

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluable y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

Retención de cinc por diatomitas: efecto de sus interacciones con ligandos en sistemas modelo y efluentes de galvanoplastia

Trabajo de tesis para optar por el título de Doctor en Ciencia y Tecnología de la Universidad
Nacional de General Sarmiento

Autor: **Griselda Leonor Sosa**

Director: Silvana Andrea Ramírez
Co-Director: Anita Zalts

Diciembre 2021

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

FORMULARIO "E" TESIS DE POSGRADO

Niveles de acceso al documento autorizados por el autor

El autor de la tesis puede elegir entre las siguientes posibilidades para autorizar a la UNGS a difundir el contenido de la tesis: a

- a) *Liberar el contenido de la tesis para acceso público.*
 - b) *Liberar el contenido de la tesis solamente a la comunidad universitaria de la UNGS:*
 - c) *Retener el contenido de la tesis por motivos de patentes, publicación y/o derechos de autor por un lapso de cinco años.*
- a. Título completo del trabajo de Tesis:
"Retención de cinc por diatomitas: efecto de sus interacciones con ligandos en sistemas modelo y efluentes de galvanoplastia."
- b. Presentado por (Apellido/s y Nombres completos del autor): **SOSA, Griselda Leonor**
- c. E-mail del autor: **glsosa@campus.ungs.edu.ar**
- d. Estudiante del Posgrado (consignar el nombre completo del Posgrado): **Doctorado en Ciencia y Tecnología**
- e. Institución o Instituciones que dictaron el Posgrado (consignar los nombres desarrollados y completos): **Instituto de Ciencias- Universidad Nacional de General Sarmiento**
- f. Para recibir el título de (consignar completo):
a) Grado académico que se obtiene: **Doctora**
b) Nombre del grado académico: **Doctorado en Ciencia y Tecnología**
- g. Fecha de la defensa: **16 / 04 / 2022**
 día mes año
- h. Directora de la Tesis (Apellidos y Nombres): **RAMÍREZ, Silvana Andrea**
Co-directora: **ZALTS, Anita**
- i. Tutor de la Tesis (Consejera de estudios): **BASACK, Silvana**
- j. Colaboradores con el trabajo de Tesis: **Torres Sánchez, Rosa M. y Fernández Morantes, César**
- k. Descripción física del trabajo de Tesis: **158 páginas, 97 imágenes, 15 tablas, sin videos.**

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

l. Alcance geográfico y/o temporal de la Tesis: global

m. Temas tratados en la Tesis (palabras claves): capacidad complejante, galvanoplastia, baños de enjuague, diatomitas, tierra de diatomeas, retención de cinc (II), HIDA, EDTA, adsorción.

n. Resumen en español (hasta 1000 caracteres):

El objetivo de esta tesis es generar conocimiento en torno al potencial uso de las diatomitas naturales o modificadas como adsorbentes de cinc en el tratamiento de efluentes galvanoplásticos.

En la primera parte del trabajo se cuantifica el contenido de metal total en los baños de enjuague de una industria galvanoplástica y se determina su capacidad complejante. Por otra parte, se caracterizarán diatomitas de origen comercial y se evalúa su capacidad de retención de cinc (II). Con el objetivo de mejorar dicho parámetro se modifican las diatomitas naturales mediante la incorporación de ligandos conocidos y se caracterizan los sólidos resultantes. Se compara la eficiencia de remoción de cinc de las diatomitas modificadas con el de las naturales, y se evalúa además el efecto de la presencia de ligandos en solución en la remoción de cinc (II) en sistemas de composición controlada. Para finalizar se evalúa el uso de las diatomitas y diatomitas modificadas como adsorbente de los metales presentes en los baños de segundo enjuague caracterizados en la primera parte del trabajo.

o. Resumen en portugués (hasta 1000 caracteres):

O objetivo desta tese é gerar conhecimento sobre a potencial utilização de diatomites natura isou modificadas como adsorbentes naturais de zinco no tratamento de efluentes galvanoplásticos.

Na primeira parte do trabalho o conteúdo total de metal nos banhos de enxaguamento de uma industria de galvanoplastia é quantificado e sua capacidade de complexação é determinada. Por utro lado, as diatomites de origen comercial será ocacterizadas e a sua capacidade de retenção de zinco (II) será avaliada. A fim de melhorar o referido parámetro, as diatomites naturaissão modificadas pela incorporação de ligantes conhecidos y os sólidos obtidos são caracterizados. A eficiencia de remoção de zinco das diatomites modificadas é comparada com a das naturais, e o efeito da presença de ligantes em soluçõona remoção de zinco (II) em sistemas de composição controlada também é avaliado. Finalmente, a utilização das diatomites e diatomites modificadas como adsorbentes dos metais presentes nos segundos banhos de enxaguamento caracterizados naprimeira parte do trabalho é avaliada.

p. Resumen en inglés (hasta 1000 caracteres):

The objective of this thesis is to generate knowledge about the potential use of natural or modified diatomites as zinc adsorbents in the treatment of galvanoplastic effluents.

In the first part of the work, the total metal content in the rinsing baths of a galvanoplastic industry is quantified and its complexing capacity is determined. On the other hand, commercial diatomites are characterized and zinc (II) retention is evaluated. With the

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

aim of improving this parameter natural diatomites are modified by incorporating known ligands and the resulting solids are characterized. Zinc removal efficiency of the modified diatomites is compared to that of natural diatomites, and the effect of the presence of dissolved ligands on zinc (II) removal in model systems is also evaluated. Finally, the use of natural and modified diatomites is evaluated for the retention of metals present in the second rinse baths characterized in the first part of the work.

q. Aprobado por (Apellidos y Nombres del Jurado):

María dos Santos Afonso, Mariela Alejandra Fernández
Gabriel Ybarra

Firma y aclaración de la firma del Presidente del Jurado: María dos Santos Afonso.

Firma del autor de la tesis:


SOS G.

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

Retención de cinc por diatomitas: efecto de sus interacciones con ligandos en sistemas modelo y efluentes de galvanoplastia

Publicaciones:

- **Griselda L. Sosa**, Cesar Fernández Morantes, Federico M. Flores, Rosa M. Torres Sánchez, Anita Zalts, Silvana A. Ramírez. (2019). Characterization of Diatomaceous earth modified by organic ligands for enhanced Zinc adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 7, Issue 4, 103197.
- **Griselda Sosa**, Silvana Ramírez y Anita Zalts. (2016). Complexing capacity of electroplating rinsing baths? a Twist to the resolution of two ligand families of similar strength. *Journal of Analytical Science and Technology*. Springer. vol. n°. p - .issn 2093-3371.

Participaciones en Congresos:

- (2019) “*Aplicación de tierras de diatomeas naturales y modificadas para el monitoreo de Cu (II) y Zn (II)*”. IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, Diciembre 2-5, 2019, Florencio Varela, Bs. As., Argentina.
- (2019) “*Modificación de diatomitas para la remoción de metales en efluentes galvanoplásticos*”. Jornada Interdisciplinaria de Fenómenos de Superficies, mayo 17, 2019, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina
- (2018) “*Electrodes of carbon paste modified with diatomaceous earths and organic ligands. Application in the detection of cations and emerging contaminants in aqueous medium*”. Congreso Iberoamericano de Química y XXIX Congreso Peruano de Química. Lima, Perú, del 16 al 19 de octubre.
- (2017) “*Adsorción de Zn (II) en diatomitas modificadas con ligandos: estudios en equilibrio para su aplicación en el tratamiento de efluentes*”. III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, Santa Fe, Argentina. 31 de Julio al 3 de agosto
- (2016) “*Tratamiento de efluentes industriales con tierras de diatomeas: presencia de ligandos orgánicos y retención de Zn (II)*”. Symposium on Environmental

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

Biotechnology and Engineering 2016 (SISEBE). Prov. de Buenos Aires, del 25 al 29 de Julio.

- (2015) “*Distribución del Zn (II) entre ligandos solubles y minerales*”. II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, II Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental CABA, Argentina. Del 1 al 4 de diciembre.
- (2014) “*Adsorción de cinc en diatomeas para el tratamiento de efluentes industriales: resultados preliminares*”. Workshop sobre Adsorción Adsorbentes y sus Aplicaciones realizado en la Universidad Nacional de San Luis, San Luis del 24 al 27 de febrero.
- (2013) “*Capacidad Complejante de un sistema modelo de dos ligandos y un metal; y su aplicación a un efluente real*”. VII Congreso de Química Analítica, organizado por Asociación Argentina de Químicos Analíticos. Ciudad de Mendoza, Prov. de Mendoza, del 1 al 4 de octubre.

Aportes Originales:

En este trabajo de tesis se realizan los siguientes aportes originales:

- *Se determina el contenido de metal total y la capacidad complejante de los baños de segundo enjuague de una industria galvanoplástica. Lo que permite conocer el contenido de metales y ligandos, y la fuerza de interacción existente entre los mismos (capítulo 2). Conocer esta interacción metal-ligando se torna importante cuando se piensa en un tratamiento adecuado para el efluente, pues el metal debe estar disponible, este tipo de estudios no suelen realizarse.*
- *Se caracteriza una diatomita natural, obtenida como piedritas sanitarias para mascotas. Se estudia además la adsorción de cinc (II) en dichas diatomitas. Además, se caracteriza el producto luego de la adsorción, que brinda información del proceso de adsorción y se explora la capacidad complejante superficial del sólido. Este tipo de estudio, no suele ser muy común, pero brinda información sobre la interacción sólido-metal. Esto permite estudiar la posibilidad de utilizar las diatomitas como adsorbente de efluentes industriales con alto contenido de cinc (II). Todo esto se encuentra y describe en el capítulo 3.*
- *Se modifican las diatomitas naturales con diferentes concentraciones de dos ligandos orgánicos que sabemos tienen capacidad de complejar metales. Uno de los ligandos, el EDTA, se suele usar para la modificación de adsorbentes. Pero el HIDA no ha sido utilizado con este propósito. Se caracterizan las diatomitas modificadas, se hacen estudios de adsorción con cinc (II) para ver si la incorporación de los ligandos mejora la retención del metal y se observa si la capacidad complejante superficial de los nuevos sólidos cambio. Todo esto se encuentra y describe en el capítulo 4.*

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

- *Se estudia el efecto de la presencia de ligandos (ya sea adsorbido o en solución) en la retención de cinc (II). Trabajando en un primer momento en sistemas modelos y luego pasando a un sistema real como son los baños de enjuague caracterizados en el primer parte del trabajo. Conocer las interacciones metal-ligando-adsorbente en los sistemas modelo brinda información importante pues, cuando se realizan tratamientos de efluentes por adsorción, es importante tener en cuenta que el metal, debe estar disponible para ser retenido. En general, los trabajos de investigación trabajan siempre con sistemas modelo. Es una de las primeras veces que se trabaja con el efluente real. Todo esto se encuentra y describe en el capítulo 5.*

Retención de cinc por diatomitas: efecto de sus interacciones con ligandos en sistemas modelo y efluentes de galvanoplastia

Trabajo de tesis para optar por el título de Doctor en Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de General Sarmiento

Autor: **Griselda Leonor Sosa**

Directora: Silvana Andrea Ramírez
Co-Directora: Anita Zalts

Diciembre 2021

Quisiera darles las gracias todos los que de alguna u otra forma participaron, ayudaron o colaboraron en la realización de esta tesis.

A mis directoras, Silvana y Anita, trabajar con y aprender de ustedes ha sido sin dudas uno de los placeres más grandes y un gran privilegio.

Sil, gracias por haberme aceptado sin dudas, y brindarme todo tu conocimiento científico, electroquímico, analítico y más. Gracias por “iluminarme el camino”, por las miles de charlas en la oficina, por los consejos de vida, por dejarme volar y apoyarme siempre.

Anita, gracias por todo lo que enseñaste, no sólo en investigación sino también en docencia. Las discusiones de resultados y charlas con vos son aprendizaje puro.

A Helena Ceretti, sin dudas, la culpable de todo esto. Helen sin vos mi camino no hubiera comenzado, vos te interesaste en mí, confiaste en mí y me abriste la puerta. Gracias, por los consejos, por las risas, por sembrar en mí las ganas de hacer investigación. Nos queda mucho por hacer juntas ahora.

A quienes eran mis compañeras de trabajo y se convirtieron en amigas, Ale, Ire, Bel y Peque. No hay nada más hermoso que trabajar con amigas, todo se hace más fácil.

A mis amigos/as y compañeros/as del labo: Javi, Mery, Matias, Mauricio, Guido, Andre y Pía. Gracias por las miles de horas compartidas, los almuerzos, las bromas, los mates y las charlas. Algunos ya no trabajan más en la UNGS, pero sin dudas han hecho de mis días laborales momentos súper amenos y divertidos.

A Diana Vullo, por el apoyo y permitirme participar en sus proyectos de investigación, aunque no me agraden los “bichos”.

A Eduardo Reciuschi por ser el “responsable” de las muestras de los baños de enjuague y por su gran conocimiento de la parte industrial.

A Javier Montserrat, Henry H, Silvana B., Silvia C. y todos los que trabajan o trabajaron conmigo en el Área de Química.

A la Dra. Rosa Torres Sánchez y el Dr. Cesar Fernández Morantes que me abrieron las puertas de su laboratorio en el CETMIC (Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica) y me permitieron hacer y aprender sobre la caracterización de sólidos.

A la Universidad Nacional de General Sarmiento, al Instituto de Ciencias y a la Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación por el financiamiento del proyecto.

A mis padres y hermanas, que no entiendo mucho que hago, pero que siempre están ahí apoyándome. Mamucha y Papucho, gracias por haber hecho el esfuerzo para que estudie y apoyarme en cada desafío y decisión que tomaba. Sisters, son las mejores, no las cambio por nada, gracias por darme los mejores sobrinos y sobrinas.

A mis amigas no académicas, las pibas del club, mi equipo, mi cable a tierra. Gracias por el aguante, las risas, el aceptar no poder juntarse y los cuelgues.

A mis amigas Azul e Ingrid, por el apoyo incondicional desde el primer día, desde cuando éramos estudiantes de grado. Hoy ya, grandes profesionales y unas madres maravillosas.

Por último, quisiera agradecerles a las personas más importantes de mi vida y los principales responsables de este trabajo, a Cristian y Sofía, mi familia. Amor, gracias por el apoyo incondicional, por estar al lado en cada paso que doy, por siempre empujarme a crecer, por creer en mí, por los mates y la paciencia. Sofí, mi paquete, gracias por entender que mamá tenía que trabajar y siempre con una sonrisa y un abrazo darme fuerzas para seguir. Los tres juntos, más Maggie, somos invencibles.

A todos, muchísimas gracias.

Índice General

Agradecimientos	IX
Índice General.....	XI
Índice de Figuras	XV
Índice de Tablas.....	XVIII
Abreviaturas	XIX
Capítulo 1. Introducción, hipótesis, objetivos y metodología de trabajo	1
1.1 Introducción general	1
1.1.1 <i>La problemática</i>	1
1.1.2 <i>Tratamiento de efluentes con metales por adsorción</i>	5
1.1.3 <i>Diatomitas como adsorbentes</i>	6
1.2 Hipótesis del trabajo de investigación.	7
1.3 Objetivos general	8
1.4 Objetivos específicos	8
1.5 Metodología de trabajo	9
Capítulo 2. Caracterización de los baños de segundo enjuague de una	
industria de galvanoplastia	12
2.1 Introducción	12
2.1.1 <i>Industrias galvanoplásticas: baños de segundo enjuague (BSE)</i> ...12	
2.1.2 <i>Capacidad Complejante</i>	15
2.1.3 <i>Voltametría de barrido anódico (ASV)</i>	19
2.2 Objetivos.....	21
2.2.1 <i>General de este capítulo</i>	21
2.2.2 <i>Específicos</i>	21
2.3 Materiales	22
2.3.1 <i>Reactivos</i>	22
2.3.2 <i>Instrumental</i>	22
2.3.3 <i>Materiales</i>	22
2.3.4 <i>Toma y acondicionamiento de las muestras</i>	23

2.4 Métodos	24
2.4.1 <i>pH</i>	24
2.4.2 <i>Fotodegradación de materia orgánica</i>	24
2.4.3 <i>Cuantificación de metal total</i>	24
2.4.4 <i>Resina de intercambio iónico, CHELEX®</i>	26
2.4.5 <i>Capacidad Complejante</i>	27
2.4.6 <i>Sistemas modelos</i>	32
2.5 Resultados y Discusión.....	33
2.5.1 <i>pH</i>	33
2.5.2 <i>Metal total</i>	34
2.5.3 <i>Capacidad Complejante</i>	36
2.6 Conclusiones parciales.....	45
Capítulo 3. Caracterización de diatomitas y adsorción de cinc (II).....	47
3.1 Introducción.....	47
3.1.1 <i>Diatomitas: origen, propiedades y su uso como adsorbente</i>	47
3.1.2 <i>Cinc</i>	50
3.2 Objetivos.....	52
3.2.1 <i>General de este capítulo</i>	52
3.2.2 <i>Específicos</i>	52
3.3 Materiales	52
3.3.1 <i>Adsorbente</i>	52
3.3.2 <i>Reactivos</i>	53
3.3.3 <i>Instrumental</i>	53
3.4 Métodos	53
3.4.1 <i>Caracterización</i>	53
3.4.2 <i>Estudios de adsorción</i>	58
3.4.3 <i>Producto de adsorción de cinc (II)</i>	61
3.4.4 <i>Capacidad Complejante Superficial</i>	61
3.5 Resultados y Discusión.....	62
3.5.1 <i>Caracterización</i>	62
3.5.2 <i>Estudios de adsorción</i>	68

3.5.3	<i>Caracterización del producto de adsorción</i>	70
3.5.4	<i>Capacidad Complejante Superficial</i>	74
3.6	Conclusiones parciales	76
Capítulo 4. Diatomitas modificadas con HIDA y EDTA: caracterización		
y retención de cinc (II)78		
4.1	Introducción	78
4.1.1	<i>Modificación de diatomitas para la retención de metales</i>	78
4.1.2	<i>HIDA y EDTA</i>	81
4.2	Objetivos	82
4.2.1	<i>General de este capítulo</i>	82
4.2.2	<i>Específicos</i>	83
4.3	Materiales y Métodos	83
4.3.1	<i>Reactivos</i>	83
4.3.2	<i>Modificación de TD con ligandos orgánicos</i>	83
4.3.3	<i>Caracterización de TD modificadas</i>	85
4.3.4	<i>Estudios de adsorción</i>	85
4.3.5	<i>Capacidad Complejante Superficial</i>	85
4.4	Resultados y Discusión	85
4.4.1	<i>Modificación de TD: análisis de los sobrenadantes</i>	85
4.4.2	<i>Caracterización de TD modificadas</i>	87
4.4.3	<i>Estudios de adsorción</i>	94
4.4.4	<i>Capacidad Complejante Superficial</i>	99
4.5	Conclusiones parciales	100
Capítulo 5. Efecto de la presencia de ligandos, en solución o adsorbidos, en la		
retención de cinc (II)102		
5.1	Estado del conocimiento	102
5.2	Objetivos	103
5.2.1	<i>General de este capítulo</i>	103
5.2.2	<i>Específicos</i>	104
5.3	Materiales y Métodos	104
5.3.1	<i>Reactivos</i>	104

5.3.2 <i>Retención de cinc (II) por parte de las TD en presencia de ligandos</i>	104
5.3.3 <i>Tratamiento de los BSE por TD y TD modificadas</i>	104
5.4 Resultados y Discusión.....	106
5.4.1 <i>Retención de cinc (II) por parte de las TD en presencia de ligandos</i>	106
5.4.2 <i>Tratamiento de los BSE por TD y TD modificadas</i>	110
5.5 Conclusiones parciales.....	112
Capítulo 6. Conclusiones finales	114
Referencias	120
Anexos	134

