguas contaminadas con dicho metal.

CAPÍTULO 8. Bibliografía.

- ANDRADE, L; Covelo, E.F; Vega, F.A. Uso de arcillas especiales para depuración de aguas residuales. Información tecnológica, vol. 16, nº 1, 3-10 (2005).
- BABEL.S.; Kurniawan, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. Vol 97, (1-3), 219-243 (2003)
- BOLGER, R. "Industrial minerals in pharmaceuticals". Industrial Minerals. August. 52-63(1995).
- BARRIOS, J. Reducción de Cr (VI) y Cd (II) en aguas residuales urbanas mediante adsorción. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza (2012).
- CRINI G, Recent development in polysaccharide-based materials used as adsorbent in wastewater treatment. Progress in Polymer Science, 30, 38-70 (2005).
- DAKIKY, M.; Khamis, M.; Manassra, A.; Mer'eb, M. Selective adsorption of Cr(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. Advances in Environmental Research, Vol. 6, Issue 4, 533-540 (2002).
- DEHGHANI, F., Bahramian, B., Ma, Y., Rohanizadeh, R., Chrzanowski, W. A new solution for removing metal-based catalyst residues from a biodegradable polymer. Green Chemistry, 18 (13) 3740-3748.(2016).
- DUFFUS, J.H. Heavy metals_ a meaningless term? (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, Vol. 74, nº 5, 793-807 (2002)
- FU, F.; Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. Journal of Environmental Management, Vol. 92, Issue 3, 407-418 (2011).
- KHAN, A.A., Khan, M.A., Aziz K. Diallel analysis of some agronomic characters in *Gossypium Hirsutum* L. J. Agri. Res. , 33 , 403-412 (1995).
- KIM, D.; OM, J. Direct spectroscopic determination of aqueous phase hexavalent chromium. Universal Journal of Engineering Science 1 (1), 1-4 (2013).
- KOBYA, M. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. Bioresource Technology, Vol. 91, Issue 3, 317-321 (2004).
- KOCAOBA, S. Adsorption of Cd (II), Cr(III) and Mn (II) on natural sepiolite. Desalination 244 (1) 24-30 (2009)
- KURNIAWAN,T.A; Chan G.Y; Lo, W.H; Babel, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total Environment , 366 (2-3) 409-426 (2006).
- LENNTECH. www.lenntech.es (consultada en Agosto de 2015).
- LOUKIDOU, T.; Zouboulis, M. ; Karanpantzios, K. ; Matis. Equilibrium and kinetic modeling of chromium (VI) biosorption by *Aeromonas Caviae*. Colloids and Surfaces A, 242, (1-3) 93-104, (2004).

MOHAN,D. & Pittman, C.U. Jr Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalente chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, Vol 137 (2), 762-811. (2006).

OLIVEIRA, A.; Coelho, L.; Gomes, S.; Costa, I.; Fonseca, M.; de Sousa, K.; Espínola, J.; da Silve, F. Brazilian palygorskite as adsorbent for metal ions from aqueous solution.: Kinetic and equilibrium studies. *Water, Air& Soil Pollution*, 224:1687 (2013).

OUKI, S.K.; NEUFFELD, R.D. Use of activated carbon for the recovery of chromium from industrial wastewaters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 70, 3-8 (1997).

RIBERA, F. Calidad, contaminación y protección de acuíferos. Escuder R., Fraile J., Jordana S., Ribera F., Sánchez-Vila X. y Vázquez- Suñé E. (eds.) . Hidrogeología.531-600 (2009)

RODRIGUEZ R.; Candela, L; Salvadó, V. Adsorción y desorción de metales pesados en residuos mineros. En Rodríguez, R, García Cortés, Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente. Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España, Madrid (2006).

TEJADA , C.; Villabona A.; Garcés-Jaraba, L. Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18, nº 334, 109-123 (2015)

VELHO J. GOMES, C. & ROMARIZ C. Minerais Industriais. Geología, Propiedades, Tratamentos, Produções e Mercados. G. D. G. C. Gráfica de Coimbra. (1998).

XIAO, X., S.L. Luo, G.M. Zeng, W.Z. Wei, Y. Wan, L. Chen, H.J. Guo, Z. Cao, L.X. Yang, J.L. Chen, and Q. Xi.. Biosorption of cadmium by endophytic fungus (EF) *Microsphaeropsis* sp LSE10 isolated from cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. *Bioresource technology*, vol 101 (6) 1668-1674 (2010)

ZAMZOW, MJ; Eichbaum, B.R; Sandgren, K.R. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolite. *Separation Science and Technology*, vol 25 (13-15) 1555- 1569 (1990).

ZAPATER D. Adsorción de cobalto presente en disoluciones acuosas mediante arcilla. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza (2015).

ANEXOS

ANEXO 1. El Cromo. Daños y efectos ambientales.