Índice de Figuras

Figura 1.1 Esquema de un proceso típico de electrodeposición de cinc (II).....	3
Figura 2.1 Equilibrios en solución acuosa de un sistema 1 metal-1ligando	16
Figura 2.2 Corrientes vs. Potencial para una solución que contiene Zn, Cd, Pb, Bi a dos tiempos diferentes de preconcentración. La curva a) corresponde a un tiempo mayor que el de la curva b)	21
Figura 2.3 Esquema del tratamiento aplicado a las muestras de los BSE.....	23
Figura 2.4 (a) Curva de Corriente vs. potencial para un metal, (b) Curva Corriente vs. Potencial para sucesivos agregados de dicho metal y (c) Curva de agregado patrón obtenida para los resultados anteriores.....	25
Figura 2.5 Curva de titulación para un sistema en ausencia de ligando (●) y en presencia de ligando (■)	29
Figura 2.6 Curva de titulación obtenida al graficar $[Zn']$ vs $[Zn]_t$	29
Figura 2.7 Gráfico ideal para la linealización por el método de Scatchard (A) para una familia de ligandos y (B) para dos familias de ligandos	31
Figura 2.8 Estructura molecular de (A) HIDA y (B) NTA	33
Figura 2.9 Evolución del pH en los BSE durante la jornada laboral. El sector indicado por el rectángulo rayado indica el rango de pH permitido para el vertido según la Autoridad del Agua, Resolución 336-2003	34
Figura 2.10 Voltagrama para la muestra T ₅	34
Figura 2.11 Evolución de la concentración de los metales indicados a los diferentes tiempos de uso de los BSE. Notar que las escalas de concentración de los metales son diferentes	35
Figura 2.12 Curva de titulación del buffer HEPES 0,05M a pH 7,5 en NaNO ₃ 0,05M para los diferentes tiempos de preconcentración (◆) 120s, (●) 60s, (▲) 30s, (●) 15s y (■) 0s	36
Figura 2.13 Curvas de los BSECurvas de titulación para los diferentes tiempos de uso de los BSE (■) A) T ₁ , B) T ₂ , C) T ₃ , D) T ₄ , E) T ₅ , F) T ₆ , G) T ₇ , H) T ₈ y el buffer HEPES (●).	38-39
Figura 2.14 Gráficos de Scatchard para A) T ₀ y B) T ₄	40
Figura 2.15 Curvas de titulación de los sistemas modelos A) Cd-HIDA y B) Cd-NTA	42
Figura 2.16 Curva de titulación para el sistema modelo de un metal- 2 ligandos (HIDA 2,99 μM y NTA 0,89 μM) (●) en comparación con el buffer (■).....	43
Figura 2.17 Concentración de ligando obtenida para ambas familias a partir del ajuste no lineal del de Origin para todos los tiempos de uso de los BSE.....	45

Figura 3.1 Diversas formas y estructuras en diatomeas. Barra indica escala 10 μm	48
Figura 3.2 Estructura de la superficie de la fílica que representa los diversos tipos de enlaces y grupos de silanol indicados.....	49
Figura 3.3 Fotos de la cantera la Marcela, Ingeniero Jacobacci, Rio Negro. (Imágenes extraídas de la empresa M&M Minerales).....	53
Figura 3.4 Esquema del modelo de la doble capa eléctrica de Stern	56
Figura 3.5 Micrografías SEM de las TD con magnificación A) 2.00 KX B), C) y D 8.00 K.....	64
Figura 3.6 DRX de las TD comerciales. Valores expresados en nm.....	65
Figura 3.7 Curva de potencial zeta vs. pH para las TD	66
Figura 3.8 Espectro de FTIR de las TD	67
Figura 3.9 Curvas de Tg, DTg y DTA de las TD en el rango 20-100 $^{\circ}\text{C}$	68
Figura 3.10 Isotherma de adsorción de las TD ajustada por el modelo de Langmuir (— →), Freundlich (—→) y Sips(····)	69
Figura 3.11 Corriente vs Potencial de la solución de [Zn] 0,01M antes (—) y después (—→) de estar en contacto con las TD (dilución 1 μL en 15mL de HNO_3 0,01M).....	70
Figura 3.12 Micrografías SEM de TD-Zn con magnificación A) 2.00 KX y B) 8.00 KX	71
Figura 3.13 Espectro SEM-EDS de las TD-Zn.....	71
Figura 3.14 DRX comparativo de TD (—) y TD-Zn (—)(A) entre 0 -70 y (B) zoom entre 3 -10.....	72
Figura 3.15 Medidas de potencial zeta las para las TD (■) y TD-Zn (●) en el rango de pH de 2 a 10.....	73
Figura 3.16 Espectro FTIR comparativo entre las TD (—) y TD-Zn (—)	74
Figura 3.17 Curva de titulación de las TD con cinc (II).....	75
Figura 3.18 Gráfico de Scatchard para las TD.....	75
Figura 4.1 Número de publicaciones reportadas del uso de TD y TD modificadas para la eliminación de tintes y iones metales desde el año 2000 al 2019.....	79
Figura 4.2 Estructura molecular del EDTA.....	81
Figura 4.3 Estructura molecular del IDA.....	82

Figura 4.4 Curvas de titulación de la solución HIDA de orden 10^{-4} M antes de la exposición (◆) y la solución sobrenadante después de la exposición a las TD (●).....	86
Figura 4.5 Curva de titulación del sobrenadante de la solución de HIDA de orden 10^{-2} M luego de la exposición a las TD (●).....	86
Figura 4.6 DRX de los sólidos indicados. Las abreviaturas son esmectita (Sm), fedelpastos (F) y Cuarzo (Q).....	88
Figura 4.7 Espectro del SEM-EDS de a) TD-H2 y b) TD-E2	89
Figura 4.8 Micrografías SEM de las TD-H2 magnificación A) 2.00 KX B) 4.00 KX y C) 8.00 KX	90
Figura 4.9 Micrografías SEM de las TD-E2 magnificación A) 2.00 KX B) 4.00 KX y C) 8.00 KX	91
Figura 4.10 Curva de potencial zeta vs. pH para los sólidos TD-E2 (▲) y TD-H1(▲)	92
Figura 4.11 Curva de potencial zeta vs. pH para los sólidos de TD-E2 (◆) y TD-E1(◆)	93
Figura 4.12 Espectro FTIR de las muestras indicadas	94
Figura 4.13 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Zn (II) en A) TD-H4 (△), B) TD-E4 (◇), C) TD-H2 (▲), D) TD-E2 (◆), E) TD-H1 (▲) y g) DE-EDTA1 (◆).....	95-96
Figura 4.14 Gráficos de Scatchard para A) TD-H2 (▲) y B) TD-E2 (◆).....	99
Figura 5.1 Espectro del SEM-EDS de TD+ H+Zn.....	108
Figura 5.2 Espectro del SEM-EDS de TD+ E+Zn	109
Figura 5.3 Curva de potencial zeta vs. pH para los sólidos indicados.....	109
Figura 5.4 Curva de potencial zeta vs. pH para los sólidos indicados.....	110
Figura A2.1-A2.5 Creación de ecuación no lineal en Origin.....	134-136
Figura A2.6 Gráficos de Scatchard para (A) T ₂ , (B) T ₃ , (C) T ₅ , (D) T ₆ , (E) T ₇ y (F) T ₈	136-137
Figura A3.1 Clasificación ambiental de metales de Nieboer y Richardson (1980)	137
Figura A4.1 Espectro FTIR del EDTA (Chemical Book 1).....	138
Figura A4.2 Espectro FTIR del HIDA (Chemical Book 2).....	138

Tabla 2.1 Volúmenes de muestra utilizados en la celda conteniendo 15,00 mL de HNO ₃ 0,01 M para la cuantificación de metal total	26
Tabla 2.2 Factores de dilución aplicados para cada tiempo en la titulación para CC.....	37
Tabla 2.3 CC de muestras de BSE. K' y L _t se obtuvieron de las linealizaciones de Ruzic y Scatchard, respectivamente. *Mala definición de la segunda pendiente	40
Tabla 2.4 Comparación de valores esperados y valores de K _f ' y L _t obtenidos según Ruzic, Scatchard y el ajuste no lineal para los sistemas modelos de un ligando-un metal. *Calculado a partir de Martell y Smith (2010) al pH de trabajo	42
Tabla 2.5 Comparación de valores esperados y valores de K _f ' y L _t obtenidos según Ruzic, Scatchard y el ajuste no lineal para los sistemas modelos de 1 metal – 2 ligandos. *Calculado a partir de Martell y Smith (2010) al pH de trabajo.	43
Tabla 3.1 Resumen de las frecuencias y asignaciones del espectro IR de las TD.....	67
Tabla 3.2 Parámetros obtenidos para la adsorción de Zn (II) en presencia de TD con los diferentes modelos	69
Tabla 4.1 Volumen de los sobrenadantes colocados en la celda para CC.....	84
Tabla 4.2 Concentraciones de las soluciones de HIDA y EDTA, antes y después del contacto con las TD. LC* es el límite de cuantificación de esta técnica, para cada ligando al pH de trabajo	87
Tabla 4.3 Comparación de las frecuencias del IR de las TD y las TD modificadas que se indican. *Observación de una nueva banda	94
Tabla 4.4 Parámetros de Langmuir, Freundlich y Sips para la adsorción de cinc (II) en las muestras indicadas	97
Tabla 5.1 Composición química de las soluciones de las experiencias A-E.....	105
Tabla 5.2 Eficiencia de la remoción de Zn (II) por parte de las TD en las experiencias indicadas y nombre de los sólidos resultantes	106
Tabla 5.3 Porcentaje de retención de ligandos y Zn (II) por parte de los sólidos de las experiencias indicadas. Resultados obtenidos por SEM-EDS	108
Tabla 5.4 Eficiencia en la remoción de cinc (II) y cantidad de cinc adsorbido en el equilibrio por las TD, TD-H y TD-E del T ₇ de los BSE.....	111

ASV: voltimetría de barrido anódico

ATD/Tg: análisis térmico diferencial y termogravimetría

BSE: baños de segundo enjuague

CBI: índice de enlace covalente

CC: capacidad complejante

DRX: difracción de rayos X

EDTA: ácidilendiaminotetraacético

FTIR: espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

HEPES: N- [2-hidroxielil] piperazina-N '[ácido 2-etanosulfónico]

HIDA: ácido N- (2-hidroxielil) iminodiacético

HMDE: electrodo de gota colgante de mercurio

IBI: índice de enlace iónico

IDA: ácido iminodiacético

MES: ácido 2- (N-morfolino) etanosulfónico

Mt: montmorillonita

NTA: ácido nitrilotriacético

RMSE: error cuadrático medio

SEM-EDS: microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva

Sm: esmectita

SWASV: voltimetría de barrido anódico con barrido de onda cuadrada

PZ: medidas de potencial zeta

TD: tierra de diatomeas o diatomitas

TD-E: sólido producto de adsorción de EDTA sobre las diatomitas

TD-E +Zn: sólido producto de adsorción de cinc (II) sobre las TD modificadas con EDTA

TD+E+Zn: sólido producto de adsorción de cinc (II) y EDTA sobre las diatomitas

TD-H: sólido producto de adsorción de HIDA sobre las diatomitas

TD-H +Zn: sólido producto de adsorción de cinc (II) sobre las TD modificadas con HIDA

TD+H+Zn: sólido producto de adsorción de cinc (II) e HIDA sobre las diatomitas

Capítulo 1

Introducción, hipótesis, objetivos y metodología de trabajo

1.1 Introducción general

1.1.1 La problemática

Se ha demostrado que las actividades antropogénicas perturban el ambiente en el que se desarrollan. Los contaminantes derivados de dichas actividades pueden ser de origen orgánico o inorgánico, entre estos últimos se encuentran los metales. Las industrias relacionadas con el uso de metales trabajaron durante muchos años sin un control sobre sus emisiones y, por lo tanto, han modificado la distribución de los mismos en el ambiente, perturbando y poniendo en riesgo la salud de diversos ecosistemas. El principal problema de los metales radica en que los mismos no son ni química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos, van a permanecer en el ambiente, pero en lugares y bajo formas químicas diferentes a los que tenían inicialmente. Al ser liberados al agua, por ejemplo, pueden ser incorporados por plantas acuáticas, animales y cultivos directamente después del riego, y eventualmente ser incorporados por los seres humanos a través de las cadenas alimentarias (Mossa, 2020).

A pesar de que existen numerosas fuentes de metales debido al accionar humano son algunos sectores industriales los que más impactan en los niveles de contaminación. Las industrias relacionadas con la extracción de los minerales, el moldeo de metales, el recubrimiento de metales, la fabricación de baterías y la generación de energía nuclear (Kamarudzaman, 2015) son algunas de ellas, siendo el agua y el suelo los recursos principalmente afectados por estas industrias. En particular, la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas con metales se ha tornado una preocupación mundial (Sheng, 2009; Khraisheh, 2004). A partir de la segunda mitad del siglo XX, se ha ido desarrollando una toma de conciencia a nivel mundial respecto de la necesidad de preservar el hábitat y del uso racional de los recursos. Sin embargo, el uso de metales se está incrementado notablemente, tanto en cantidad como en diversidad. Esta coyuntura sugiere que los metales actualmente en uso deberán ser aprovechados exhaustivamente a futuro y reutilizados minimizando pérdidas, ya sea en forma de efluentes que los contengan y/o por su disposición final como residuos (Graedel, 2015; Graedel, 2004). Ante estas problemáticas, las industrias metalmeccánicas cobran mucho interés, ya que las mismas tienen un alto consumo de metales y generan efluentes con alto contenido de los mismos.

En Argentina en los últimos años se ha incrementado la producción de las industrias metalmeccánicas, lo que ha permitido que se reemplacen materiales de importación y se aumenten las exportaciones de dicha industria. En el año 2016 esta industria reunía más de 24.000 establecimientos siendo las provincias de Buenos Aires, Córdoba y Santa Fe quienes concentraban el 90% de las mismas y luego el resto se repartía entre Mendoza, Entre Ríos y San Luis. Casi en su totalidad se trata de pequeñas y medianas empresas de capital nacional (ADIRMA, 2016). El gran crecimiento de estas industrias, sumado a los incentivos gubernamentales ha motivado la implementación de transformaciones tecnológicas para adaptarse a los estándares internacionales de calidad y tipos de producción aceptados. Además, los crecientes costos asociados al tratamiento y disposición final de residuos han motivado la elaboración de nuevos enfoques de control ambiental. El Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible ha impulsado acciones tendientes a mejorar el desempeño ambiental de las industrias. Para ello, en el año 2019 lanzó el Programa de Reconversión Industrial (PRI). Dicho programa es voluntario y se encuentra dirigido a establecimientos industriales y de servicios. Tiene como objetivo promover que las industrias mejoren su desempeño y su gestión ambiental, instrumentando cambios en

los procesos y operaciones con el fin de disminuir los impactos ambientales negativos generados, que optimicen el uso de recursos y apliquen medidas para mitigar y remediar pasivos ambientales. Se han definido prioridades sectoriales para abordar en primera instancia aquellos sectores que presentan mayor impacto en términos ambientales y las industrias que trabajan con los metales son sin duda uno de los sectores de mayor interés.

En particular, las industrias dedicadas al recubrimiento metálico, como las galvanoplásticas, son sin duda un sistema interesante pues contienen metales de relevancia ambiental. El proceso de galvanizado puede resumirse en 3 etapas, como se puede ver en el esquema de la figura 1.1 (Cruz Moreno, 2012).

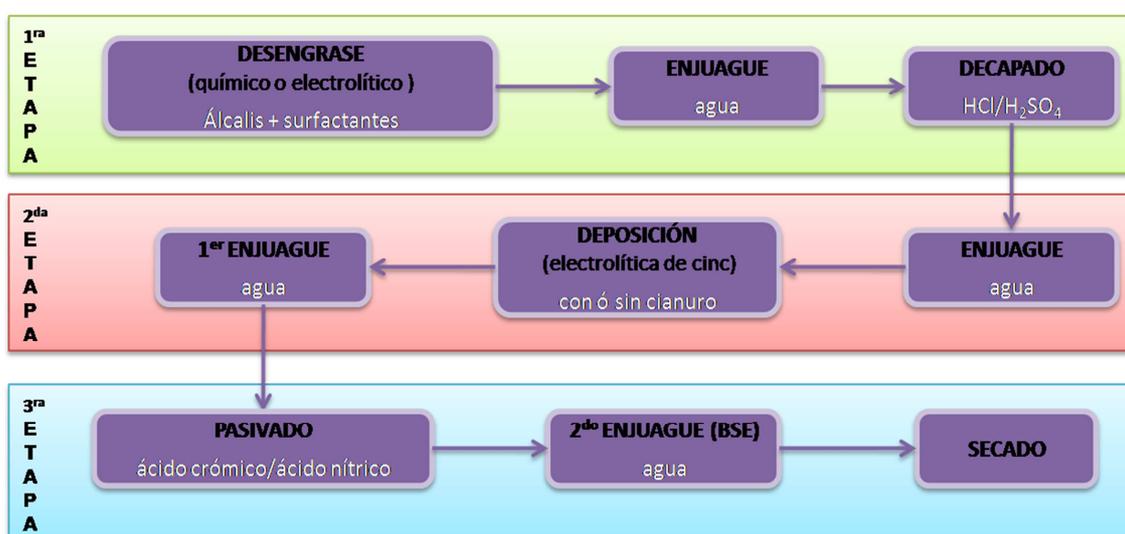


Figura 1.1 Esquema de un proceso típico de electrodeposición de cinc (II)

La primera etapa es la limpieza y preparado de la superficie (desengrase, decapado, etc.). Luego sigue el recubrimiento (electrodeposición, anodizado, inmersión, etc.); y por último, el pasivado, enjuague y secado final de la pieza. Durante estos procesos se genera una gran cantidad de aguas residuales o efluentes de diversa composición, según haya sido el tratamiento al que se ha sometido a las piezas. Por lo tanto, se producen dos tipos de efluentes líquidos muy diferenciados:

- efluentes con elevadas cargas contaminantes y relativamente poco volumen: es el caso de los baños de procesos saturados;
- efluentes con baja carga contaminante pero producidos en gran volumen: generalmente en las operaciones de lavado.

Los líquidos correspondientes al “segundo enjuague” de procesos galvanoplásticos, son un sistema complejo e interesante de estudiar. Los baños del

segundo enjuague, luego del proceso de electrodeposición (que llamaremos BSE), se encuentran dentro del último grupo de efluentes. En los BSE, el contenido de metal es bajo para su reutilización, pero muy alto como para ser desechado sin un tratamiento previo. En esa etapa de la actividad productiva se generan grandes volúmenes diarios de efluentes líquidos que contienen metales (20 m³/día por planta productora tipo, de acuerdo con un estudio realizado por SAyDS).

Estos BSE son un sistema interesante no sólo por su alto contenido de metales, sino porque también contienen otros componentes derivados del proceso industrial (sustancias orgánicas, polielectrolitos, surfactantes, etc.) que pueden actuar como ligandos de los metales presentes. La presencia de ligandos en dichos efluentes es muy importante pues la disponibilidad y la toxicidad de los metales no se vinculan exclusivamente con su concentración, sino con su especiación y las posibles competencias que puedan producirse en el entorno, que dependerán de la composición del efluente (Bourgeault, 2013). Conocer la composición, el contenido de estos posibles ligandos o la interacción entre estos y los metales permitiría tomar una mejor decisión con respecto al tratamiento a emplear para el efluente.

La capacidad complejante es una herramienta que permite describir el sistema en estudio, en términos de la concentración de ligandos (Lt) y de la magnitud de la interacción metal-ligando (constante condicional de formación del complejo, K_f') (Scarponi, 1996.). Las técnicas electroanalíticas son una buena herramienta para caracterizar la interacción entre un dado metal y un potencial ligando soluble. En el Laboratorio de Química de la Universidad Nacional de General Sarmiento han sido aplicadas exitosamente para el caso de cadmio (Ceretti, 2006). Debido a que las técnicas electroanalíticas poseen alta sensibilidad y bajos límites de detección, éstas han sido aplicadas mayormente a las determinaciones de metales en muestras de aguas naturales. Menos frecuentes y más novedosas son las resultantes de la aplicación a sistemas complejos de interés microbiológico como microorganismos (Ferreira, 2013; Méndez, 2011; Vullo, 2008), medios de cultivos (Ceretti, 2010) y extractos de productos, con sus posibles implicancias en biotratamientos de efluentes industriales (Barrionuevo, 2011). Es importante también remarcar que el estudio de la capacidad complejante puede extenderse a ligandos en suspensión y/o material particulado presente en medios acuosos (Minaberry, 2007).

1.1.2 Tratamiento de efluentes con metales por adsorción

En los últimos años se han desarrollado varios métodos físicos, químicos y biológicos para la remoción de metales de medios acuosos: la precipitación química, la evaporación, la extracción con disolventes, la adsorción, el intercambio iónico, el tratamiento electroquímico y las tecnologías de filtración por membrana (Zeng, 2019; Fakhre, 2018; Bera, 2018; Bello, 2014). Sin duda, de todos ellos, la precipitación es el más simple y económico debido a que no requiere equipamiento y permite manejar grandes volúmenes de efluentes líquidos, convirtiéndolo en el más utilizado a nivel industrial (Carolin, 2017). Este método se lleva a cabo modificando el pH o bien agregando sulfuros, lo que permite la precipitación de un gran número de metales. Sin embargo, el ajuste de pH consume una importante cantidad de álcali al tiempo que se generan grandes volúmenes de lodos que constituyen una segunda fuente de contaminación y que, como tal, requiere tratamiento y disposición adecuada.

Entre las técnicas mencionadas anteriormente, la adsorción, es una de las más prometedoras y atractivas porque es económica (usando adsorbentes de bajo costo), de diseño simple y eficiente. Conjuntamente, el consumo de reactivos químicos y/o la generación de desechos no son un problema significativo ya que las cantidades que se generan son mucho menores en comparación con otros métodos (Salih, 2018). Además, en muchos casos se estudia la posibilidad de reutilización de los adsorbentes (Vakili, 2019; Tran, 2018; Janyasuthiwong, 2015). El proceso de adsorción se destaca como un método eficiente adaptable para el tratamiento de aguas residuales con alto contenido de metales (Carolin, 2017). La adsorción implica la separación del metal de la fase acuosa y su acumulación en una superficie y según Huang (1984) es un proceso particularmente competitivo y efectivo también, para la eliminación de pequeñas cantidades de metales. Carolin y sus colaboradores (2017) señalaron en su trabajo que el proceso de adsorción se ha convertido en una alternativa prometedora para reemplazar las técnicas convencionales en la eliminación de los metales.

La adsorción ha sido ampliamente estudiada para la eliminación de contaminantes de efluentes acuosos mediante el uso de varios tipos de materiales porosos. En general, los adsorbentes comúnmente utilizados son óxidos de metales (Feng, 2018; Zhou 1, 2018), carbón activado (Shariful, 2018; Su, 2018; Kyzas, 2016; Abbas, 2014), polímeros (Zhou 2, 2018; Hethnawi, 2017; Jiang, 2013), biomateriales (Wu, 2018; Liu, 2017) y arcillas (Ye, 2015; Yavuz, 2003; Lin, 2002). El carbón activado es uno de los

adsorbentes más utilizados para purificar el agua contaminada con metales debido a su excelente capacidad de adsorción (Zhao, 2019). Sin embargo, su uso en países en desarrollo es complicado debido a que posee un alto costo (Lin, 2018). La adsorción resulta particularmente atractiva cuando se emplean adsorbentes de origen natural (Nandi, 2009) pues en general, la disponibilidad y la rentabilidad son dos parámetros a tener en cuenta para encontrar el adsorbente más efectivo para el tratamiento de metales en aguas residuales. Por lo tanto, se han propuesto muchos materiales de bajo costo, incluidos los minerales arcillosos y los materiales de desecho de la industria y la agricultura. La mayor parte de los minerales arcillosos están cargados negativamente y son muy efectivos y ampliamente utilizados para adsorber cationes metálicos de soluciones acuosas (Uddin, 2017).

1.1.3 Diatomitas como adsorbente

Un adsorbente interesante, y de bajo costo para el tratamiento de efluentes con alto contenido de metales de interés ambiental son las diatomitas.

Las diatomitas, también llamadas tierras de diatomeas, son rocas sedimentarias de origen biogénico en cuya composición predomina la sílice amorfa que proviene de los esqueletos de organismos acuáticos llamados diatomeas. Las diatomeas (*Bacillariophytafilo*) son organismos unicelulares que poseen una pared celular compuesta casi enteramente de sílice (SiO_2).

Las propiedades más notables de las diatomitas son su alta pureza, a menudo mayor al 85% de sílice (Fulton, 2000) y su abundancia (Sarı, 2010; Gürü, 2008). Además, presentan una estructura muy compleja, con numerosos poros microscópicos, cavidades y canales, lo que genera una gran superficie específica, alta permeabilidad, elevada porosidad y baja densidad. Todo esto convierte a las diatomitas en una buena y económica alternativa al empleo del carbón activado. Argentina es un importante productor minero de diatomitas pues en 2017 representaba el 7% de la producción mundial (U.S. Geological Survey, 2017).

Muchos investigadores han estudiado a las diatomitas como adsorbente de diversos metales y han obtenido capacidades de retención que rondan los 0,1207 mmoles/g para Pb (II) (Knoerr, 2011), 0,3395 mmoles/g para Hg (II) (Caner, 2015), 0,3304 mmoles/g para Cu (II) (Al-Degs, 2010) y 0,2499 mmoles/g para Zn (II) (Caliskan, 2011). Sin embargo, en la mayoría de los trabajos también se modifican las

características de la superficie, funcionalizándola con compuestos inorgánicos u orgánicos (Zhao, 2019; Abu-Zurayk, 2015). Los resultados muestran que en general la capacidad de retención de las diatomitas mejora si se les realiza una modificación.

En ninguno de los trabajos relevados donde se estudia la retención de metales con diatomitas o diatomitas modificadas se evalúa el efecto de la presencia de compuestos que compitan con los minerales por el metal. Existen algunos ejemplos con otros minerales, por ejemplo, Viipsi y sus colaboradores (2013) en su investigación con fluorapatita mostraron que la presencia de ácido etilendiaminotetraacético en la solución afectaba la adsorción de Cu (II) y Zn (II). La retención de un metal podría depender entonces de la fracción del metal libre en el sistema particular y no de la concentración total de metal en solución. Esto pone en evidencia que la especiación podría influir en la eficiencia de los métodos de tratamiento. Este aspecto ha sido poco explorado y, hasta donde se ha podido relevar en la bibliografía, se trabaja siempre en sistemas modelo de composición controlada

1.2 Hipótesis del trabajo de investigación

El trabajo de investigación de esta tesis doctoral se basó en las siguientes hipótesis:

- 1) El conocimiento de las interacciones metal – ligando presentes en un efluente brinda información de la disponibilidad de los metales para ser removidos.
- 2) La adsorción es una técnica que se puede utilizar en la remoción de metales de efluentes de galvanoplastia.
- 3) Las diatomitas son un adsorbente adecuado para el tratamiento de los efluentes que contienen metales.
- 4) La retención de cationes metálicos por parte de las diatomitas aumenta cuando se modifica la superficie con compuestos inorgánicos u orgánicos.
- 5) Los baños de segundo enjuague en un proceso de cincado contienen sustancias que pueden formar complejos con los iones metálicos presentes afectando su retención en el proceso de adsorción.

1.3 Objetivos generales

- Determinar la cantidad de metal/es y de ligandos o familias de ligandos presentes en los baños de segundo enjuague de una industria de cincado (cianuro exento) y estudiar la interacción entre ellos, pues ésta puede desempeñar un papel importante en la disponibilidad del metal y/o el éxito del tratamiento a aplicar.
- Caracterizar diatomitas y estudiar su capacidad de retención de cinc (II) en sistemas de composición controlada.
- Modificar las diatomitas por adsorción de ligandos orgánicos y estudiar la retención de cinc (II) en sistemas de composición controlada utilizando dichas diatomitas modificadas.
- Estudiar la retención de cinc (II) en presencia de ligandos en solución y/o adsorbidos en las diatomitas, en sistemas de composición controlada.
- Aplicar los conocimientos alcanzados a partir del estudio de sistemas de composición controlada, a la remoción de metales presentes en un sistema industrial como los baños de enjuague caracterizados previamente.

1.4 Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar los BSE de una industria galvanoplástica, en particular de cincado, que luego se convertirán en los efluentes de la industria en cuanto a contenido total de metales y ligandos.
- ✓ Caracterizar diatomitas comerciales mediante microscopia de difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva, potencial zeta, espectroscopia infrarroja y análisis térmico diferencial.
- ✓ Evaluar la capacidad de las mismas de retener cinc (II) y caracterizar el producto final de la adsorción con las mismas técnicas que se aplicaron en las diatomitas comerciales.
- ✓ Obtener diatomitas modificadas con ligandos seleccionados y caracterizarlas.
- ✓ Evaluar la capacidad de las diatomitas modificadas como adsorbentes de cinc (II) en sistemas de composición controlada.

- ✓ Estudiar como varía la retención de cinc (II) en presencia de ligandos seleccionados en solución en sistemas de composición controlada.
- ✓ Aplicar los conocimientos alcanzados a partir del estudio de sistemas de composición controlada, a la remoción de los metales presentes en los BSE caracterizados previamente.
- ✓ Generar conocimiento en torno al potencial uso de diatomitas crudas o modificadas en el tratamiento de efluentes de industrias galvanoplásticas.

1.5 Metodología de trabajo

De forma resumida, la metodología de estudio consistió, en primer lugar, en caracterizar los BSE de una industria de cincado. Se trabajó con muestras obtenidas a lo largo de una jornada laboral de ocho horas. Se determinó en cada una el pH de cada muestra y se realizó un pre-tratamiento para acondicionar las mismas. Luego, se fraccionó la muestra en dos partes: una de ellas se fotooxidó y se utilizó para determinar la concentración total de metales presentes (cinc, cobre, cadmio, plomo, etc.). Estos estudios se realizaron aplicando voltametría de barrido anódico de onda cuadrada (SWASV por sus siglas en inglés) con el método de agregado patrón. Una vez que se caracterizaron las muestras en cuanto al contenido de metales, en la otra fracción se determinó la capacidad complejante de los BSE con respecto a cinc (II). Se utilizó la misma técnica electroanalítica que antes, SWASV, pero en este caso se realizó una titulación usando cinc (II) como titulante. En base a los resultados obtenidos primero se estudiaron sistemas de composición controlada y luego se pasó a los BSE. Las bases teóricas de los métodos electroanalíticos utilizados que permiten interpretar los datos generados se describen en el Capítulo 2 junto con los resultados obtenidos.

El siguiente paso consistió en caracterizar las diatomitas para conocer su estructura, sus sitios activos y los posibles sitios de interacción con el ión metálico o con los ligandos. La caracterización se realizó aplicando diversas técnicas: difracción de rayos X (DRX); medidas de potencial zeta (PZ); análisis térmicos diferenciales y termogravimetría (ATD/Tg); espectroscopia infrarroja (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Las bases teóricas y los fundamentos de las técnicas que se utilizaron se describen brevemente en el Capítulo 3.

Una vez caracterizadas las diatomitas, se procedió a su evaluación como adsorbentes de cinc (II). Para ello se realizaron experimentos en *batch* y se utilizaron modelos matemáticos (Langmuir, Freundlich y Sips) para ajustar los datos experimentales con el fin de determinar homogeneidad/heterogeneidad en los sitios de adsorción, constantes de afinidad y capacidad máxima de remoción para describir el desempeño de las diatomitas caracterizadas. Todos estos resultados se encuentran en el capítulo 3. Además, con los resultados obtenidos se determinó la capacidad complejante del sólido, extendiendo lo aprendido de capacidad complejante del capítulo 2. Las bases de la extensión de la capacidad complejante en solución a los sólidos se comentan en este capítulo y se muestran los resultados obtenidos.

El producto final de la adsorción del catión metálico en las diatomitas, es decir el sólido recuperado tras la adsorción de cinc (II), también se caracterizó empleando las mismas técnicas utilizadas previamente para el material de partida para evidenciar cambios estructurales promovidos en el adsorbente por la interacción con el catión metálico, lo cual posibilitó comprender cómo ocurre la retención.

La siguiente etapa del trabajo consistió en la obtención de diatomitas modificadas con ligandos seleccionados mediante un método sencillo. Se utilizaron dos ligandos en tres concentraciones diferentes por lo que se obtuvieron 6 diatomitas modificadas. Se caracterizaron empleando diferentes técnicas que permitieron evidenciar los cambios ocurridos en sus superficies reactivas: difracción de rayos X para la mineralogía; medidas de potencial zeta para evidenciar cambios en la carga eléctrica de la superficie externa y de borde; también se aplicó SEM-EDS para determinar la morfología y composición; y FTIR para identificar los grupos funcionales presentes. Además, se estudió la retención de cinc (II) para los 6 adsorbentes obtenidos. Se trabajó en las mismas condiciones que para las diatomitas naturales, se obtuvieron las isothermas de adsorción y se emplearon los mismos modelos para determinar la homogeneidad/heterogeneidad de los sitios de adsorción, constantes de afinidad y adsorción máxima. De esta forma se pudo comparar el desempeño de los distintos adsorbentes con el objetivo de determinar si las modificaciones mejoraban la retención de cinc (II) por parte de las diatomitas y qué adsorbente presentaba los mejores resultados para la retención de cinc (II).

A continuación, en el capítulo 5, se exploró si la presencia de ligandos, ya sea en solución o retenidos en las diatomitas, afectaba la retención del metal. Para ello, se hicieron estudios en *batch* con sistemas de composición controlada. Se midió la

concentración del metal antes y después de estar en contacto con el adsorbente elegido. La cuantificación se realizó utilizando el mismo método electroquímico empleado anteriormente (SWASV). Las muestras correspondientes a las experiencias que contenían ligandos en solución fueron fotooxidadas previamente.

En la última etapa del trabajo, utilizando lo aprendido anteriormente, se procedió a evaluar la retención de cinc (II) en los BSE con las diatomitas naturales y modificadas. Se trabajó en las mismas condiciones que con los sistemas de composición controlada. El contenido de plomo (II) y cinc (II) en los BSE antes y después de estar en contacto con los adsorbentes fue determinado por ICP-Masa en este caso, mediante la contratación del servicio a la empresa ProAnálisis S. A.

Cada capítulo finaliza con conclusiones parciales que luego aportan a las conclusiones finales de la tesis que se encuentran en el capítulo final.

Capítulo 2

Caracterización de los baños de segundo enjuague de una industria de galvanoplastia

2.1. Introducción

2.1.1 Industrias galvanoplásticas: baños de segundo enjuague

La metalurgia es una actividad que evolucionó desde un contexto artesanal y decorativo a la fabricación de maquinarias y herramientas para la construcción de estructuras a partir de la revolución industrial. A finales del siglo XX se comenzó a estudiar el importante rol de los defectos cristalinos en las propiedades macroscópicas de los metales. El conocimiento de las distintas propiedades de los metales dependientes de su micro estructura y la caracterización de sus aleaciones permitió desarrollar nuevos métodos de fabricación (procesos y tratamientos) para obtener la micro estructura requerida. Esto conllevó al desarrollo de nuevos procesos de fabricación, nuevos tratamientos térmicos y termomecánicos, nuevas aleaciones y nuevas técnicas para prevenir fallas y extender la vida útil de instalaciones industriales. De esta forma la metalurgia se convirtió en uno de los pilares fundamentales del desarrollo tecnológico mundial. Pero el desarrollo continuo de esta actividad generó un gran aumento en la contaminación ambiental por metales. Las industrias relacionadas con el uso de los

mismos (por ejemplo: cobre, zinc, plomo, cadmio, cromo, níquel, mercurio, cobalto, plata y oro), operaron muchos años sin tener un control de sus emisiones y sin conocimiento alguno de los problemas que sus vertidos podrían generar en el ambiente.

La generación de efluentes que contienen metales conlleva el desafío de su tratamiento, ya que los metales una vez que se liberan al ambiente lo perturban y ponen en riesgo la salud de diversos ecosistemas (Gogoi, 2016; Babu, 2009). En los últimos años se ha intensificado la preocupación sobre los problemas de contaminación ambiental que genera el desarrollo de las actividades industriales, en particular, el de las industrias relacionadas con el uso de metales. En este sentido las industrias del acabado de metales constituyen un sector altamente sensible. A nivel mundial la técnica de electrodeposición es ampliamente utilizada para proteger las piezas metálicas de la corrosión, pero también puede ser responsable de importantes emisiones de metales al ambiente. Debido a regulaciones cada vez mayores, se deben usar metodologías de tratamiento más estrictas y generalmente más costosas para lograr menores emisiones de metales al ambiente; por lo tanto, las industrias de acabado de metales se enfrentan al problema de los crecientes costos de fabricación. En Argentina se han producido transformaciones tecnológicas para adaptarse a los estándares internacionales de calidad y tipos de producción aceptados, requiriéndose ampliar la posibilidad de tratamientos económicamente rentables y que aseguren la calidad de los efluentes. Esto ha forzado a muchas industrias a buscar tecnologías más "verdes" y minimizar los residuos producidos (Scarazzato, 2017; Babu, 2009; Baral, 2002).

La utilización del cinc para realizar recubrimientos con el objetivo de retardar la corrosión del hierro y el acero, ha sido el método más práctico y utilizado durante muchos años. Horvick en su trabajo "*Zinc in the World of Electroplating*" (2006) cuenta que la historia de la aplicación de esta técnica comenzó en 1840. Sin embargo, las primeras patentes relacionadas con el electrogalvanizado fueron emitidas en Inglaterra en 1852. Posteriormente se emitieron otras patentes para la electrodeposición de cinc en Inglaterra, Alemania, Francia y Estados Unidos. Recién a principios del siglo XX, la industria de galvanoplastia de cinc comenzó a desarrollarse y crecer. Su impulso derivó de la creación e invención de varios procesos de galvanoplastia tales como el proceso de Meaker, el proceso Taiton o el proceso Herman entre otros. En la actualidad se usan diferentes tipos de sistemas de electrodeposición, y aunque los tanques de anodizado y galvanoplastia de cromo se encuentran entre las mayores fuentes de emisiones de cromo en los EE. UU., el uso de cinc en los baños de galvanoplastia también está muy

extendido. En Argentina, el cinc ha sido uno de los principales metales que ha sido extraído y comercializado, en conjunto con sus manufacturas (Inestroza, 2021) y según la Asociación Argentina de Acabado de Metales (SADAM) es el metal de recubrimiento más común ya sea por electrodeposición o galvanizado en caliente.

En la introducción general se indicó que, durante el proceso de cincado, en general, se realizan dos enjuagues de las piezas luego de la electrodeposición. Las aguas de los baños del primer enjuague, luego del proceso de electrodeposición, tienen una alta concentración del ión metálico por lo que la reutilización de las mismas es económicamente ventajosa. Pero las aguas correspondientes a los baños de segundo enjuague del cincado (BSE) no tienen una cantidad de ión metálico que sea económicamente rentable para su recuperación. Sin embargo, son lo suficientemente concentradas como para afectar el medio si se vuelcan a un curso de agua sin un tratamiento adecuado.