El cromo forma tres series de compuestos con otros elementos; éstos se representan en términos de los óxidos de cromo: cromo con valencia II, CrO, óxido de Cr(II) u óxido cromoso; con valencia III, Cr₂O₃, óxido de Cr(III) u óxido crómico, y con valencia VI, CrO₃, anhídrido de Cr(VI) o anhídrido de ácido crómico. El cromo es capaz de formar compuestos con otros elementos en estados de oxidación (II), (III) y (VI). Se conocen también los peróxidos, ácido percrómico y percromatos. Los halogenuros (fluoruro, cloruro, yoduro y bromuro) de cromo son también compuestos bastante comunes de este metal.

1.1. Efectos del cromo sobre la salud.

La gente puede estar expuesta al cromo al respirarlo, ingerirlo en forma líquida o sólida y a través del contacto con la piel. El nivel de cromo en el aire y el agua es generalmente bajo.

El cromo (III) es un nutriente esencial para los humanos y la falta de éste puede causar problemas cardíacos, trastornos metabólicos y diabetes. Pero su toma en exceso, también puede causar efectos negativos sobre la salud, como problemas respiratorios, el cáncer o la muerte.

El cromo (VI) es, si cabe, todavía más peligroso para nuestra salud. Los problemas causados más importantes son la aparición de erupciones cutáneas, graves problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, alteración genética, cáncer de pulmón y la muerte.

1.2. Efectos ambientales del cromo.

El cromo entra en el aire, el agua y el suelo en forma de cromo (III) y cromo (VI) a través de procesos naturales y actividades humanas. Las mayores actividades humanas que incrementan las concentraciones de cromo (III) en agua son durante los procesos industriales del acero, la industria textil, la industria de la pintura eléctrica.

El cromo (III) es un elemento esencial para el organismo, pero puede interferir en el metabolismo del azúcar y causar problemas de corazón, cuando la dosis es muy baja. De la misma manera, el cromo (VI) es mayoritariamente tóxico para el organismo y puede alterar el material genético y causar, como ya se ha mencionado en este Anexo I, la muerte.

Los cultivos contienen sistemas para gestionar la toma de cromo. Cuando la cantidad de este metal en el suelo aumenta, puede aumentar también su concentración en los cultivos. La acidificación del suelo puede también influir en que los cultivos capten una mayor cantidad de

cromo que la necesaria. Las especies marinas, también están expuestas al consumo deliberado de cromo a través de los vertidos industriales, provocando así una posible intoxicación del ser humano por medio de la cadena alimenticia.

ANEXO 2. Adsorción.

2.1. Introducción.

La utilización de carbones activos, carbones de bajo coste, zeolitas y otros silicatos, óxidos de hierro y alúminas, en procesos de adsorción/desorción, ha sido y continúa siendo uno de los métodos más empleados para la eliminación de metales pesados en soluciones acuosas.

Aunque el carbón activo ha sido, sin duda, el más popular y ampliamente utilizado, al ser un material caro, en los últimos años, se ha intensificado la búsqueda de adsorbentes de bajo coste, llamando la atención materiales disponibles en grandes cantidades como, materiales naturales, residuos agrícolas o subproductos industriales que pueden ser utilizados como adsorbentes de manera sencilla.

Debido a su disponibilidad y bajo coste, materiales naturales como el quitosan o chitosan, zeolitas, arcillas o productos residuales de las operaciones industriales como cenizas se clasifican como adsorbentes de bajo coste.

2.2. Adsorción.

El proceso de adsorción consiste en la captación de sustancias solubles en la superficie de un sólido. Un parámetro fundamental es este caso será la superficie específica del sólido, dado que el compuesto soluble a eliminar se ha de concentrar en la superficie del mismo. La necesidad de una mayor calidad de las aguas está haciendo que este tratamiento esté en auge. Es considerado como un tratamiento de refino, y por lo tanto al final de los sistemas de tratamientos más usuales, son necesarios también los tratamientos biológicos.

Según la interacción entre el soluto y el adsorbente, encontramos tres tipos de adsorción:

- Adsorción por intercambio: Ocurre cuando los iones de la sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie del adsorbente.
- Adsorción física: Se debe a las fuerzas de Van der Waals. La molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, y por ello está libre de trasladarse en la interfase.
- Adsorción química: Ocurre cuando el adsorbato forma enlaces fuertes en los centros activos del adsorbente.

Factores que afectan a la adsorción:

- Solubilidad: A menor solubilidad, mejor adsorción.
- Estructura molecular: Más ramificada, mejor adsorción.
- Peso molecular: Grandes moléculas, mejor adsorción.
- Problemas de difusión interna, pueden alterar la norma.
- Polaridad: Menor polaridad, mejor adsorción.
- Grado de saturación: Insaturados, mejor adsorción.

Las características principales de la adsorción son:

- La adsorción es altamente selectiva. La cantidad adsorbida depende en gran medida de la naturaleza y del tratamiento previo al que se haya sometido a la superficie del adsorbente, así como de la naturaleza de la sustancia adsorbida. Al aumentar la superficie de adsorbente y la concentración de adsorbato, aumenta la cantidad adsorbida.
- Es un proceso rápido cuya velocidad aumenta cuando aumenta la temperatura, pero desciende cuando aumenta la cantidad adsorbida.
- Es un proceso espontáneo.