Durante el proceso de galvanizado el empleo y monitoreo de aditivos en baños electrolíticos es fundamental para lograr revestimientos adecuados. Entre los aditivos utilizados hay abrillantadores, que proporcionaran al depósito el brillo requerido para proporcionar la calidad específica: los más utilizados en la industria son el o-cloro bencilaldehído (C_7H_5ClO), bencilcetona (C_8H_8O) y glicina ($C_2H_5NO_2$). También, hay aditivos que tienen la función de suavizar la superficie del depósito proporcionando un depósito homogéneo a lo largo de toda la superficie y los más usados son: bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), dodecilsulfato de sodio (SDS), polietilenglicol (PEG) y Triton X-100 (Barriola, 2012; Nayana, 2011). La presencia de estos aditivos que son potenciales ligandos de los metales presentes puede afectar la eficiencia de los procesos de recuperación y/o tratamiento de aguas residuales, porque las interacciones metal-ligando que se establecen entre un dado metal y las sustancias orgánicas presentes en cualquier ambiente acuático condicionan su movilidad, destino y biodisponibilidad (Baken, 2011; van Veen, 2002).

Los métodos de tratamiento convencionales se basan en la precipitación alcalina, pero estos procesos generan grandes cantidades de lodos de recubrimiento peligrosos que requieren sitios de vertido. Los biotratamientos mediados por microorganismos son simples y generalmente compatibles con el desarrollo de tecnologías de bajo costo sin causar daño ambiental. Kumar y sus colaboradores (2012) informaron que la biosorción de metales disminuye cuando se trabaja con muestras de aguas residuales en comparación con muestras sintéticas, y que la diferencia radica en que las aguas

residuales industriales generalmente contienen cantidades considerables de diferentes ligandos que influyen en los procesos de biosorción. Efectivamente en presencia de ligandos, los metales son capaces de formar complejos metálicos de fuerza variable, manteniendo los metales en solución y afectando la disponibilidad cuando se van a aplicar los tratamientos. Sin embargo, Aristilde y sus colaboradores (2012) afirman que los ligandos débiles pueden mejorar la biodisponibilidad de metales traza a fitoplancton en presencia de fuertes agentes quelantes. En vista de la aparente falta de especificidad del mecanismo subyacente, se espera que este efecto sea bastante general y ocurra con varios metales esenciales y muchos microorganismos en presencia de muchos tipos de ligandos. Estos estudios indican que la presencia de ligandos, ya sean fuertes o débiles, puede desempeñar un papel clave en la disponibilidad de los metales en aguas naturales (Bullen, 2020; Gogoi, 2016). Por lo tanto, conocer la especiación del metal en un efluente se torna en una información de importancia, pensando en el método de tratamiento a efectuar.

2.1.2 Capacidad Complejante (CC)

La especiación de los metales en medio acuoso, es decir las diferentes formas fisicoquímicas de un elemento y su respectiva concentración, está determinada por diversos factores, tales como su estado de oxidación, la presencia de agentes complejantes, la formación de pares iónicos, la adsorción y desorción a material particulado, el pH, etc. Por lo tanto, la determinación de la especiación de metales ofrece una herramienta y es un factor a tener en cuenta en la evaluación de tecnologías de tratamiento de efluentes desde la perspectiva del comportamiento químico, físico y biológico de los mismos, ya que, como se expuso en el Capítulo 1, la forma química del metal puede condicionar el tipo de tecnología y la eficiencia del tratamiento a aplicar (Meyer, 2002).

La capacidad complejante (CC) definida por Davey (1973), Shuman y Woodward (1973) es un parámetro de gran importancia ambiental pues permite caracterizar la interacción metal-ligando. Determinar la CC con respecto a un metal permite describir el sistema en estudio en términos de la concentración de ligandos (Lt) y de la magnitud de la interacción metal-ligando (constante condicional de formación del complejo, K') (Scarponi, 1996). Para determinar la CC de una muestra acuosa con respecto a un metal se puede realizar una curva de titulación. La misma consiste en realizar agregados crecientes de una solución estándar del ión metálico a la muestra.

Cuando se añade la solución estándar del metal, debido a los equilibrios que se establecen entre éste y el/los ligando/s, una fracción queda no disponible (complejada) y otra fracción queda lábil (libre). Scarpori planteó que para un sistema compuesto por un **1 metal (M) – 1 ligando (L)** o un grupo de ligandos, que junto con la reacción de formación del complejo pueden ocurrir otras reacciones secundarias con las especies presentes: reacciones ácido-base del ligando, interacción del ligando con otros cationes metálicos (N_j) o reacciones de complejación entre el metal y otros ligandos inorgánicos (X_i) (Figura 2.1). Se propone que el complejo (ML) no participa en interacciones paralelas.

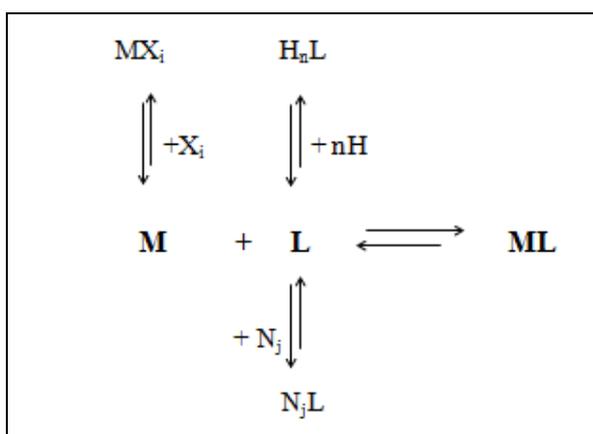


Figura 2.1 Equilibrios en solución acuosa de un sistema 1 metal-1ligando. Por simplicidad se omiten las cargas de las especies.

Considerando que se trabaja en soluciones diluidas, la constante de equilibrio de complejación tiene la siguiente expresión:

$$K = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \quad \text{(Ecuación 2.1)}$$

donde $[M]$ y $[L]$ son las concentraciones de metal y ligando respectivamente en el equilibrio.

La concentración de metal electroactivo, $[M']$, se define como la concentración de metal lábil (libre), que incluye especies hidratadas del metal y sus complejos con ligandos inorgánicos u orgánicos (MX_i):

$$[M'] = [M] + \sum [MX_i] \quad \text{(Ecuación 2.2)}$$

El balance de masa del metal queda entonces de la siguiente forma:

$$[M]_t = [M'] + [ML] \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

La concentración de ligando $[L']$, es la concentración de todas las formas del ligando no complejoado con el metal:

$$[L'] = [L] + \sum H_n L + \sum N_j L \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

Por lo tanto, el balance de masa del ligando es:

$$[L]_t = [L'] + [ML] \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

La constante que describe este sistema se denomina constante de complejación condicional, K' , ya que se define en base a las concentraciones condicionales, que dependen de las propiedades del sistema:

$$K' = \frac{[ML]}{[M'] \cdot [L']} \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

Cuando se realiza una titulación se conoce la concentración total del metal, que está dada por la suma del metal inicial y los agregados crecientes que se realizan. Por lo tanto, el balance de masa puede expresarse también en función de la fracción lábil del metal y de la concentración de complejo:

$$[M]_t = [M]_{inicial} + [M]_{agregada} = [M'] + [ML] \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

Cuando se despeja $[L']$ de la ecuación 2.5 y se lo reemplaza en la ecuación de la constante condicional (ecuación 2.6), reordenando se obtiene la siguiente expresión de $[ML]$:

$$[ML] = \frac{[L]_t \cdot K' \cdot [M']}{1 + [M'] \cdot K'} \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

Al reemplazar esta expresión de ML en el balance de masa del metal (Ecuación 2.7) se obtiene una expresión analítica de la **curva de titulación de 1 metal-1ligando**:

$$[M]_t = [M'] + \frac{[L]_t \cdot K' \cdot [M']}{1 + [M'] \cdot K'} \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

Como se conoce la concentración de metal total, determinando $[M']$ por métodos electroquímicos según se explicará en el siguiente apartado (apartado 2.1.3) pueden obtenerse K' y $[L]_t$, obteniéndose la capacidad complejante del sistema.

Los límites prácticos dentro de los cuales es posible aplicar este método para obtener los parámetros de complejación se conocen como *ventana analítica* y comprenden valores del producto, entre la constante condicional y la concentración de ligando total ($K' \cdot [L]_t$). Este producto debe valer entre 10^{-2} y 10^2 . Si $K' \cdot [L]_t < 10^{-2}$ se considera que no hay interacciones apreciables entre el metal y el ligando. Si $K' \cdot [L]_t > 10^2$ se forman complejos muy fuertes y no se detecta metal hasta que la mayoría de ligando está completamente titulado.

Si el sistema está formado por **1 metal-2 ligandos (L_1 y L_2)** o familias de ligandos¹, el análisis es similar. Los ligandos pueden competir por el metal formando complejos 1:1 (ML_1 y ML_2) con diferentes estabilidades, es decir, diferentes constantes condicionales de formación del complejo:

$$K_1' = \frac{[ML_1]}{[M'] \cdot [L_1']} \quad (\text{Ecuación 2.10})$$

$$K_2' = \frac{[ML_2]}{[M'] \cdot [L_2']} \quad (\text{Ecuación 2.11})$$

donde K_1' y K_2' son las constantes condicionales de estabilidad para cada ligando o familia de ligandos. Los balances de masa para cada especie serían los siguientes:

$$[M]_t = [M'] + [ML_1] + [ML_2] \quad (\text{Ecuación 2.12})$$

$$[L_1]_t = [L_1'] + [ML_1] \quad (\text{Ecuación 2.13})$$

$$[L_2]_t = [L_2'] + [ML_2] \quad (\text{Ecuación 2.14})$$

Nuevamente se despeja $[L_1']$ de la ecuación 2.13 y se la reemplaza en la constante condicional correspondiente (ecuación 2.10). Reacomodando la expresión se obtiene:

$$[ML_1] = \frac{[L_1]_t \cdot K_1' \cdot [M']}{1 + [M'] \cdot K_1'} \quad (\text{Ecuación 2.15})$$

Análogamente con las ecuaciones 2.15 y 2.11, se obtiene la expresión de $[ML_2]$:

¹Se define a una familia de ligandos como un grupo de compuestos que presentan similares sitios de unión y fuerzas de interacción.

$$[ML_2] = \frac{[L_2]_t \cdot K_2' \cdot [M']}{1 + [M'] \cdot K_2'} \quad (\text{Ecuación 2.16})$$

Al reemplazar las expresiones de $[ML_1]$ y de $[ML_2]$ en el balance de masa del metal (Ecuación 2.12), podemos obtener la ecuación teórica de la **curva de titulación para 1 metal-2 ligandos**:

$$[M]_t = [M'] + \frac{[L_1]_t \cdot K_1' \cdot [M']}{1 + [M'] \cdot K_1'} + \frac{[L_2]_t \cdot K_2' \cdot [M']}{1 + [M'] \cdot K_2'} \quad (\text{Ecuación 2.17})$$

Nuevamente conociendo $[M]_t$ y $[M']$ es posible determinar K_1' , K_2' , $[L_1]_t$ y $[L_2]_t$ obteniendo la capacidad complejante del sistema.

2.1.3 Voltimetría de barrido anódico (ASV)

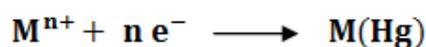
Para llevar a cabo estudios de especiación desde una perspectiva experimental, las técnicas electroquímicas resultan muy adecuadas. Los métodos que en particular utilizan la preconcentración del metal (frecuentemente mencionados en la literatura como técnicas de stripping, por su nombre en inglés *anodic stripping voltametry*, ASV) permiten hacer determinaciones analíticas sin requerir extracciones previas, ya que las mismas se llevan a cabo in situ, directamente sobre el electrodo. Esta condición permite alcanzar bajos límites de detección (usualmente acordes a los niveles que se requieren detectar en este tipo de sistema). En este sentido, la ASV es una herramienta valiosa para el estudio de analitos en matrices ambientales (Brainina, 1993), siendo especialmente apropiada pues con ella es posible determinar su concentración y además su especiación.

Los primeros estudios de especiación de metales aplicando ASV y otras técnicas relacionadas fueron realizados sobre muestras de agua de mar (Donat, 1990; Wu y Luther, 1995; Saito y Moffett, 2001), matriz particularmente adecuada para las técnicas electroquímicas dado que naturalmente son buenas conductoras de la corriente eléctrica debido a que presentan una alta fuerza iónica. También se han descrito algunas aplicaciones de dichas técnicas en sistemas de agua dulce (Gardner, 2000), medios de cultivo celular (Gonzalez-Gil, 2003; Ceretti, 2006) y efluentes galvanoplásticos (Vidu, 2020).

Una de las ventajas más atractivas de esta técnica es que no es invasiva, por lo tanto, permite determinar las especies químicamente lábiles sin perturbar la muestra si el tiempo de análisis es pequeño (del orden de minutos). El uso de un electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE) como electrodo de trabajo ha sido ampliamente utilizado para determinar la especiación de cationes metálicos (Granado-Castro, 2018; Companys, 2017).

La determinación del metal lábil se realiza en dos etapas:

1) Preconcentración: en la primera etapa de la medición se preconcentra el ión metálico sobre la gota de mercurio. Para ello se aplica un potencial suficientemente negativo como para que el catión del metal lábil (M^{n+}) se reduzca y se deposite en el electrodo formando una amalgama con el mercurio.



La concentración del analito (el metal, en este caso) en la amalgama de la gota de mercurio (C_{Hg}) está dada por la ley de Faraday

$$C_{Hg} = \frac{i_L \cdot t_D}{n \cdot F \cdot V_{Hg}} \quad (\text{Ecuación 2.18})$$

donde t_D es el tiempo de preconcentración, n es el número de electrones (e^{-}), F la constante de Faraday y V_{Hg} es el volumen de la gota de mercurio. La corriente límite, i_L , se relaciona con el flujo del analito a la superficie del electrodo (Wang, 2006). Si se trabaja sin convección ni agitación en esta etapa, el metal difunde a la superficie del electrodo y la corriente límite es proporcional a la concentración ($i_L = k \cdot C$), donde C es la concentración del analito en solución

2) Medición: se realiza un barrido de potencial en sentido positivo en este caso, produciendo la oxidación del metal que está amalgamado.



La expresión que relaciona la corriente de pico, en el caso de un HMDE, es:

$$i_p = 2,72 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_{Hg} \quad (\text{Ecuación 2.19})$$

donde A es el área del electrodo, D es el coeficiente de difusión y v es la velocidad de barrido. Por lo tanto, considerando conjuntamente las ecuaciones 2.18 y 2.19, i_p es proporcional a la concentración de analito en solución.

Esta técnica permite tener alta selectividad pues el potencial aplicado en la etapa de preconcentración permite seleccionar qué especie se preconcentra. Además, se pueden identificar diferentes cationes metálicos si sus potenciales de oxidación son significativamente distintos, porque los picos de corriente están separados (ver figura 2.2). El tiempo de preconcentración también es importante, pues cuanto mayor sea este tiempo, mayor es la cantidad de metal que se reduce y preconcentra y al momento de hacer la oxidación más intensa será la señal obtenida.

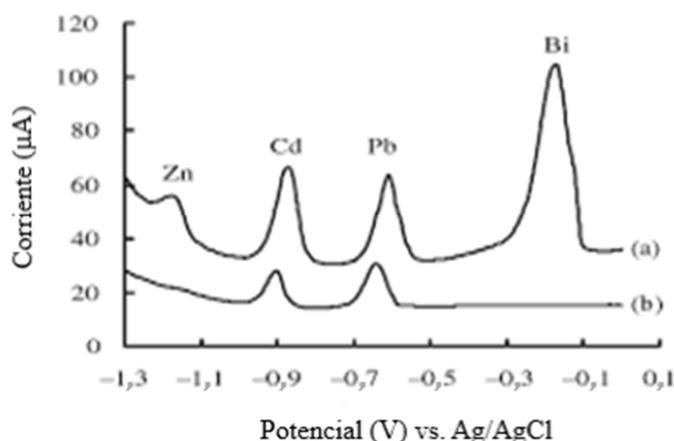


Figura 2.2 Corrientes vs. Potencial para una solución que contiene Zn, Cd, Pb, Bi a dos tiempos diferentes de preconcentración. La curva a) corresponde a un tiempo mayor que el de la curva b) (Adaptado de Namieśnik, 2010).

De esta forma es posible determinar la cantidad de metal lábil presente en solución. En ausencia de ligandos, la técnica permite determinar la concentración total del metal.

2.2. Objetivos

2.2.1 General de este capítulo

Determinar la cantidad de metal/es y de ligandos o familias de ligandos presentes en los baños de segundo enjuague de una industria de cincado cianuro exento y estudiar la interacción entre ellos.

2.2.2 Específicos

- Caracterizar los BSE durante una jornada laboral de 8 horas en cuanto al contenido de metal total presente y pH.

- Utilizar sistemas modelos (un metal - un ligando y un metal - dos ligandos) y desarrollar un análisis no lineal para discriminar entre familias de ligandos.
- Determinar la presencia de ligandos o de familias de ligandos y la fuerza de los mismos, haciendo un estudio de CC utilizando el análisis no lineal, en las muestras de los BSE durante una jornada laboral.

2.3. Materiales

2.3.1 Reactivos

Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico. Para la preparación de todas las soluciones se empleó agua MilliQ (18,2 MΩ.cm, Millipore).

Las soluciones estándar de metales: Zn (II), Cd (II) y Pb (II) se prepararon a partir del patrón certificado de 1000 ppm (Merck Certipur) correspondiente. El electrolito soporte utilizado fue NaNO₃ (Aldrich, 99,99 %). El buffer HEPES se preparó a partir del sólido de Aldrich (N- [2-hidroxiethyl] piperazina-N '[ácido 2-etanosulfónico], pKa = 7,5). Chelex 100 (forma sódica, malla 100-200, grado biotecnológico, capacidad húmeda 40 meq/ml) se obtuvo de Bio-Rad Laboratories, Inc. Además, se usó HIDA (ácido N- (2-hidroxiethyl) iminodiacético, Sigma) y NTA (ácido nitrilotriacético, Sigma) como ligandos modelo. Los ajustes de pH se realizaron con HNO₃ concentrado (Merck, ultrapure) y NaOH (Anedra).

2.3.2 Instrumental

Las mediciones electroquímicas fueron realizadas con un potenciostato Autolab PGStat10 (EcoChemie, software GPES versión 4.9) y un stand polarográfico Metrohm 663 VA (electrodo en modo gota colgante de mercurio). Todos los potenciales se midieron contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M KCl) y un contra electrodo de carbono. Se burbujeó N₂ para desoxigenar la solución.

Las mediciones de pH se realizaron empleando un pHmetro Metrohm (827 pH Lab).

2.3.3 Materiales

Todo el material utilizado se lavó previamente en forma escalonada con KMnO₄ (0,5M), H₂O₂ (1M en medio ácido) y HNO₃ (1M); y luego fue enjuagado con agua

MilliQ. De esta forma se elimina la materia orgánica y/o los metales que pudieran estar contaminando el material.

2.3.4 Toma y acondicionamiento de las muestras

Las muestras que se analizaron en esta tesis corresponden a los BSE de una industria de cincado, que realiza la electrodeposición sin el uso de cianuro. Las mismas se recolectaron en envases plásticos de 500 mL lavados según el protocolo anterior. La recolección se realizó durante una jornada laboral en intervalos de una hora; dando un total de 8 muestras ($T_1, T_2, T_3, \dots, T_8$); entonces T_1 corresponde a la primera muestra tomada al inicio de la jornada laboral. El acondicionamiento que se le realizó a cada una de las muestras se puede observar en el esquema de la figura 2.3. La filtración se llevó a cabo para evitar la presencia de sólidos suspendidos, luego se dividió en las fracciones “A” y “B”. Las fracciones “A” se usaron para la determinación del contenido de metal total, para ello se las acondicionó para su almacenamiento llevando a un pH de 1 añadiendo HNO_3 concentrado. Las fracciones “B” se guardaron sin ningún tratamiento para determinar luego la CC de las mismas. Todas las fracciones de las muestras se guardaron a $-4\text{ }^\circ\text{C}$ hasta el momento de ser utilizadas.

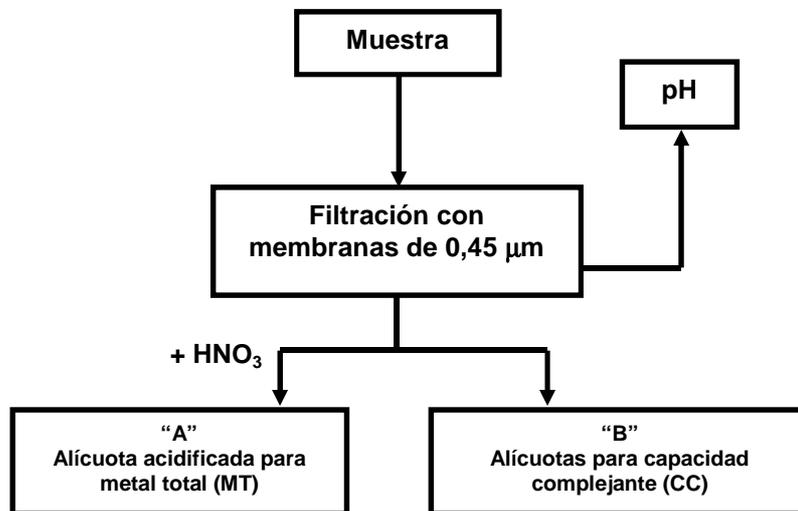


Figura 2.3 Esquema del tratamiento aplicado cada una de las muestras de los BSE.

2.4 Métodos

2.4.1 pH

Se determinó el pH de las 8 muestras con un pHmetro Metrohm, que se calibró con patrones de pH 7 y 9 en coherencia con el pH de las muestras utilizadas. Las fracciones utilizadas para la medición de pH se descartaron, no se utilizaron en las demás cuantificaciones.

2.4.2 Fotodegradación de la materia orgánica

Como se comentó anteriormente, la disponibilidad de los metales en solución está determinada por la interacción que existe entre los mismos y los ligandos presentes en dicha solución. Para realizar la cuantificación de los metales, es necesario entonces primero realizar un fototratamiento de las muestras para oxidar y eliminar la materia orgánica disuelta que puede estar complejando los metales presentes en los BSE.

Para llevar a cabo esta etapa se empleó un fotorreactor construido en el laboratorio, que utiliza una lámpara de mercurio de alumbrado público como fuente de luz UV (Ceretti, 2007). El tiempo de fotodegradación fue puesto a punto.

Las fracciones “A” se colocaron en botellas de teflón y fueron irradiadas durante 20-24 h para eliminar todos los compuestos orgánicos presentes en las mismas. Se evaluó el peso de las soluciones antes y después de la fotooxidación para compensar las pérdidas de agua por evaporación.

2.4.3 Cuantificación de metal total

La determinación de metal total se realizó inmediatamente después de la fotooxidación y se usó el método de agregado patrón empleando ASV con barrido de onda cuadrada (SWASV) con HDME. Este método (descrito en el apartado 2.1.3) consiste en colocar en la celda una porción de la muestra y realizar una electrodeposición sobre la gota a un dado potencial durante cierto tiempo. Luego, se realiza un barrido en sentido anódico para generar la oxidación de/l metal/es presente/s, obteniendo una señal (un pico) al potencial característico de cada metal (E_p). También, se registra la intensidad de corriente del pico (I_p), ver figura 2.4 (a). En la figura 2.4 (b) se muestran las curvas típicas de corriente versus potencial para los sucesivos agregados del metal, en este caso Cd (II). La intensidad de la señal, I_p , obtenida es proporcional a

la cantidad de metal presente. Una vez que se determina qué metales están presentes en la muestra se realizan agregados crecientes de los mismos y se miden las nuevas señales. Se grafica I_p versus la cantidad de metal añadida, y se traza la recta que mejor ajusta a los valores experimentales, ver figura 2.4 (c). Para conocer la concentración del metal cuando se utiliza el método del agregado patrón, en la curva de calibrado se extrapola la recta al punto sobre el eje x. El módulo de la intersección negativa sobre el eje x corresponde a la concentración del metal en la muestra.

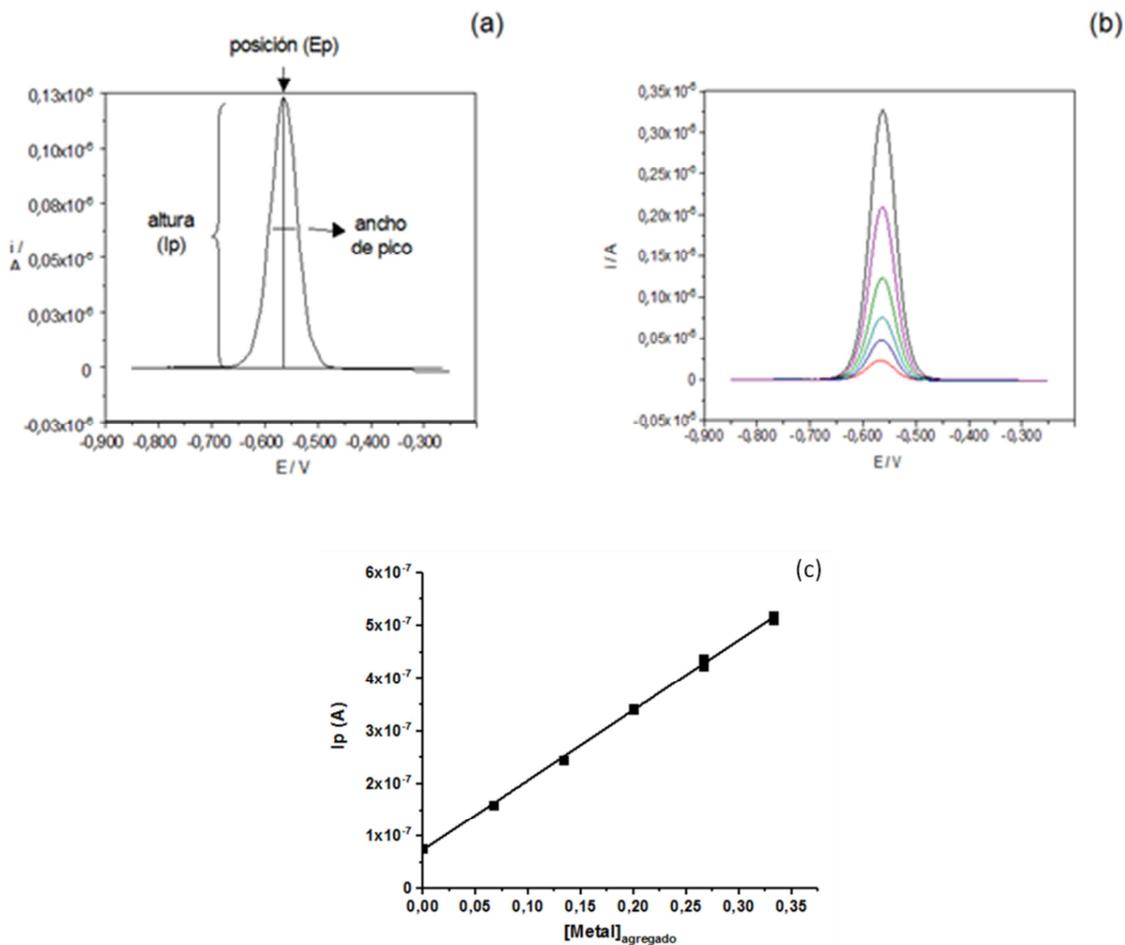


Figura 2.4 (a) Curva de intensidad de corriente vs. potencial para un metal (b) curva corriente vs. potencial para sucesivos agregados de dicho metal, (c) curva de agregado patrón obtenida para muestra correspondiente.

El volumen de muestra empleado se ajustó de acuerdo al rango de medición de la técnica, para cada tiempo de uso, pues la concentración de metal/es en la muestra va aumentando con el tiempo de uso del baño. Para la primera muestra, T_1 , se utilizaron directamente 15,00 mL de la misma. Para las demás muestras se colocaron 15,00 mL de HNO_3 $1,0 \cdot 10^{-2}$ M en la celda y se agregaron volúmenes menores de muestra. La

cantidad de muestra de cada tiempo de uso del baño que se agregó se indica en la Tabla 2.1.

Muestra	Volumen de muestra agregado (μl)
T ₂	200
T ₃	100
T ₄	25
T ₅	25
T ₆	10
T ₇	10
T ₈	10

Tabla 2.1 Volúmenes de muestra utilizados en la celda conteniendo 15,00 mL de HNO₃ 0,01 M para la cuantificación de metal total.

Las condiciones instrumentales para la determinación de metal total fueron las siguientes: potencial de preconcentración -1,2 V; barrido potencial: desde -1,2 V hasta -0,15V; escalón potencial (step potential): 0,0051 V, amplitud del pulso: 0,01995 V; el tiempo de deposición fue de 60 s para Zn y 120 s para Pb. Antes de cada agregado se burbujeaba N₂ durante 120s para desoxigenar.

2.4.4 Resinas de intercambio iónico, CHELEX®

Para poder determinar la CC es necesario primero eliminar los iones metálicos presentes en los BSE para liberar los ligandos y que éstos puedan ser cuantificados. Para ello las fracciones “B” de las muestras se trataron con una resina de intercambio iónico, Chelex 100. Dicha resina quelante tiene afinidad por cationes divalentes sobre cationes monovalentes (Chelex® 100 and Chelex 20, 2000). Ha sido ampliamente utilizada para la retención de metales y ha demostrado ser eficaz para varios metales (Ceretti, 2010).

Se utilizó el método en *batch* y la cantidad de resina a emplear se calculó teniendo en cuenta la capacidad de la resina húmeda y la cantidad de metal presente. Se realizó el cálculo para la muestra de mayor tiempo de uso del baño, T₈, y se repitió el mismo procedimiento para los demás tiempos, de modo de tener el mismo pretratamiento. Para las muestras con los tiempos menores se optó por una situación de compromiso entre la cantidad de resina y de metal presente para mantener constante el procedimiento. Este consistió en tomar 60 mL de muestra, complementarlos con

HEPES y KNO_3 (concentración final de 0,05 M de cada compuesto) y agregar aproximadamente 150 mg de Chelex 100. Se dejó durante 4 horas en un agitador orbital (25 °C, 120 rpm). Luego, se filtró a través de una membrana de celulosa de 0,45 μm de diámetro de poro. La eficacia del tratamiento con la resina se verificó mediante la determinación de la concentración total de metal por SWASV (sección 2.4.3) en la muestra T_8 , antes y después del tratamiento con Chelex 100. Los resultados mostraron que más del 99% de cinc (II) y plomo (II) habían quedado retenidos en la resina.

2.4.5 Capacidad Complejante

2.4.5.1 Buffer HEPES

Para determinar la CC es de suma importancia que las soluciones estén amortiguadas en un rango de pH estrecho ya que las interacciones metal-ligando se ven afectadas por el pH. La elección del buffer que se utilizará debe considerar no sólo el rango de pH deseado sino también la ausencia de interacciones entre el metal y los componentes del buffer para evitar perturbar el equilibrio entre el metal y los ligandos presentes en la muestra. Ceretti (2007) demostró que el tampón HEPES es adecuado para estudios de especiación de Cd (II). El HEPES es considerado un buffer de Good (1966) y se ha usado ampliamente en estudios de especiación por su baja CC. Sin embargo, hasta donde se sabe, el comportamiento de Zn (II) con respecto al HEPES no se ha informado. Por lo tanto, siguiendo el procedimiento que se describe en el siguiente apartado se realizó la titulación del buffer HEPES (0,05 M, pH 7,5 en NaNO_3 0,05 M) con la finalidad de evaluar si el HEPES interactúa con el cinc (II) y actúa como ligando. Se exploraron diferentes tiempos de deposición de Zn sobre la gota de mercurio (0, 15, 30, 45, 60, 120 s).

2.4.5.2 SWASV

Como se describió en el apartado 2.1.3 la determinación del metal lábil se realiza en dos etapas: la primera consiste en preconcentrar el Zn (II) sobre la gota de mercurio. En la etapa siguiente se realiza un barrido en sentido positivo produciendo la oxidación del cinc que está amalgamado, en este caso se aplica onda cuadrada. Todas las mediciones de CC se realizaron con las siguientes condiciones: potencial de preconcentración -1,1V; tiempo de equilibramiento 3 s; barrido de potencial desde -1,2

V hasta -0,25 V; escalón de potencial (step potential) de 0,0051 V; amplitud del pulso 0,01995 V; velocidad de barrido 0,05 V/s. El tiempo de deposición varió de 0 a 120 s.

2.4.5.3 La curva de titulación

La CC de una muestra acuosa con respecto a cinc (II) se determina realizando una curva de titulación. La misma consiste en realizar agregados crecientes de una solución estándar del ión metálico a la muestra. Cuando se añade la solución estándar del metal, debido a los equilibrios que se establecen entre éste y el/los ligando/s, una fracción queda no disponible (complejada) y otra fracción queda lábil (libre). Es esta última fracción la que se mide electroquímicamente por SWASV. En este trabajo el cinc (II) lábil se denota Zn' . Después de cada agregado de la solución estándar de Zn^{2+} se burbujeó con N_2 para desoxigenar y se dejó estabilizar con agitación para su equilibramiento químico. El tiempo de equilibrio depende de cada ligando y fue puesto a punto para cada uno de los sistemas evaluados: buffer, sistema modelo o muestras de los BSE.

En la curva de titulación se representa en el eje de las ordenadas la corriente de pico (I_p) obtenida luego de cada agregado y en el eje de las abscisas la concentración total del metal, en este caso cinc (II) ($[Zn]_{total}$). La $[Zn]_{total}$ se obtiene de la suma de la concentración de cinc que hay inicialmente en la muestra $[Zn]_i$ más la concentración agregada en la titulación, $[Zn]_{ag}$. Cuando la muestra contiene ligandos se observa una curvatura en la parte inicial de la curva de titulación, ver figura 2.5. Esto se debe a que la respuesta electroquímica del metal se encuentra disminuida por la presencia en exceso de ligando o de familias de ligandos. Cuando se ha agregado metal como para saturar los ligandos presentes en la solución, la respuesta ante el agregado de cinc (II) se torna lineal. La regresión lineal de esta porción de la curva permite obtener una pendiente similar a la que se esperarías obtener en dicha muestra en ausencia de ligandos. Cuando se alcanza esta situación se da por finalizada la titulación.

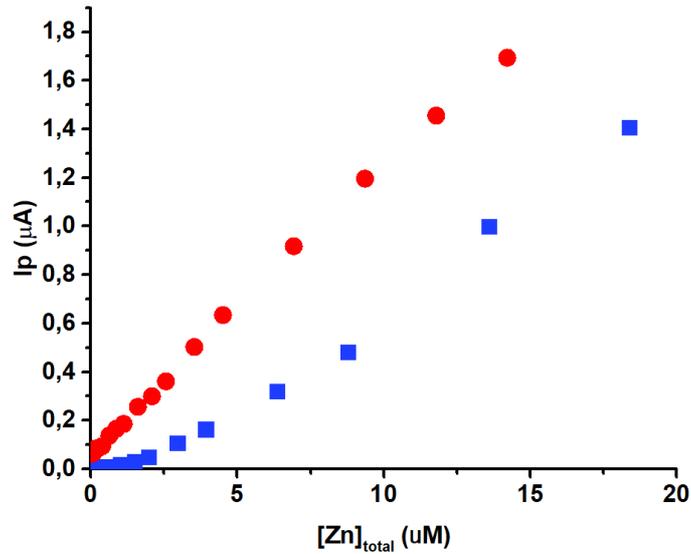


Figura 2.5 Curva de titulación para un sistema en ausencia de ligando (●) y en presencia de ligando (■).

La concentración de Zn' luego de cada agregado se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$[Zn'] = \frac{I_p}{S} \quad \text{(Ecuación 2.20)}$$

Donde I_p es la corriente producida en la oxidación de la fracción de Zn' previamente reducido en la superficie del electrodo y S es la pendiente de la porción lineal de la curva de titulación. Luego, empleando la ecuación 2.20 se calcula $[Zn']$ y es posible representar la curva de titulación del sistema (ver figura 2.6), graficando $[Zn']$ en función de $[Zn]_t$.

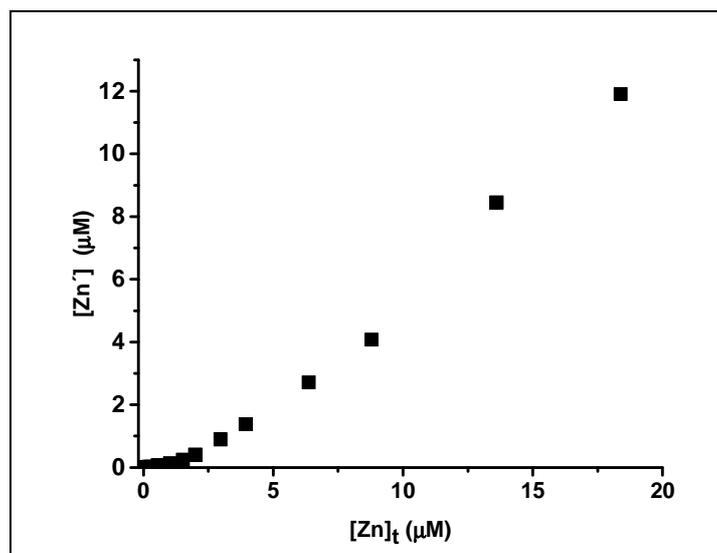


Figura 2.6 Curva de titulación obtenida al graficar $[Zn']$ vs $[Zn]_t$.

2.4.5.4 Tratamiento de datos: Linealización de Ruzic y Linealización de Scatchard

Para obtener los parámetros de complejación $[L]_t$ y K' a partir de las curvas de titulación varios autores (Scarponi, 1996 y referencias que allí se citan) propusieron realizar una extrapolación de la parte lineal de la curva de titulación para calcular $[L]_t$ y usar la zona curva correspondiente al agregado de cantidades pequeñas de metal para evaluar la constante de estabilidad K' . Pero esta forma de determinar los parámetros implica muchas aproximaciones y esto puede traer consigo una elevada incertidumbre en los parámetros calculados (Ruzic, 1982; Scarponi, 1996). Es por ello que se han propuesto algunas linealizaciones, siendo las más comunes las propuestas por Scatchard (1949) y Ruzic (1982).

La linealización de Scatchard para un complejo 1: 1 entre **1 ligando y 1 metal**, plantea la siguiente expresión, que se obtiene al reordenar la ecuación 2.9 (apartado 2.1.2):

$$\frac{[ML]}{[M']} = -K'[ML] + K'[L]_t \quad (\text{Ecuación 2.21})$$

donde $[ML]$ se obtiene por diferencia entre la $[M]_t$ y el metal lábil ($[M']$). Para obtener los parámetros de CC se grafica el cociente $[ML]/[M']$ en función de $[ML]$. De la pendiente de la recta resultante se obtiene la constante condicional de formación, y la concentración de ligando total a partir de la ordenada al origen. Si el sistema no se comporta como un sistema con 1 ligando – 1 metal se observa una curvatura en el gráfico (Scatchard, 1949).

El método de linealización de Ruzic para la obtención de los parámetros K' y $[L]_t$ plantea reacomodar la ecuación teórica de la curva de titulación (Ecuación 2.9) de la siguiente forma:

$$\frac{[M']}{[M]_t - [M']} = \frac{[M']}{[ML]} = \frac{[M']}{[L]_t} + \frac{1}{K' \cdot [L]_t} \quad (\text{Ecuación 2.22})$$

A partir de los datos de la titulación y conociendo la concentración total del cinc presente es posible graficar $[M']/[ML]$ en función de $[M']$. Cuando el sistema está compuesto por 1 ligando- 1 metal se obtiene una recta.