Dado que los procesos de adsorción son generalmente exotérmicos, al aumentar la temperatura disminuye la cantidad adsorbida.

El coste es un parámetro importante a la hora de la elección del adsorbente. De este modo, una alternativa al carbón activo como sustancia adsorbente son las zeolitas, arcillas (montmorillonita, sepiolita, atapulgita, bentonita, etc.), los denominados adsorbentes de bajo coste, procedentes en su mayor parte de residuos sólidos orgánicos.

Recientemente se están desarrollando derivados de polisacáridos (biopolímeros derivados del almidón) (Crini, 2005). Las aplicaciones de la operación de adsorción son amplias, desde sustancias orgánicas (colorantes, fenol, mercaptanos, etc) hasta metales pesados en todos sus estados de oxidación.

Un adsorbente es un sólido que tiene la capacidad de retener sobre su superficie un componente presente en corrientes líquidas o gaseosas. Se caracterizan por una alta superficie específica y por su inercia química frente al medio en el que se van a utilizar.

Para el tratamiento de agua mediante procesos de adsorción se pueden usar diferentes adsorbentes como el carbón activo, arenas, arcillas y sustancias químicas como los hidróxidos alcalinos o los óxidos metálicos.

Hay adsorbentes con una gran variedad de tamaños de poro, los cuales, pueden clasificarse de acuerdo a su función, en poros de adsorción y poros de transporte.

ANEXO 3. Propiedades físico-químicas de las arcillas.

3.1. Introducción.

Las importantes aplicaciones industriales de las arcillas radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades derivan, principalmente, de:

- Su extremadamente pequeño tamaño de partícula.
- Su morfología laminar.
- 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.

Como consecuencia de estos factores, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial con compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hincharse, con el desarrollo de sus propiedades reológicas en suspensiones acuosas. 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 le conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.

3.2. 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 ésta 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.

3.3. Capacidad de intercambio catiónico.

Las arcillas 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.

La capacidad de intercambio catiónico (CEC) 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 hidroxilos accesibles.

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.

3.4. Capacidad de adsorción.

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los adsorbentes ya que pueden adsorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar o en los canales estructurales, como sucede con la sepiolita y la atapulgita.

La capacidad de adsorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad).

3.5. Hidratación e hinchamiento.

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las arcillas, y cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque la hidratación y la deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

La retención de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras.

3.6. Plasticidad.

Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una envoltura sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, del tamaño de partícula, que es extremadamente pequeño, y de su alta capacidad de hinchamiento.

Generalmente, esta plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los índices de Atterberg (Límite Líquido, Límite Plástico y Límite de Retracción). Estos límites marcan una separación arbitraria entre los cuatro estados o modos de comportamiento de un suelo sólido, semisólido, plástico y semilíquido o viscoso.

La relación existente entre el límite líquido y el índice de plasticidad ofrece una gran información sobre la composición granulométrica, comportamiento, naturaleza y calidad de la arcilla. Existe una gran variación entre los límites de Atterberg de diferentes minerales de la arcilla, e incluso para un mismo mineral arcilloso, en función del catión de cambio. En gran parte, esta variación se debe a la diferencia en el tamaño de partícula y al grado de perfección del cristal. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

ANEXO 4. Adsorbentes utilizados.

4.1. Sepiolita.

La sepiolita es un mineral del grupo VIII (Filosilicatos), según la clasificación de Strunz de fórmula química $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$.

Cristaliza en sistema ortorrómbico y posee una dureza de 2 en la Escala de Mohs. Presenta fractura concoidea, exfoliación ausente, brillo opaco y raya blanca. Conocido también con el nombre alemán *Meerschaum* ("espuma de mar"), este mineral fibroso posee unas características físicas que lo hacen muy adecuado para el labrado de figuras y objetos ornamentales, actividad que se ha llevado a cabo con gran destreza en algunos de los países en los que se encuentran los yacimientos más importantes.

Su formación se puede producir en dos situaciones diferentes, aunque ambas están relacionadas con la infiltración del agua entre los sedimentos del suelo. La primera de ellas tiene lugar en la superficie. El agua rica en magnesio se filtra en el suelo y va depositando su carga mineral. Al desecarse debido a cambios en la climatología de la región, forma lo que se conoce como paleosuelos o suelos antiguos formados en buena medida por sepiolita. La segunda situación es algo distinta, ya que el material rico en magnesio no es el agua que se infiltra sino la arcilla que forma el estrato geológico. Este proceso de formación se produce a mayor profundidad que el anterior, pero también depende de las condiciones de aridez reinantes en la zona.

En la actualidad el mayor "aprovechamiento" de la sepiolita, casi el 80% de lo que se extrae, va destinado directamente a aplicaciones como material absorbente, principalmente como camas de gatos, con un valor añadido muy bajo. El resto de la producción está empezando a comercializarse en otras aplicaciones de mayor valor añadido, tales como aditivos en la comida de animales, portadores de insecticidas y herbicidas, agentes decolorantes, aditivos reológicos, en el refinamiento de aceite, tratamiento de aguas residuales, eliminación de olores y en la industria del papel.