Cuando el sistema está compuesto por **1 metal – 2 ligandos** o grupos de ligandos y las constantes condicionales de cada familia están separadas en al menos dos órdenes de magnitud, es posible diferenciar dos partes en la curva de titulación: el

comienzo de la misma donde predomina el ligando más fuerte, y el tramo final que es dependiente del ligando de menor constante condicional de formación (más débil). Si las constantes son similares (diferencia menor a dos órdenes de magnitud), según Scatchard, no se podrá usar esta linealización. La presencia de más de un ligando se observa mediante una curvatura en las representaciones de Ruzic y Scatchard, (se evidencian al menos dos porciones lineales, ver figura 2.7). Para obtener los parámetros K' y $[L]_t$ de cada familia de ligandos, el método de Scatchard permite hacer una extrapolación de las rectas obtenidas tratando cada una por separado.

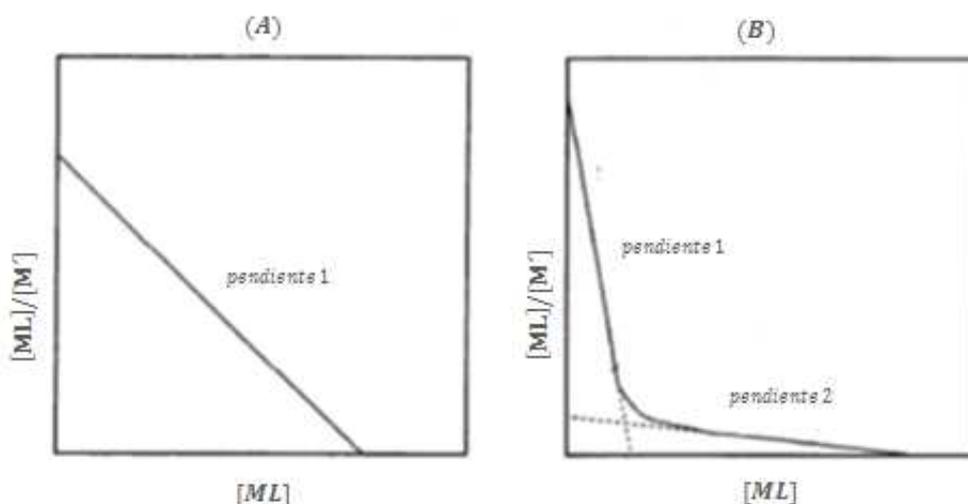


Figura 2.7 Gráfico ideal para la linealización por el método de Scatchard (A) para una familia de ligandos y (B) para dos familias de ligandos

2.4.5.5 Ajuste de la curva de titulación utilizando el OriginLab

En el caso que K_1' y K_2' no sean tan diferentes, los valores obtenidos pueden estimarse en una primera aproximación, pero es posible producir mejores resultados con otro método de ajuste.

El avance de la tecnología y de los programas de cálculo hace muchas veces más amigable el trabajo para los investigadores. En este caso se utilizó el programa OriginLab (Origin Pro 9 y Origin Pro 2017). Este programa permite realizar el ajuste de curvas examinando la relación entre uno o más predictores (variables independientes) y una variable de respuesta (variable dependiente), con el objetivo de definir el modelo de la relación "mejor adaptado". Dentro de estas funciones, el programa permite hacer un ajuste no lineal utilizando la función denominada Nonlinear curve fit (NLFit) (ajuste de curva no lineal). La herramienta NLFit incluye más de 170 funciones integradas de adaptación y también, permite personalizar y crear funciones de ajuste propias. Con esta

herramienta se construyeron dos funciones: una que implicaba la ecuación que representa la curva de titulación de 1 metal (cinc)- 1 ligando (denominada un ligando):

$$[M]_t = [M'] + \frac{[L]_t \cdot K' \cdot [M']}{1 + [M'] \cdot K'} \quad (\text{Ecuación 2.23})$$

y otra para la ecuación que representa la curva de titulación de 1 metal (cinc)- 2 ligandos (denominada dos ligandos):

$$[M]_t = [M'] + \frac{[L_1]_t \cdot K_1' \cdot [M']}{1 + [M'] \cdot K_1'} + \frac{[L_2]_t \cdot K_2' \cdot [M']}{1 + [M'] \cdot K_2'} \quad (\text{Ecuación 2.24})$$

Para poder utilizar esta función primero fue necesario crear las funciones en el programa (ver figuras de anexo A2.1-A2.5).

El programa busca la “mejor curva” que ajusta a los datos experimentales y da los valores de los parámetros de esa “mejor curva” con la incertidumbre asociada de cada uno. En base a las incertidumbres obtenidas en cada ajuste o en base al gráfico de Scatchard obtenido (una recta o dos rectas), el usuario decide si la función que mejor aplica es la de uno o dos ligandos (Sosa, 2016).

2.4.6 Sistemas modelo

Para corroborar que el método planteado en la sección anterior es factible de aplicar, se prepararon dos sistemas modelo: el primero conteniendo 1 ligando – 1 metal y el segundo con 1 metal y 2 ligandos. En ambos casos la estequiometría es 1:1. El objetivo fue ver si los resultados obtenidos a partir del método diseñado en el apartado anterior coinciden con los parámetros bibliográficos para los sistemas modelos planteados. Los ligandos modelos elegidos fueron: ácido N-(2-hidroxietil) iminodiacético (HIDA) y ácido nitrilotriacético (NTA), las estructuras moleculares de ambos ligandos se observan en la figura 2.8.

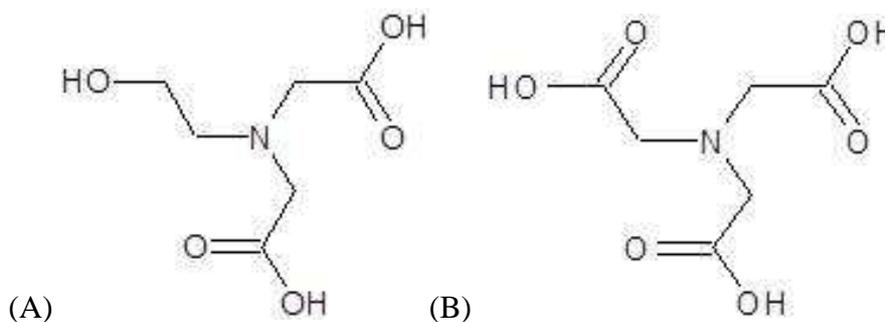


Figura 2.8 Estructura molecular de (A) HIDA y (B) NTA

El metal que se utilizó fue cadmio (II), debido a que los complejos de ambos ligandos con el cinc (II) son muy lábiles. Tanto el HIDA como el NTA forman complejos de fuerza moderada con el cadmio (Martell, 2010) con valores de K' separados por menos de dos órdenes, para ver si es posible determinarlas con este método ya que por las linealizaciones conocidas no se podría.

El primer sistema modelo fue Cd-HIDA, la concentración del ligando era de 3,75 μM y se tituló con soluciones de estándares del catión metálico. Para la conformación del sistema modelo de 1 metal – 2 ligandos se utilizaron HIDA y NTA en concentración 2,99 μM y 0,89 μM , respectivamente. Cada sistema fue titulado siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.4.4 y los resultados se analizaron con las linealizaciones tradicionales de Ruzic y Scatchard y el ajuste no lineal del Origin.

Por su parte el complejo Cd-NTA fue caracterizado previamente (Ceretti, 2007) usando una valoración monitoreada por SWASV y se utilizaron esos resultados para el análisis.

2.5 Resultados y Discusión

2.5.1 pH

En todos los métodos de tratamiento de agua que involucran sustancias iónicas disueltas, el pH se considera como un parámetro significativo que influye en la solubilidad de los iones. En la figura 2.9 se puede observar la evolución temporal del pH en las muestras de los BSE. Se puede visualizar que, en toda la jornada laboral, el pH que presentan es mayor al permitido para su vertido (pH 10, Decreto Nacional 674/89 y sus normas complementarias, res.79.179/90) por lo tanto, deberá ser acondicionado previamente a su disposición.

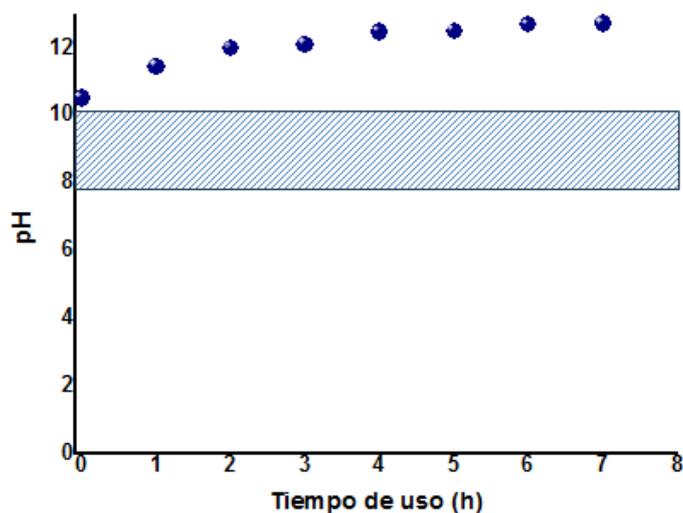


Figura 2.9 Evolución del pH en los BSE durante la jornada laboral. El sector indicado por el rectángulo rayado indica el rango de pH permitido para el vertido según la Autoridad del Agua, resolución 336-2003.

2.5.2 Metal Total

A la fracción “A” (ver figura 2.3) de cada tiempo de uso de los BSE, se le aplicó un barrido de potencial para determinar cuáles eran los metales que estaban presentes en dicha fracción. En todas las muestras se pudieron observar dos picos bien marcados a $-0,958$ V y $-0,344$ V, que indican la presencia de cinc (II) y plomo (II) respectivamente. En todos los tiempos de uso de los BSE se observaron ambos picos. En la figura 2.10 se muestra el voltagrama obtenido para la muestra T_5 a modo de ejemplo. La aparición del cinc (II) y los altos valores de corriente obtenidos eran esperables por el origen y el tiempo de uso del baño correspondiente a dicha muestra.

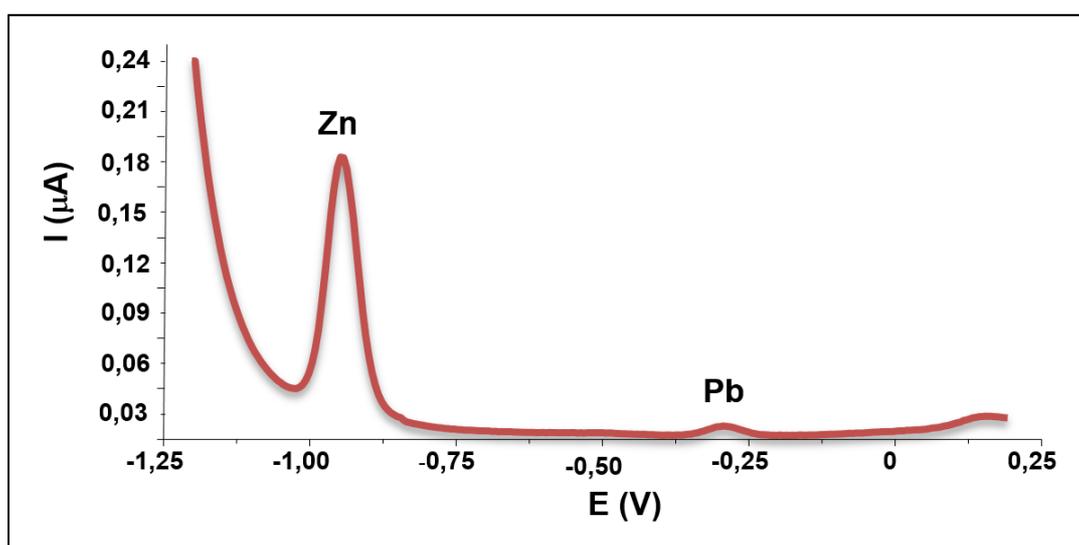


Figura 2.10 Voltagrama para la muestra T_5 .

En las muestras de menor tiempo de uso del baño (T_1 , T_2 , T_3 y T_4) también se encontró cobre (II) y cadmio (II), con señales a $-0,002$ V y $-0,545$ V respectivamente. Pero la concentración de los mismos resultó ser insignificante con respecto a la de cinc (II) y plomo (II) ($Cu < 0,09$ ppm y $Cd < 0,06$ ppm). La razón por la cual se cree que luego de 4 h de uso del baño no se observaron los picos de cobre y cadmio es debido a que su concentración aumentó muy poco en comparación con las de cinc y plomo. Por este motivo no se logran visualizar en los voltagramas de los tiempos finales.

Una vez identificados los metales presentes se aplicó el método de agregado patrón descrito anteriormente para la cuantificación (apartado 2.4.3). Como era de esperar la concentración de ambos metales fue aumentando con el transcurso de la jornada laboral y el uso del baño, ver Figura 2.11.

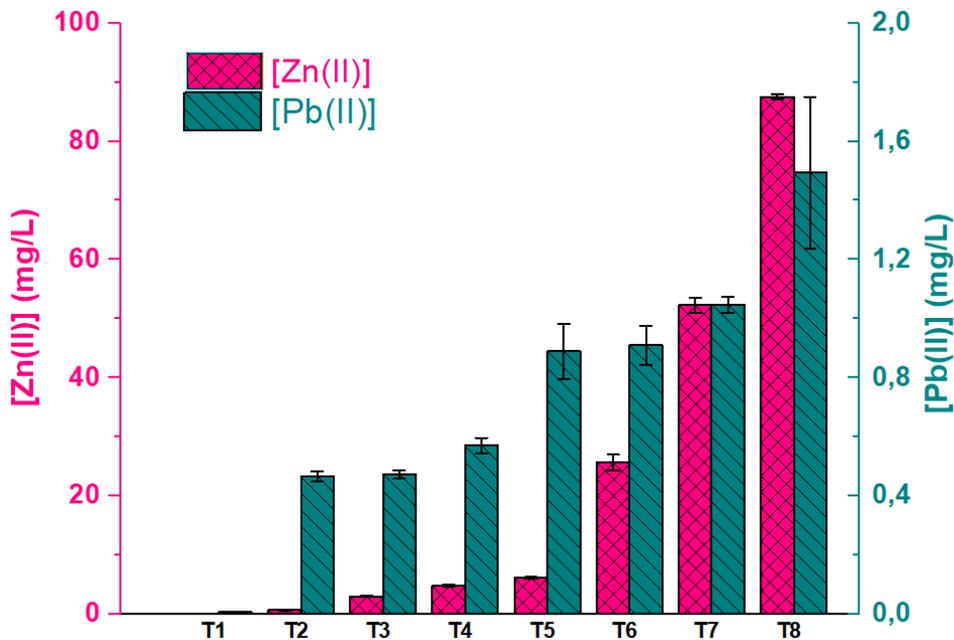


Figura 2.11 Evolución de la concentración de los metales indicados a los diferentes tiempos de uso de los BSE. Notar que las escalas de concentración de los metales son diferentes.

Según ADA (Autoridad del Agua, resolución 336-2003) el límite de cinc (II) en vertidos a la red cloacal es $0,5$ mg/L y para vertidos a cuerpos de agua superficial es 2 mg/L. Para el plomo los límites son $0,1$ mg/L y $1,0$ mg/L respectivamente. Tomando los valores mayores, que son los límites de vertido a agua superficial, los BSE presentan ya a partir de la segunda hora de uso valores superiores a los permitidos para cinc y hacia el final de la jornada este valor es de casi 90 mg/L. En cuanto al plomo el límite también es superado hacia el final de la jornada llegando a un valor de casi $1,5$ mg/L. Es por ello

que los mismos deben ser tratados antes de la descarga. En la actualidad el método elegido por la empresa de la cual provienen las muestras analizadas es la precipitación.

2.5.3 Capacidad Complejante

2.5.3.1 El buffer HEPES

En primer lugar, se estudió una solución de HEPES 0,05 M a pH 7,5 en NaNO_3 0,05 M. En la figura 2.12 se pueden observar las curvas de titulación obtenidas para todos los tiempos de preconcentración estudiados. Se observa que hay una respuesta lineal en todos los casos, obteniéndose una mayor pendiente (mayor sensibilidad) cuanto mayor es el tiempo de preconcentración. Es importante remarcar que en la zona de concentraciones bajas (inserto con ampliación del gráfico) no se observó curvatura. Estos resultados permiten inferir que para los tiempos estudiados los componentes del buffer no presentan interacciones con el metal de interés, es decir, no presenta CC con respecto a cinc (II). Este resultado permite emplear dicho buffer en el estudio de la CC de las fracciones “B” de los BSE para ajustar el pH de trabajo a 7,5.

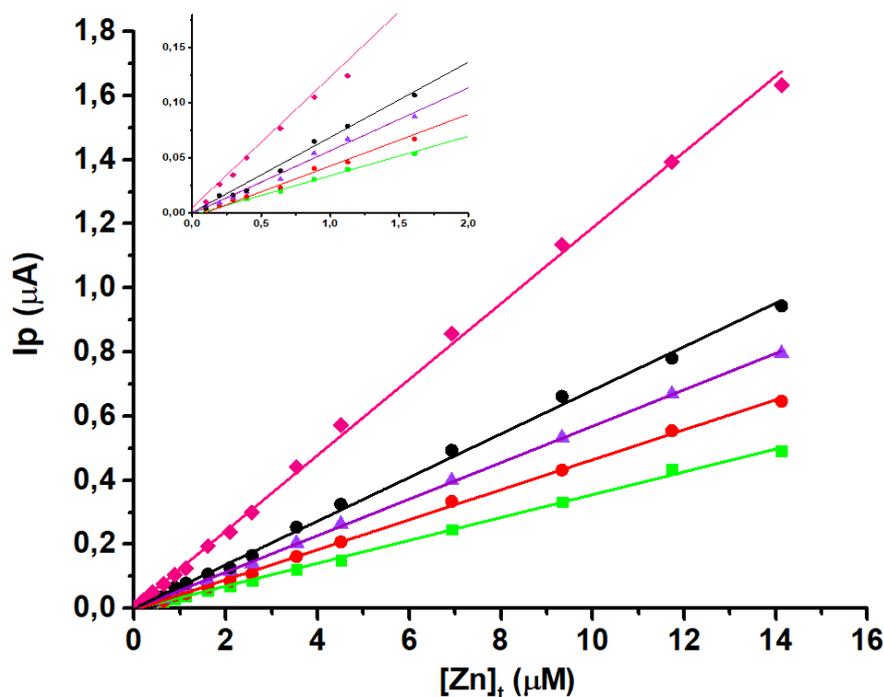


Figura 2.12 Curva de titulación del buffer HEPES 0,05M a pH 7,5 en NaNO_3 0,05M para los diferentes tiempos de preconcentración (♦) 120s, (●) 60s, (▲) 30s, (●) 15s y (■) 0s.

2.5.3.2 Curvas de titulación de los BSE

Debido a que se encontraron altas concentraciones de cinc y plomo en los BSE, para poder cuantificar la cantidad de ligando presente es necesario primero eliminar los iones metálicos presentes en las muestras, pues si no los ligandos no están “disponibles” para ser cuantificados. Es por eso que las fracciones “B” de cada tiempo de uso de los BSE fueron pre tratadas con resina como se explicó en el apartado 2.4.4.

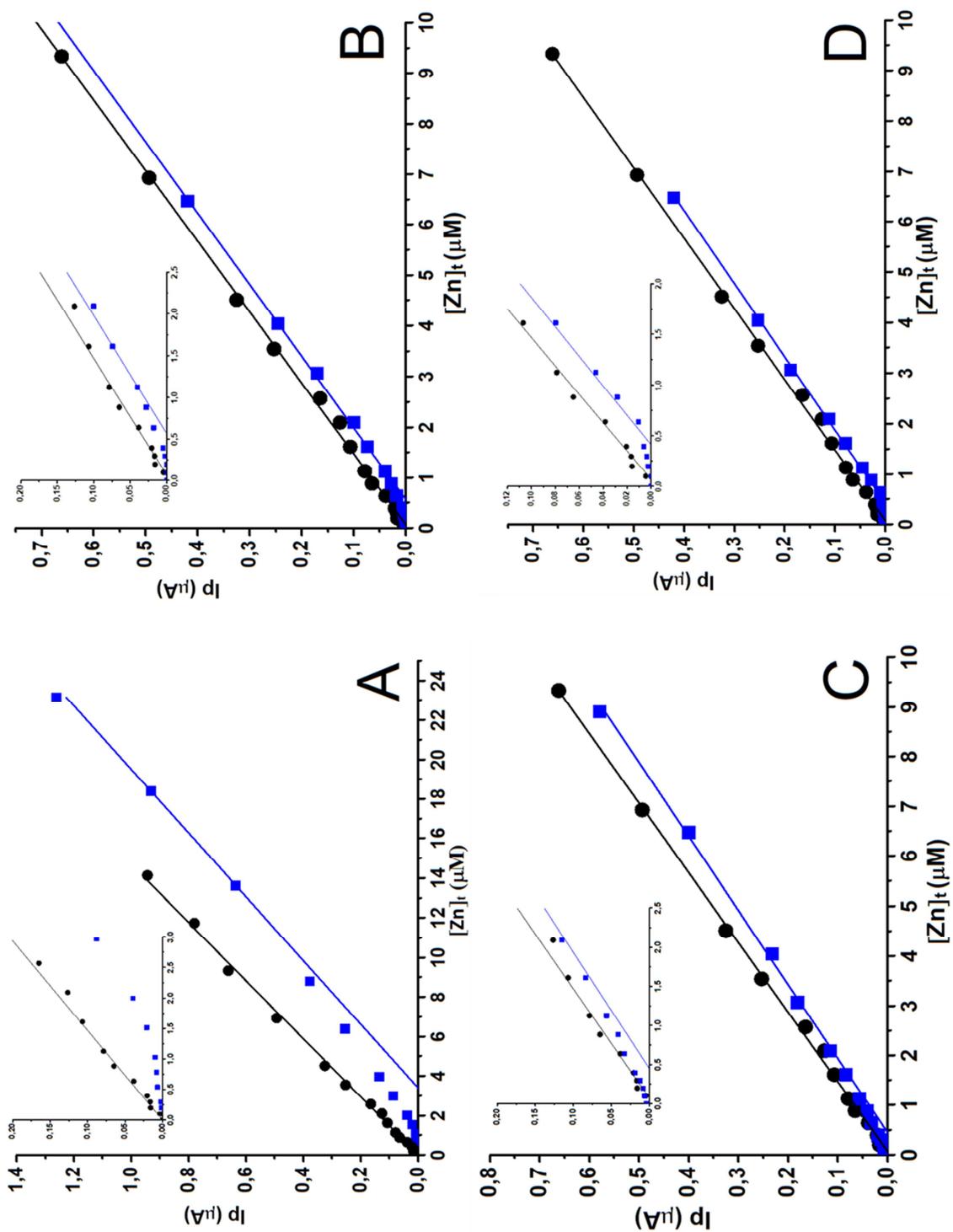
Luego, se procedió a realizar la titulación de las muestras a los diferentes tiempos de preconcentración. Como era de esperar la concentración de ligandos aumentaba a medida que se incrementaba el uso del baño, por lo que se probaron diferentes diluciones de las fracciones pasadas por la resina hasta encontrar una concentración que esté dentro de la ventana analítica, tal como se explica en el apartado 2.1.2 cuando se describe la técnica. En la tabla 2.2 se indican las diluciones realizadas para cada muestra.

Muestra	Factor de dilución
T ₁	-----
T ₂	1:50
T ₃	1:50
T ₄	1:500
T ₅	1:500
T ₆	1:1000
T ₇	1:1000
T ₈	1:5000

Tabla 2.2. Factores de dilución aplicados para cada tiempo en la titulación para CC

En la figura 2.13 se pueden observar las curvas de titulación correspondientes a cada tiempo de uso del baño, realizadas en buffer HEPES como referencia y empleando un tiempo de preconcentración de 60s.

Los gráficos muestran que para los diferentes tiempos de uso del baño hay una curvatura en la parte inicial lo que evidencia la presencia de ligandos de fuerza moderada que complejan al cinc (II) y no permiten que la respuesta sea lineal. En cada gráfico también se representa la curva de titulación del buffer HEPES, que no presenta capacidad complejante, para usarla de referencia. Los agregados de Zn (II) se hicieron hasta alcanzar una pendiente similar a la curva del buffer para asegurar que se llegó al exceso de cinc, es decir, ya no hay ligandos en solución porque la respuesta es lineal al agregado del metal.



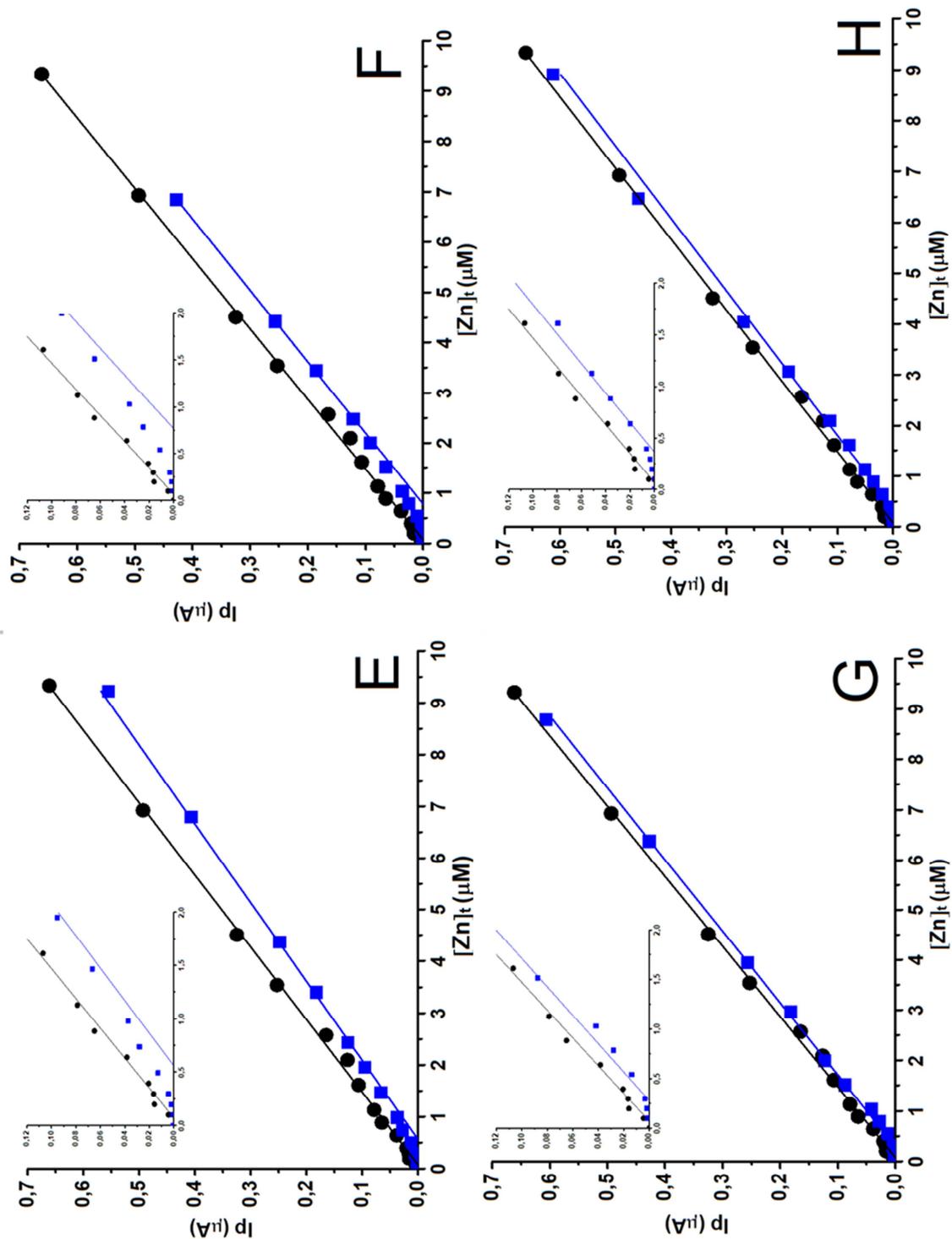


Figura 2.13 Curvas de titulación para los diferentes tiempos de uso de los BSE (■) A) T₁, B) T₂, C) T₃, D) T₄, E) T₅, F) T₆, G) T₇, H) T₈ y el buffer HEPES (●).

Para determinar la concentración de ligandos y la constante de formación condicional se aplicaron las linealizaciones de Ruzic y Scatchard (descriptas en el

apartado 2.4.5.4). Al realizar los gráficos de Scatchard se observan dos pendientes diferentes, lo que sugiere que en los BSE hay dos familias de ligandos. La figura 2.14 muestra los gráficos obtenidos para T₁ y T₄ a modo de ejemplo (los gráficos de los tiempos restantes se encuentran en el anexo A2.6), y en la tabla 2.3 se resumen los valores obtenidos de L_t y K' para todas las muestras.

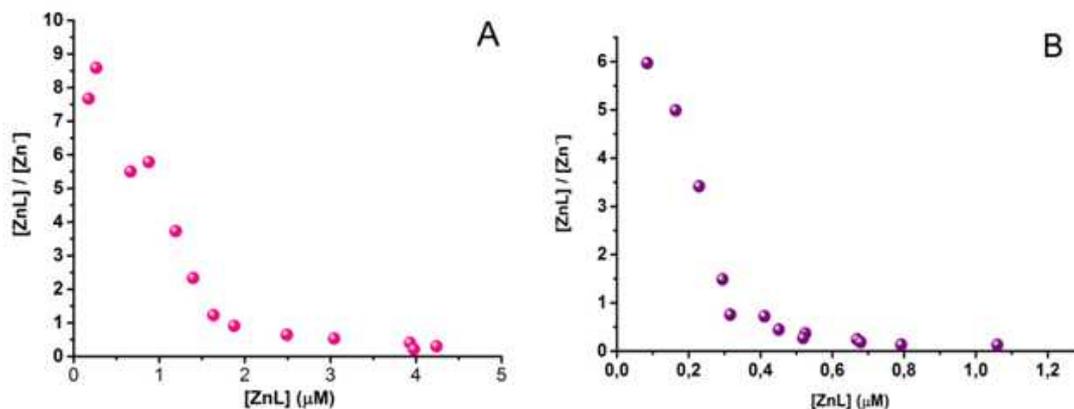


Figura 2.14 Gráficos de Scatchard para A) T₁ y B) T₄.

muestra	Familia 1		Familia 2	
	K ₁ '	L _t (μM)	K ₂ '	L _t (μM)
T ₁	3,29 · 10 ⁵	5,52	6,11 · 10 ⁶	1,81
T ₂	3,43 · 10 ⁶	42,45	4,46 · 10 ⁷	21,05
T ₃	9,59 · 10 ⁴	313,00	6,67 · 10 ⁶	595,50
T ₄	5,74 · 10 ⁶	298,00	2,49 · 10 ⁷	217,50
T ₅	5,17 · 10 ⁵	730,00	1,09 · 10 ⁷	263,20
T ₆	2,44 · 10 ⁶	937,34	3,09 · 10 ⁷	462,77
T ₇	*	*	1,10 · 10 ⁷	502,80
T ₈	3,58 · 10 ⁶	2874,5	3,68 · 10 ⁷	1983,50

Tabla 2.3 CC de muestras de BSE. K' y L_t se obtuvieron de las linealizaciones de Ruzic y Scatchard, respectivamente. * Mala definición de la segunda pendiente.

En vista de los resultados obtenidos es claro que el tratamiento de datos clásico aplicando las linealizaciones de Scatchard y Ruzic sugiere la presencia de dos ligandos o dos familias de ligandos. Además, como era de esperar, la concentración de ligandos total (L_t) aumenta a lo largo de la jornada laboral (de micromolar a milimolar) y los valores de K' se encuentran en el rango 10⁵-10⁷, es decir, que son ligandos de fuerza moderada. Pero una mirada más cercana muestra que los valores de L_t fluctúan de forma

no consistente y la K' para las dos familias detectadas en la mayoría de las muestras difieren en menos de un orden de magnitud, y no podría utilizarse la linealización en estos casos. Además, se observan variaciones en sus valores (incluso en la muestra T₇, aunque el gráfico sugirió la existencia de dos familias, la definición de la pendiente correspondiente a la familia débil fue muy pobre). Si bien la tendencia observada es que la concentración de ligandos aumenta a lo largo de la jornada laboral, en la literatura (Scarponi, 1996) es usualmente reportado que teniendo una fuerza similar, no es posible distinguir entre ambas familias con este tratamiento clásico de datos. Por lo tanto, mediante la aplicación de las linealizaciones, puede no ser posible hallar valores confiables para L_t y K' . Se procedió entonces a utilizar el ajuste no lineal de Origin. Para ello se comprobó su validez aplicándolo en sistemas modelo de composición controlada antes de hacerlo en baños de enjuague industriales.

2.5.3.3 Titulaciones y análisis de sistemas modelos

En la figura 2.15 A y B se muestran las curvas de titulación para los sistemas modelos de 1 metal (Cd) –1 ligando (ver apartado 2.4.5). En la tabla 2.4 se pueden comparar los valores esperados y los resultados obtenidos por las linealizaciones y el ajuste no lineal del Origin. Como era de esperar Ruzic y Scatchard muestran una muy buena correlación con los valores de L_t esperados tanto para el HIDA como para el NTA. En cuanto a la K_f' , para ambos complejos, los valores fueron menores a los esperados. Esta diferencia se debe a que los complejos exhiben un comportamiento lábil desde el punto de vista electroquímico (van Leeuwen, 2005) lo que se manifiesta como un desplazamiento del potencial al que se encuentra la corriente máxima de Cd (II) a medida que la concentración del metal aumenta (de -0,584 V a -0,568 V).

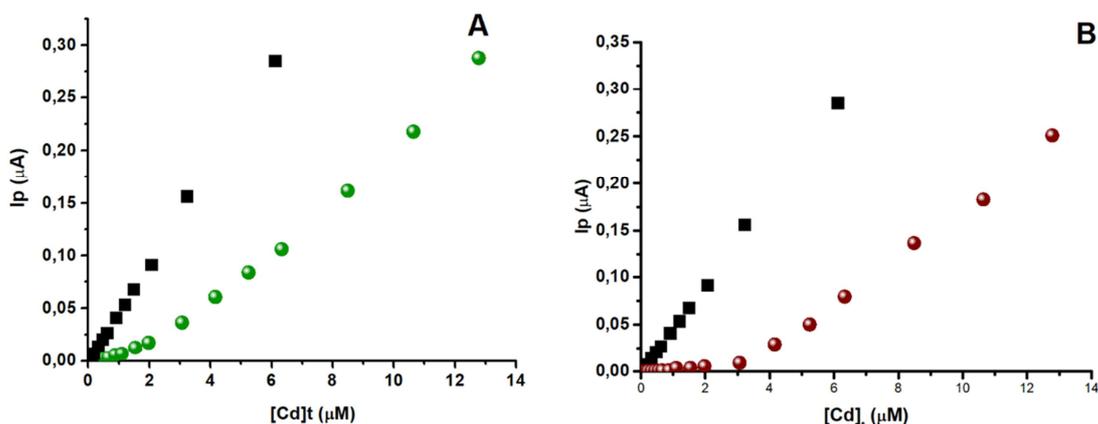


Figura 2.15 Curvas de titulación de los sistemas modelos A) Cd-HIDA (●) y B) Cd-NTA (●) vs. el buffer (■).

Ligando	Valores esperados	Valores experimentales	
		Ruzic y Scatchard linealizaciones	Ajuste no lineal
HIDA pH 7,5	$K_f' = 1,38 \cdot 10^6*$	$(7,9 \pm 0,9) \cdot 10^5$	$(9,4 \pm 0,5) \cdot 10^5$
	$L_t = 3,75 \mu\text{M}$	$(3,6 \pm 0,3) \mu\text{M}$	$(3,9 \pm 0,2) \mu\text{M}$
NTA pH 7,5)	$K_f' = 6,24 \cdot 10^7*$	$(7,9 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(5,3 \pm 0,7) \cdot 10^6$
	$L_t = 3,75 \mu\text{M}$	$(3,78 \pm 0,04) \mu\text{M}$	$(3,6 \pm 0,1) \mu\text{M}$

Tabla 2.4 Comparación de valores esperados y valores obtenidos de K_f' y L_t según Ruzic, Scatchard y el ajuste no lineal para los sistemas modelos de un ligando–un metal. *Calculado a partir de Martell y Smith (2010) al pH de trabajo.

Los valores de K_f' y L_t obtenidos tanto por el método clásico de análisis (linealizaciones de Ruzic y Scatchard) como con el ajuste no lineal del programa Origin, resultan comparables para ambos sistemas modelo, mostrando además coincidencia con los valores esperados (cabe aclarar que la diferencia de casi un orden entre el valor esperado y los experimentales para la K_f' del NTA se debe a que el complejo NTA-Cd es lábil (Van Leeuwen, 1989)). Esto indica que es factible emplear el ajuste no lineal para determinar los parámetros de la CC de sistemas de 1 ligando- 1 metal.

Para los sistemas modelo de complejos 1:1 de un metal (Cd)-dos ligandos (2,99 μM HIDA y 0,89 μM NTA), en la figura 2.16 se observa la curva de titulación obtenida y en la tabla 2.5 se encuentran los valores obtenidos por ambos métodos, en comparación con los esperados.

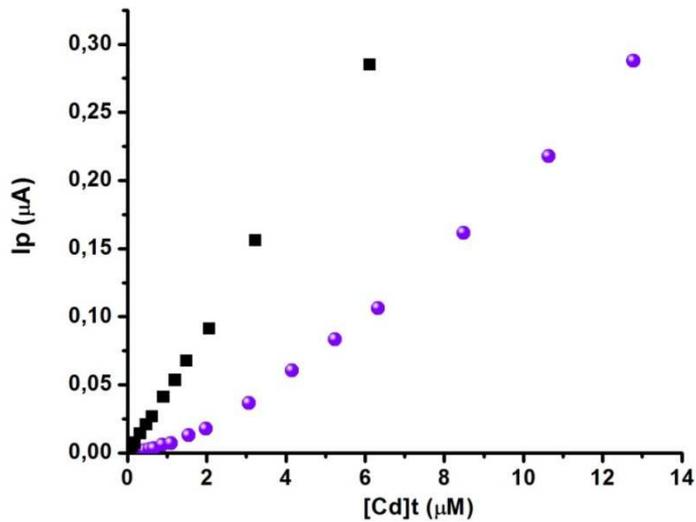


Figura 2.16 Curva de titulación para el sistema modelo de un metal- 2 ligandos (HIDA 2,99 μM y NTA 0,89 μM) (●) en comparación con el buffer (■).

Ligando	Valores esperados	Valores experimentales	
		Ruzic y Scatchard linealizaciones	Ajuste no lineal
HIDA pH 7,5	$K_f' = 1,38 \cdot 10^6$ *	$(4,49 \pm 0,95) \cdot 10^5$	$2,81 \cdot 10^5$
	$L_t = 2,99 \mu\text{M}$	$(4,54 \pm 0,32) \mu\text{M}$	$(3,06 \pm 0,21) \mu\text{M}$
NTA pH 7,5	$K_f' = 6,24 \cdot 10^7$ *	$(3,31 \pm 0,97) \cdot 10^6$	$6,01 \cdot 10^6$
	$L_t = 0,89 \mu\text{M}$	$(1,78 \pm 0,12) \mu\text{M}$	$(1,05 \pm 0,31) \mu\text{M}$

Tabla 2.5 Comparación de valores esperados y valores obtenidos de K_f' y L_t según Ruzic, Scatchard y el ajuste no lineal para el caso de 1 metal – 2 ligandos. *Calculado a partir de Martell y Smith (2010) al pH de trabajo.