Tabla A4.1. Especificaciones técnicas de la sepiolita. (Fuente: MYTA S.A. y Micolau 2015)

DATOS	VALORES	Tolerancia
DENSIDAD APARENTE / BULK DENSITY (NF T 73-405)	650 gr./l.	± 10 %
ABSORCION DE AGUA / WATER ABSORPTION (NF V 19-002)	105%	± 10 %
HUMEDAD / MOISTURE	< 10 %	
> 0,210 mm	< 8 %	
0,210-0,149 mm	< 24 %	
< 0,149 mm	> 68 %	
ÁREA SUPERFICIAL / SURFACE AREA (m² / g)	155,47	
TAMAÑO DE PORO / PORE SIZE (nm)	5,57	
ARCILLAS SEPIOLITICAS / SEPIOLITIC CLAYS	60%	
DOLOMITA / DOLOMITE	30%	
OTROS / OTHERS	10%	
SiO ₂	39,0 – 43,0 %	
Al ₂ O ₃	9,0 – 10,5 %	
Fe ₂ O ₃	3,0 – 4,0 %	
CaO	8,5 – 11,0 %	
MgO	15,5 – 17,0 %	
Na ₂ O	<0,2 %	
K ₂ O	2,0 – 2,5 %	
TiO ₂	<0,5 %	
MnO	<0,1 %	
P ₂ O ₅	<0,5 %	
PPC / LOI	16,0 – 19,5 %	

4.2. Atapulgita.

La paligorskita, conocidas también como atapulgita, es una arcilla, o filosilicato de magnesio y aluminio cuya fórmula es $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$.

Son minerales con hábito fibroso con una enorme área superficial debido, tanto al pequeño tamaño de partícula como a la porosidad estructural que presenta su estructura.

Aparece como mineral secundario producto de la alteración de silicatos de magnesio en suelos y en sedimentos. También se ha encontrado en margas lacustres, en rocas de carbonato y en rocas ígneas máficas.

Suele encontrarse asociado a otros minerales como la calcita, dolomita, talco, clorita y calcedonia. Se utiliza en medicina como antidiarréico. De la misma manera que la sepiolita, también puede utilizarse como material absorbente debido a su composición química y a sus propiedades físicas.

Tabla A4.2. Especificaciones técnicas de la atapulgita. (Fuente: MYTA S.A. y Micolau 2015)

DATOS	VALORES	Tolerancia
DENSIDAD APARENTE / BULK DENSITY (NF T 73-405)	750 gr./l.	± 10 %
ABSORCION DE AGUA / WATER ABSORPTION (NF V 19-002)	140%	± 10 %
ABSORCION EN ACEITE (SAE-10) / OIL ABSORPTION (SAE-10)	70%	± 10 %
HUMEDAD / MOISTURE	< 9 %	
> 0,250 mm	< 1 %	
< 0,250 mm	< 99 %	
ÁREA SUPERFICIAL / SURFACE AREA (m² / g)	93,45	
TAMAÑO DE PORO / PORE SIZE (nm)	8,35	
ARCILLAS ATAPULGÍTICAS / ATAPULGITIC CLAY	80%	
OTROS / OTHERS	20%	
SiO ₂	51,0 – 56,0 %	
Al ₂ O ₃	18,0 – 22,0 %	
Fe ₂ O ₃	6,5 – 9,0 %	
CaO	1,5 – 3,0 %	
MgO	5,0 – 6,5 %	
Na ₂ O	<0,2 %	
K ₂ O	2,0 – 3,0 %	
TiO ₂	<0,8 %	
MnO	<0,1 %	
P ₂ O ₅	<0,1 %	
PPC / LOI	6,5 – 9,5 %	

ANEXO 5. Resultados experimentales.

En este anexo se incluyen las siguientes tablas:

- Tabla A5.1. Evolución del pH con el tiempo para la sepiolita. Ensayo en blanco.
- Tabla A5.2. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con sepiolita. Efecto tiempo de contacto. ($[Cr\text{ i VI}] = 51,2 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,02$).
- Tabla A5.3. Evolución del pH en muestras de cromo con sepiolita. Efecto tiempo de contacto. ($[Cr\text{ i VI}] = 50,5 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,03$).
- Tabla A5.4. Evolución del pH en muestras de cromo y en blanco con sepiolita. Efecto tiempo de contacto. ($[Cr\text{ i VI}] = 50,5 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,03$).
- Tabla A5.5. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con sepiolita. Efecto tiempo de contacto. ($[Cr\text{ i VI}] = 51,2 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,02$).
- Tabla A5.6. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con sepiolita. Efecto concentración del metal.
- Tabla A5.7. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con sepiolita. Efecto concentración del metal.
- Tabla A5.8. Cantidad adsorbida por gramo de sepiolita. Efecto concentración del metal.
- Tabla A5.9. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con sepiolita. Efecto de la dosis de sepiolita. ($[Cr\text{ i VI}] = 50,1 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,01$)
- Tabla A5.10. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con sepiolita. Efecto de la dosis de sepiolita. ($[Cr\text{ i VI}] = 50,1 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,01$)
- Tabla A5.11. Cantidad adsorbida por gramo de sepiolita. Efecto dosis de sepiolita. ($[Cr\text{ i VI}] = 50,1 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,01$)
- Tabla A5.12. Evolución del pH con el tiempo para la atapulgita. Ensayo en blanco.
- Tabla A5.13. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con atapulgita. Efecto tiempo de contacto. ($[Cr\text{ i VI}] = 51,2 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,02$)
- Tabla A5.14. Evolución del pH en muestras de cromo con atapulgita. Efecto tiempo de contacto. ($[Cr\text{ i VI}] = 50,5 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,03$)
- Tabla A5.15. Evolución del pH en muestras de cromo y en blanco con atapulgita. Efecto tiempo de contacto. ($[Cr\text{ i VI}] = 50,5 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,03$)

- Tabla A5.16. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con atapulgita. Efecto tiempo de contacto. ($[Cr\text{ i VI}] = 51,2 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,02$)
- Tabla A5.17. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con atapulgita. Efecto concentración del metal.
- Tabla A5.18. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con atapulgita. Efecto concentración del metal.
- Tabla A5.19. Cantidad adsorbida por gramo de atapulgita. Efecto concentración del metal.
- Tabla A5.20. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con atapulgita. Efecto de la dosis de sepiolita. ($[Cr\text{ i VI}] = 50,1 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,01$)
- Tabla A5.21. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con atapulgita. Efecto de la dosis de sepiolita. ($[Cr\text{ i VI}] = 50,1 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,01$)
- Tabla A5.22. Cantidad adsorbida por gramo de atapulgita. Efecto dosis de atapulgita. ($[Cr\text{ i VI}] = 50,1 \text{ mg/L}$, $\text{pH i}=4,01$)
- Tabla A5.23. Comparativa de arcillas. Rendimiento máximo de adsorción. Efecto concentración del metal.
- Tabla A5.24. Comparativa de arcillas. Capacidad máxima de adsorción. Efecto concentración del metal.
- Tabla A5.25. Comparativa de arcillas. Rendimiento máximo de adsorción. Efecto dosis de arcilla.
- Tabla A5.26. Comparativa de arcillas. Capacidad máxima de adsorción. Efecto dosis de arcilla.

5.1. Resultados para los ensayos con sepiolita.

Tabla A5.1. Evolución del pH con el tiempo para la sepiolita. Ensayo en blanco.

TIEMPO (min)	DOSIS DE ARCILLA (g/L)						
	20	18	14	10	6	4	2
0	8,8	8,9	9,0	9,0	9,0	9,0	8,5
1	8,7	8,6	8,9	9,0	9,1	9,1	8,3
2	8,8	8,7	8,9	9,0	9,0	9,0	8,4
3	8,7	8,5	8,7	8,9	8,9	9,0	8,3
4	8,7	8,7	8,9	8,9	8,9	9,0	8,2
5	8,5	8,5	8,7	8,9	8,9	9,0	8,3
10	8,8	8,7	8,9	9,0	8,9	8,8	8,3
15	8,8	8,7	8,9	8,8	8,8	8,8	8,2
30	8,6	8,4	8,8	8,8	8,4	8,4	8,3
60	8,4	8,3	8,5	8,5	8,2	8,2	8,2
90	8,2	8,5	8,6	8,5	8,3	8,2	8,1
120	8,0	8,0	8,0	8,1	8,0	7,9	8,0
180	7,9	7,8	7,8	7,8	7,7	7,7	8,0

Tabla A5.2. Evolución del pH en muestras de cromo con sepiolita. Efecto tiempo de contacto
([Cr i VI]= 50,5 mg/L, pH i=4,03)

MUESTRAS	pH MUESTRAS SEPIOLITA				
	30 min	60 min	120 min	180 min	210 min
20 g/L sepiolita sin tratar	7,8	8,0	8,1	8,0	8,0
20 g/L sepiolita tratada	7,8	8,0	8,0	8,0	8,0

Tabla A5.3. Evolución del pH en muestras de cromo y en blanco con sepiolita. Efecto tiempo de contacto.
([Cr i VI]= 50,5 mg/L, pH i=4,03)

TIEMPO (min)	pH 20 g/L de SEPIOLITA		
	SIN TRATAR EN CROMO	TRATADA EN CROMO	EN BLANCO
30	7,8	7,7	8,6
60	8,0	8,0	8,4
120	8,1	8,0	8,0
180	8,0	7,9	7,9

Tabla A5.4. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con sepiolita. Efecto tiempo de contacto.
 $([Cr\text{ i VI}]= 51,2 \text{ mg/L}, pH\text{ i}=4,02)$

MUESTRAS	CONCENTRACIÓN (mg/L)					
	5min	25min	35min	60min	120min	150min
20 g/L sepiolita sin tratar	36,2	28,4	23,8	30,1	28,2	28,9
20 g/L sepiolita tratada	37,3	26,8	28,7	27,3	25,5	28,9

Tabla A5.5. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con sepiolita. Efecto tiempo de contacto.
 $([Cr\text{ i VI}]= 51,2 \text{ mg/L}, pH\text{ i}=4,02)$

MUESTRAS	RENDIMIENTO DE ADSORCIÓN (%)					
	5min	25min	35min	60min	120min	150min
20 g/L sepiolita sin tratar	29,3	44,5	53,5	41,2	44,9	43,5
20 g/L sepiolita tratada	27,1	47,6	43,9	46,6	50,2	43,5

Tabla A5.6. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con sepiolita. Efecto concentración del metal.

t (min)	CONCENTRACIÓN (mg/L)			
	25 mg/L CONC i =24,20 mg/l	50 mg/L CONC i =54,79 mg/l	75 mg/L CONC i =77,19 mg/l	100 mg/L CONC i =100 mg/l
0	0	0	0	0
2	7,8	32,1	37,3	50,1
5	9,9	36,5	49,7	62,7
10	10,4	34,3	42,9	58,1
20	11,3	38,2	45,8	64,7
30	13,3	35,7	42,5	55,2

Tabla A5.7. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con sepiolita. Efecto concentración del metal.

t (min)	RENDIMIENTO DE ADSORCIÓN (%)			
	25 mg/L CONC i =24,20 mg/l	50 mg/L CONC i =54,79 mg/l	75 mg/L CONC i =77,19 mg/l	100 mg/L CONC i =100 mg/l
0	0	0	0	0
2	67,7	41,4	51,6	49,9
5	59,1	33,3	35,6	37,3
10	57,1	37,4	44,4	41,9
20	53,3	30,2	40,6	35,3
30	45,1	34,8	44,9	44,8

Tabla A5.8. Cantidad adsorbida por gramo de sepiolita. Efecto concentración del metal.

t (min)	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (mg/g)			
	25 mg/L CONC i =24,20 mg/l	50 mg/L CONC i =54,79 mg/l	75 mg/L CONC i =77,19 mg/l	100 mg/L CONC i =100 mg/l
0	0	0	0	0
2	1,6	2,2	3,9	4,9
5	1,4	1,8	2,7	3,7
10	1,3	2,1	3,4	4,1
20	1,2	1,6	3,1	3,5
30	1,1	1,9	3,4	4,4

Tabla A5.9. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con sepiolita. Efecto de la dosis de sepiolita.
([Cr i VI]= 50,1 mg/L, pH i=4,01)

t (min)	CONCENTRACIÓN (mg/L)		
	4 g/L CONC i =50,29 mg/l	10 g/L g CONC i =50,29 mg/l	20 g/L CONC i =50,29 mg/l
0	0	0	0
2	25,3	32,2	29,7
5	27,9	36,7	30,6
10	24,1	34,5	30,4
20	26,1	38,1	25,6
30	30,4	35,8	28,7

Tabla A5.10. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con sepiolita. Efecto de la dosis de sepiolita.
([Cr i VI]= 50,1 mg/L, pH i=4,01)

t (min)	RENDIMIENTO DE ADSORCIÓN (%)		
	4 g/L	10 g/L	20 g/L
	CONC i =50,29 mg/l	CONC i =50,29 mg/l	CONC i =50,29 mg/l
0	0	0	0
2	49,7	35,9	40,9
5	44,5	27,1	39,1
10	52,1	31,4	39,5
20	48,1	24,2	49,1
30	39,5	28,8	42,9

Tabla A5.11. Cantidad adsorbida por gramo de sepiolita. Efecto dosis de sepiolita.
([Cr i VI]= 50,1 mg/L, pH i=4,01)

t (min)	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (mg/g)		
	4 g/L	10 g/L	20 g/L
	CONC i =50,29 mg/l	CONC i =50,29 mg/l	CONC i =50,29 mg/l
0	0	0	0
2	6,2	1,8	1,0
5	5,6	1,4	1,0
10	6,5	1,6	1,0
20	6,0	1,2	1,2
30	5,0	1,4	1,1

5.2. Resultados para los ensayos con atapulgita.

Tabla A5.12. Evolución del pH con el tiempo para la atapulgita. Ensayo en blanco.

TIEMPO (min)	DOSIS DE ARCILLA (g/L)						
	20	18	14	10	6	4	2
0	8,8	8,7	8,9	8,8	8,6	8,6	8,5
1	8,5	8,9	9,0	9,0	8,9	8,8	8,5
2	8,5	8,8	8,9	9,0	9,0	8,8	8,6
3	8,7	9,1	9,0	9,0	8,9	8,9	8,5
4	8,6	9,1	9,3	9,2	9,1	9,1	8,5
5	8,7	9,0	9,0	9,4	9,3	9,1	8,5
10	8,7	9,3	9,1	9,7	9,3	9,0	8,5
15	8,5	9,1	9,3	9,1	9,0	8,8	8,5
30	8,4	8,8	9,0	9,3	8,9	8,7	8,6
60	8,1	8,4	8,5	8,5	8,4	8,1	8,4
90	8,2	8,5	8,7	8,5	8,6	8,3	8,5
120	8,1	8,4	8,5	8,5	8,2	8,1	8,1
180	8,0	8,2	8,3	8,3	8,1	8,0	8,0

Tabla A5.13. Evolución del pH en muestras de cromo con atapulgita. Efecto tiempo de contacto.
([Cr i VI]= 50,5 mg/L, pH i=4,03)

MUESTRAS	pH MUESTRAS SEPIOLITA				
	30 min	60 min	120 min	180 min	210 min
20 g/L atapulgita sin tratar	7,7	8,0	8,0	7,9	8,0
20 g/L atapulgita tratada	7,8	8,1	8,1	8,0	8,1

Tabla A5.14. Evolución del pH en muestras de cromo y en blanco con atapulgita. Efecto tiempo de contacto.
([Cr i VI]= 50,5 mg/L, pH i=4,03)

TIEMPO (min)	pH 20 g/L de ATAPULGITA		
	SIN TRATAR EN CROMO	TRATADA EN CROMO	EN BLANCO
30	7,7	7,8	8,4
60	8,0	8,1	8,1
120	8,0	8,1	8,2
180	7,9	8,0	8,1

Tabla A5.15. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con atapulgita. Efecto tiempo de contacto.
 $([Cr\text{ i VI}]= 51,2 \text{ mg/L}, pH\text{ i}=4,02)$

MUESTRAS	CONCENTRACIÓN (mg/L)					
	5min	25min	35min	60min	120min	150min
20 g/L sepiolita sin tratar	35,3	29,5	24,8	31,2	29,2	29,3
20 g/L sepiolita tratada	37,2	27,9	27,9	28,6	26,7	29,9

Tabla A5.16. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con atapulgita. Efecto tiempo de contacto.
 $([Cr\text{ i VI}]= 51,2 \text{ mg/L}, pH\text{ i}=4,02)$

MUESTRAS	RENDIMIENTO DE ADSORCIÓN (%)					
	5min	25min	35min	60min	120min	150min
20 g/L sepiolita sin tratar	31,1	42,8	51,9	39,5	43,1	43,2
20 g/L sepiolita tratada	27,9	45,9	45,9	44,5	48,2	42,1

Tabla A5.17. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con atapulgita. Efecto concentración del metal.

t (min)	CONCENTRACIÓN (mg/L)			
	25 mg/L	50 mg/L	75 mg/L	100 mg/L
0	0	0	0	0
2	15,4	19,1	39,6	62,2
5	11,8	25,1	51,2	68,9
10	12,4	26,8	43,5	61,3
20	10,5	23,9	47,7	62,3
30	11,8	24,7	44,2	63,1

Tabla A5.18. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con atapulgita. Efecto concentración del metal.

t (min)	RENDIMIENTO DE ADSORCIÓN (%)			
	25 mg/L CONC i =24,20 mg/l	50 mg/L CONC i =54,79 mg/l	75 mg/L CONC i =77,19 mg/l	100 mg/L CONC i =100 mg/l
0	0	0	0	0
2	34,47	65,15	48,70	37,80
5	51,24	54,20	33,68	31,10
10	48,76	51,09	43,65	38,70
20	56,61	56,39	38,21	37,70
30	51,24	54,93	42,75	36,90

Tabla A5.19. Cantidad adsorbida por gramo de atapulgita. Efecto concentración del metal.

t (min)	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (mg/g)			
	25 mg/L CONC i =24,20 mg/l	50 mg/L CONC i =54,79 mg/l	75 mg/L CONC i =77,19 mg/l	100 mg/L CONC i =100 mg/l
0	0	0	0	0
2	0,8	3,1	3,8	3,7
5	1,1	2,4	2,7	3,1
10	1,1	2,2	3,4	3,8
20	1,3	2,5	3,1	3,7
30	1,1	2,4	3,4	3,6

Tabla A5.20. Concentración (mg/L) de cromo en muestras con atapulgita. Efecto de la dosis de atapulgita.
([Cr i VI]= 50,1 mg/L, pH i=4,01)

t (min)	CONCENTRACIÓN (mg/L)		
	4 g/L CONC i =50,29 mg/l	10 g/L CONC i =50,29 mg/l	20 g/L CONC i =50,29 mg/l
0	0	0	0
2	28,5	25,3	26,6
5	31,6	26,9	24,1
10	28,2	24,2	25,4
20	33,8	24,9	29,2
30	29,5	21,2	31,5

Tabla A5.21. Rendimiento de adsorción (%) de muestras con atapulgita. Efecto de la dosis de atapulgita.
 $([Cr\text{ i VI}] = 50,1 \text{ mg/L}, pH\text{ i}=4,01)$

t (min)	RENDIMIENTO DE ADSORCIÓN (%)		
	4 g/L	10 g/L	20 g/L
0	0	0	0
2	44,5	61,3	37,1
5	46,4	53,8	46,9
10	40,6	50,9	51,9
20	46,9	55,8	49,3
30	36,4	54,5	41,7

Tabla A5.22. Cantidad adsorbida por gramo de atapulgita. Efecto dosis de atapulgita.

$([Cr\text{ i VI}] = 50,1 \text{ mg/L}, pH\text{ i}=4,01)$

t (min)	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (mg/g)		
	4 g/L	10 g/L	20 g/L
0	0	0	0
2	5,4	2,5	1,2
5	4,7	2,3	1,3
10	5,5	2,6	1,2
20	4,1	2,5	1,1
30	5,2	2,9	0,9

5.3. Comparativa de las arcillas.

Tabla A.5.23. Comparativa de arcillas. Rendimiento máximo de adsorción. Efecto concentración del metal.

ARCILLA	RENDIMIENTO MÁXIMO DE ADSORCIÓN (%)			
	25 mg/L	50 mg/L	75 mg/L	100 mg/L
Sepiolita	67,7/2	41,4/2	51,6/2	49,9/2
Atalpulgita	51,2/5	65,1/2	48,7/2	38,7/10

Tabla A5.24. Comparativa de arcillas. Capacidad máxima de adsorción. Efecto concentración del metal.

ARCILLA	CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCIÓN (mg/g)			
	25 mg/L	50 mg/L	75 mg/L	100 mg/L
Sepiolita	1,6/2	2,2/2	3,9/2	4,9/2
Atalpulgita	1,1/5	3,1/2	3,8/2	3,8/10

Tabla A5.25. Comparativa de arcillas. Rendimiento máximo de adsorción. Efecto dosis de arcilla.

ARCILLA	RENDIMIENTO MÁXIMO DE ADSORCIÓN (%)		
	4 g/L	10 g/L	20 g/L
Sepiolita	52,1/10	35,9/2	49,1/20
Atalpulgita	46,9/20	61,3/2	49,3/20

Tabla A5.26. Comparativa de arcillas. Capacidadmáxima de adsorción. Efecto dosis de arcilla.

ARCILLA	CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCIÓN (mg/g)		
	4 g/L	10 g/L	20 g/L
Sepiolita	6,5/10	1,8/2	1,2/20
Atalpulgita	5,7/10	2,9/2	1,3/5

ANEXO 6. Equipos, material y reactivos.

6.1. Equipos.

6.1.1. Jar Test.

Este equipo es un sistema de agitación en el que se puede regular la velocidad de agitación. El Jar-Test empleado es de la casa comercial SBS, fue suministrado por la empresa suministros García, y consta de seis agitadores de velocidad regulable.



Figura A6.1. Jar test

6.1.2. pH-metro electrónico.

El electrodo de referencia que se utiliza es Ag/AgCl el cual sirve como puente salino que permite el paso de los milivoltios generados hacia al circuito de medición.

Para la medición directa del pH de las muestras se ha utilizado un pH-metro marca CRISON, modelo GLP 21, previamente calibrado con disoluciones tampón de pH 7,00 y 4,01. El método utilizado es el 4500-HB del Estándar Methods (Eaton et al., 2005).

Su medida se basa en la medida del potencial eléctrico que se crea en la membrana de un electrodo de vidrio en función de la actividad de los iones hidrógeno a ambos lados de la membrana.



Figura A6.2. pHmetro.

6.1.3. Balanza analítica.

Es un instrumento utilizado en el laboratorio que sirve para medir la masa. Su característica más relevante es su gran precisión, posee muy poca incertidumbre, lo que la hace ideal para utilizarse en mediciones muy precisas.

Generalmente son digitales. La balanza empleada proporciona una lectura de hasta 0,01 g y soporta un peso de aproximadamente 4000 g, es de la marca Cobos.



Figura A6.3.Balanza de precisión.

6.1.4. Fotómetro multiparamétrico.

Un fotómetro multiparamétrico está diseñado para un análisis rápido en el laboratorio. Puede medir 45 métodos diferentes usando reactivos específicos líquidos o en polvo. La cantidad de reactivo está dosificada con precisión para garantizar la máxima eficacia. Para la determinación de la concentración de Cr (VI) se ha utilizado un fotómetro multiparamétrico HANNA HI-83099. El método utilizado ha sido el de la medición de Cr (VI) en Rango Alto.



Figura A6.4. Fotómetro multiparamétrico

6.2. Reactivos.

Los reactivos utilizados para la realización de los diferentes ensayos son los siguientes:

- Dicromato potásico, K₂Cr₂O₇.
- Difenilcarbohidracida.
- Ácido sulfúrico, H₂SO₄, 0.1 M.
- HI 93723 Cr VI HR REAGENT.
- Agua destilada para el lavado del material y preparación de las disoluciones.
- Sepiolita.
- Atapulguita.

Para el ajuste del pH se usaron los siguientes reactivos:

- Ácido clorhídrico (HCl) (1 N)
- Ácido clorhídrico (HCl) (0.01 N)
- Hidróxido de sodio (NaOH) (1 N)
- Hidróxido de sodio (NaOH) (0.01 N)

6.3. Material.

El material de laboratorio utilizado en la realización de los ensayos es:

- Matraces aforados de 25, 50, 500 y 1000 ml.
- Probetas de 100 ml.
- Vasos de precipitados de 100, 250, 400 y 600 ml.
- Pipetas de vidrio graduadas de 5, 10 y 25 ml.
- Micropipetas LLG de 100yl – 1000yl.
- Embudo y material de filtrado.
- Papel de filtro.
- Cuentagotas y puntas para micropipetas.
- Placas de vidrio.