Los resultados obtenidos muestran que los valores de K_f' para Cd-HIDA y Cd-NTA obtenidos por Ruzic y Scatchard coinciden con los obtenidos por el ajuste no lineal. Sin embargo, las linealizaciones no logran reproducir la concentración de ligando, se obtienen valores mayores, en el caso del NTA se obtiene el doble de la concentración preparada. Para seguir evaluando este comportamiento se estudiaron otras proporciones de ligandos manteniendo siempre la concentración total (4 μM), y este problema se reiteró. A diferencia del tratamiento anterior, el ajuste no lineal del Origin logró reproducir las concentraciones en todas las proporciones estudiadas, por lo que este ajuste ofrece una mejor descripción de los sistemas de complejos 1:1 de un metal con dos familias de ligando de fuerza similar. En resumen, con el ajuste no lineal se

logró establecer una mejor caracterización en términos de concentración total de ligandos para las familias de ligandos (de fuerza similar), sin una variación significativa en la K_f' . Sin embargo, es importante destacar que para aplicar dicho ajuste por el programa Origin a un caso general es necesario decidir primero el número de familias de ligandos existentes. Por lo tanto, el análisis de Scatchard no debe ser descartado. En un primer análisis es de utilidad la linealización de Scatchard para estimar si hay o no dos familias de ligandos y en qué orden se encuentran las constantes de los mismos, luego aplicar el ajuste del Origin y obtener la mejor descripción cuantitativa de la muestra a través de K_f' y L_t .

2.5.3.4 Aplicación del Ajuste no lineal a los BSE

Luego de explorar y establecer las limitaciones del análisis de la CC con el ajuste no lineal en sistemas modelos se procedió a trabajar con los BSE. Teniendo en cuenta el hecho de que el Zn (II) es el metal más concentrado (en el rango milimolar) se procedió a titular todas las fracciones B de los BSE usando Zn (II) como titulante y se usó el ajuste no lineal para determinar los parámetros L_t y K_f' .

Los datos de todas las fracciones ya se habían evaluado con la linealización de Scatchard (página 40) y se había concluido la presencia de dos familias de ligandos, pues todas las fracciones mostraron dos pendientes claramente diferentes. De acuerdo con esto se usó la ecuación de la curva de titulación para dos familias (ecuación 2.24, apartado 2.4.5.5) para el ajuste no lineal. Los resultados obtenidos muestran que los BSE poseen dos familias de ligandos de constantes $K_f'1$: $(4,07 \pm 0,69) \cdot 10^7$ y $K_f'2$: $(5,56 \pm 0,78) \cdot 10^5$, es decir que ambos son de fuerza moderada. Las concentraciones de ligando a lo largo de la jornada laboral se muestran en la figura 2.17, y como se esperaba, la concentración de ambas familias de ligandos aumenta con el uso de los BSE desde micromolar a milimolar. La familia que tiene el mayor valor de K_f' (más fuerte) siempre resultó ser la más concentrada.

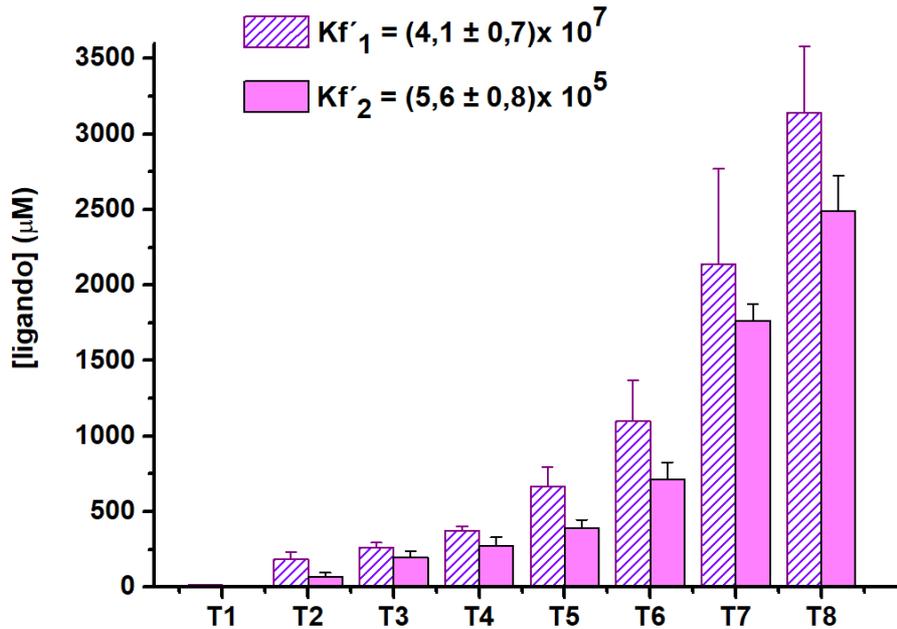


Figura 2.17 Concentración de ligando obtenida para ambas familias a partir del ajuste no lineal de Origin para todos los tiempos de uso de los BSE.

Es importante remarcar que si se piensa en el cinc (II) como el único catión metálico presente en los BSE, el entorno químico en el que se encuentra cambia con el tiempo: al principio el cinc (II) estaba parcialmente complejoado por los ligandos presentes en los BSE pero a medida que el uso del baño continúa, la concentración del ligando aumenta y excede a la concentración del metal (al final de uso del baño la concentración es 1338 μM de cinc), por lo que el metal, en defecto respecto de los ligandos, se encontrará completamente complejoado. Esto resulta importante pues se debe prestar atención no sólo a la concentración de Zn (II), sino también a la concentración de ligandos presentes que pueden modificar el comportamiento del metal para ser tratado.

2.6 Conclusiones parciales

En este capítulo se abordó la caracterización de los baños BSE de una industria de cincado, determinando el pH y la concentración total de metales a lo largo de una jornada laboral de 8 horas. Se estudió, además la CC usando el ajuste no lineal del programa Origin para lo cual, en un primer momento, se estudió la viabilidad de aplicar el método en muestras sintéticas para luego extenderlo a los BSE. Para la CC de los mismos se realizó la titulación de todas las muestras y luego se evaluaron los resultados

obtenidos según las linealizaciones de Ruzic y Scatchard. Este análisis permitió identificar dos familias de ligandos de fuerza similar, pero no se pudo cuantificar la concentración de los ligandos de forma confiable. Para realizar entonces el análisis de CC se empleó el ajuste no lineal del programa Origin.

Los resultados mostraron que el pH de los BSE era mayor a 10 en todos los tiempos de uso, resultando superior a los permitidos para la descarga (entre pH 7-10 para descarga a red cloacal) por lo tanto, es necesario realizar un ajuste antes del vertido. En cuanto a la concentración de metales, el cinc (II) era el que se encontraba en mayor proporción obteniendo, hacia el final de la jornada, una concentración de $87,5 \pm 0,5$ mg/L del mismo. Otro metal presente, pero en menor proporción fue el plomo (II) cuya concentración máxima en el último tiempo de uso alcanzó los $1,5 \pm 0,3$ mg/L. En menor proporción se encontró Cu (II) (menor a 0,09 mg/L) y Cd (II) (menor a 0,06 mg/L). Las concentraciones de metales encontradas superan los límites permitidos para el vertido, según la Autoridad del Agua (decreto 336/2003) el límite superior de descarga a red cloacal es 5,0 mg/L para cinc y 1 mg/L para plomo respectivamente. Estos resultados indican que los BSE deberán recibir un tratamiento previo a la disposición final de los efluentes.

Una estrategia combinada que involucra técnicas electroquímicas (SWASV), la linealización de Scatchard y una función de ajuste no lineal se aplicó a un sistema modelo que contenía dos familias de ligandos de fuerza similar. La determinación del número de familias de ligandos, su concentración y la fuerza de la interacción cinc (II) - ligando fue posible dentro del error experimental. El ajuste no lineal del programa Origin fue aplicado con éxito en sistemas modelo de un metal – un ligando; y en sistemas de un metal y dos ligandos de fuerza similar. Este método mostró que puede ser aplicado, pero siempre debe ser complementado con el análisis de Ruzic y Scatchard, para determinar cuántas familias de ligandos están presentes en la muestra y así elegir el ajuste matemático a aplicar.

El análisis de la CC complejante en los BSE evidenció la existencia de dos familias de ligandos de fuerza moderada (del orden de 10^7 y 10^5) cuyas concentraciones aumentaban a lo largo de uso del baño alcanzando hacia el final de la jornada valores de $3,1 \pm 0,4$ mM y $2,5 \pm 0,2$ mM respectivamente. La concentración calculada de los ligandos es mayor al doble de la concentración de los cationes metálicos por lo que, si bien su fuerza es moderada, la alta concentración de ligandos puede afectar la disponibilidad del metal para ser tratado.

Capítulo 3

Caracterización de diatomitas y adsorción de cinc (II)

3.1 Introducción

3.1.1 Diatomitas: origen, propiedades y su uso como adsorbente

La diatomita ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), también llamada kieselguhr, es una roca suave y liviana disponible en grandes depósitos en todo el mundo. Esta roca sedimentaria de color pálido es de origen orgánico pues consiste principalmente en microfósiles de algas acuáticas unicelulares llamadas diatomeas (Caliskan, 2010). Las diatomeas son algas unicelulares que viven en colonias, cada alga tiene internamente un esqueleto silíceo formado por dos valvas que se unen entre sí, la superficie de las valvas es porosa y su forma varía de acuerdo a las especies, el tamaño de los esqueletos promedio oscila entre 10 a 150 μm , y se va formando por la acumulación sedimentaria. Hay dos tipos principales de diatomeas: céntricas, que a menudo tienen una simetría circular, y pennadas, que suelen ser bilateralmente simétricas. No obstante, las estructuras que poseen presentan una gran variedad de formas y tamaños como muestran Losic y sus colaboradores (2009) (ver figura 3.1). Además de agua unida, el esqueleto silíceo puede contener pequeñas cantidades de componentes orgánicos, alúmina y menor cantidad de hierro, metales alcalinos, alcalinotérreos y otros constituyentes menores. Luego de un

adecuado tratamiento de molienda y tamizado industrial, se convierte en un polvo muy fino que puede ser utilizado para diversos fines, vulgarmente conocido con el nombre de tierra de diatomeas.

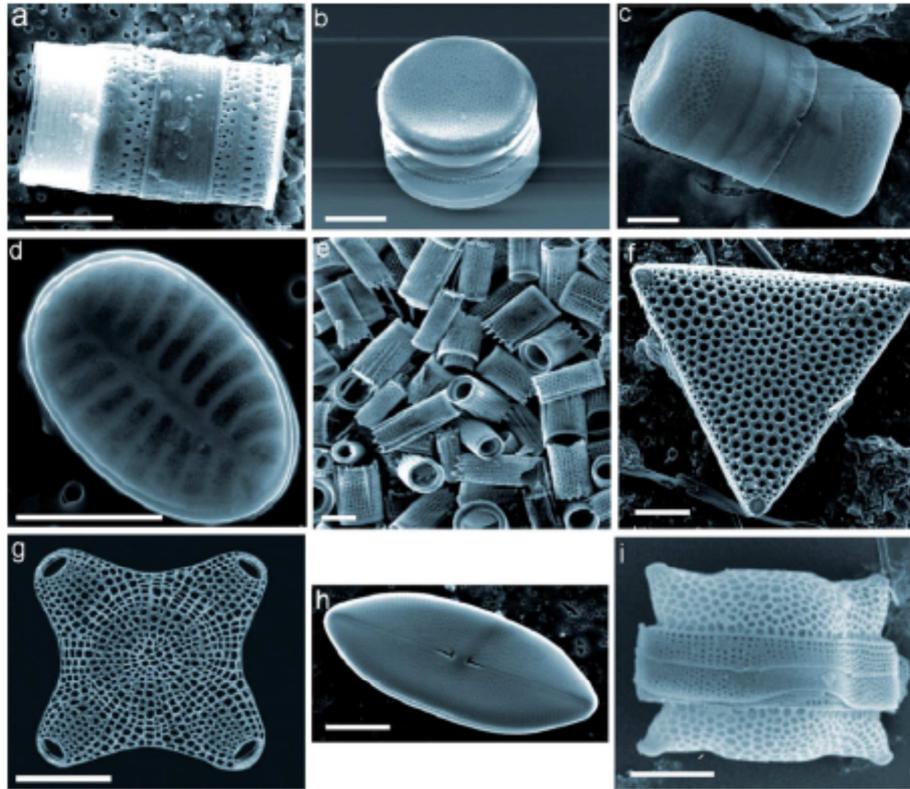


Figura 3.1 Diversas formas y estructuras en diatomeas. Barra indica escala 10 μm .

Argentina es un importante productor minero de diatomitas, en 2017 representaba el 7% de la producción mundial (Survey U. S., 2017). En nuestro país los principales yacimientos se localizan en la provincia de Río Negro. Allí, se acumularon en pequeñas cuencas continentales, donde tuvo lugar el crecimiento de diatomeas con la ayuda del clima y la disponibilidad de sílice. Algo más al norte, en territorio neuquino, los depósitos de diatomitas aparecen dentro de la Formación Collón Curá. Otro grupo de yacimientos se distribuye en el sector centrooeste y noroeste del país. Estos depósitos son de edad cuaternaria, de ambiente lacustre y se localizan en el norte de Córdoba, centro de San Juan, norte de La Rioja, oeste de Salta y norte de Jujuy.

La sílice es el componente principal de la diatomita alcanzando valores que van desde el 68 % al 92 %, dependiendo del origen y la calidad (Harben, 2002); contienen también cantidades significativas de Al_2O_3 , óxido de hierro y metales alcalinos en forma de óxidos, y otros componentes como impurezas en menor cantidad como el titanio, mica, feldespato, cuarzo, sodio, potasio, calcio, magnesio, materia orgánica entre otras.

En general, la diatomita tiene el aspecto de una roca pulverulenta fina y porosa, el color por lo regular es blanco-grisáceo, la superficie específica varía de 10 a 30 m²/g y es químicamente inerte (Espinosa, 2008). Presenta una combinación única de propiedades físicas y químicas tales como alta porosidad, alta permeabilidad, pequeño tamaño de partículas, gran área superficial y baja conductividad térmica, lo que hace que la diatomita sea adecuada para una amplia gama de aplicaciones industriales. Se la utiliza como medio de filtración para diversas bebidas y productos químicos inorgánicos y orgánicos, y en los últimos años se ha avanzado en su uso como adsorbente de cationes metálicos en agua (Zhao, 2019; Nahid, 2007).

La diatomita presenta en su superficie varios grupos hidroxilo activos, llamados silanol, que son los responsables de la adsorción y pueden caracterizarse como los siguientes (ver figura 3.2)(Al-Ghouti, 2003):

- (i) silanoles simples ($\equiv\text{SiOH}$),
- (ii) silanoles o silano dioles geminales ($=\text{Si}(\text{OH})_2$),
- (iii) silanoles simples, geminales o combinaciones de los mismos unidos por puente H,

Ma y sus colaboradores (2015) aseguraron que la presencia del grupo funcional SiOH en la superficie de la diatomita juega un papel importante en la adsorción de cationes metálicos. Además, la superficie de la sílice consiste en grupos siloxanos, también llamados puentes $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, que contienen átomos de oxígeno con pares de electrones libres.

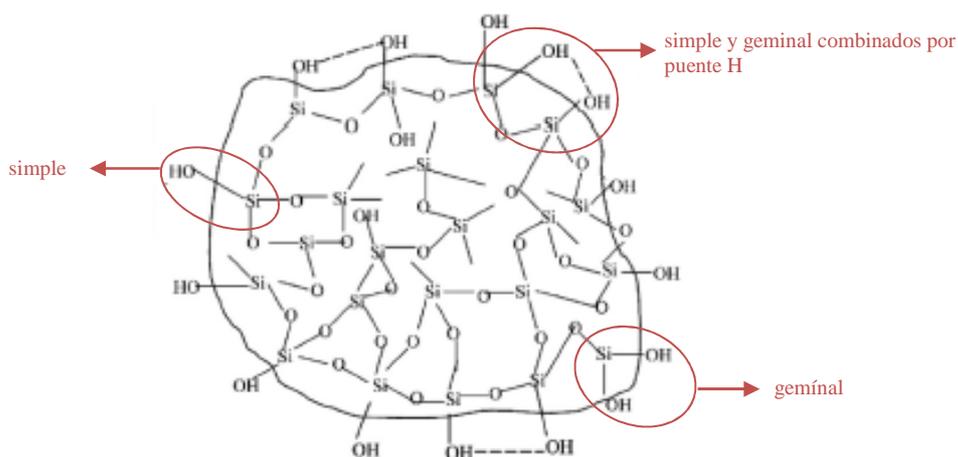


Figura 3.2 Estructura de la superficie de la sílice que representa los diversos tipos de enlaces y grupos de silanol indicados.

Zhao y sus colaboradores en su revisión bibliográfica (2019) resaltaron que la diatomita es un adsorbente de alta eficiencia y de fácil manejo, y marcaron su potencial aplicación en el tratamiento de aguas contaminadas con metales. Además, destacaron que es posible realizar un tratamiento previo de las diatomitas para mejorar la capacidad de adsorción de cationes metálicos.

Los estudios de adsorción implican la realización de isotermas. Éstas describen el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a temperatura constante. En estos gráficos se representa la cantidad de material unido a la superficie como una función del material presente en la disolución. El equilibrio se alcanza cuando habiendo puesto en contacto el adsorbente con el adsorbato durante un tiempo suficiente, la cantidad de adsorbato en solución se mantiene constante. Por lo general, la correlación matemática constituye una herramienta importante para el análisis de modelado, el diseño operativo y la práctica aplicable de los sistemas de adsorción (Ma, 2020). En un principio, en un enfoque tradicional, se han utilizado métodos lineales para determinar los parámetros que describen la isoterma. La elección de un modelo u otro para efectuar este análisis se basa principalmente en buscar el mejor ajuste a los datos experimentales, con un coeficiente de correlación de regresión lineal (R^2) lo más cercano posible a uno. Sin embargo, en las últimas décadas se han señalado limitaciones asociadas al empleo de las expresiones de isotermas linealizadas que introducen sesgo en los datos de adsorción y producen una gran cantidad de resultados diferentes (Hong, 2009; Ho, 2004). Esto, sumado al avance de los programas de análisis de datos, ha permitido aplicar a las isotermas los modelos matemáticos no lineales.

3.1.2 Cinc

La clasificación ambiental de los metales, propuesta en un primer momento por Ahrlund (1958) y luego profundizada por Nieboer y Richardson (1980), indicaba que los metales pueden ser clasificados en tipo A, tipo B o los llamados intermedios o “borderline”. Esta clasificación tiene en cuenta la capacidad de los cationes metálicos de aceptar un par de electrones (actuar como ácido de Lewis). Los metales tipo A son poco polarizables y se suelen unir a ligandos también poco polarizables, por lo que no tienen capacidad de formar uniones covalentes. Son los menos tóxicos y algunos son nutrientes esenciales para muchos seres vivos. Los metales tipo B son fácilmente polarizables y los ligandos a los que se unen son también polarizables, tienen la capacidad de formar enlaces covalentes. Son los más tóxicos y no tienen una función biológica reconocida.

Los intermedios o “borderline” son ambivalentes, forman complejos con ligandos polarizables y poco polarizables. La estabilidad del complejo dependerá de las interacciones metal-ligando. En bajas concentraciones no son tóxicos, pero su toxicidad aumenta al incrementarse la concentración; algunos están involucrados en funciones biológicas. Para realizar esta clasificación se deben calcular dos parámetros (Alhadidi, 2021): el índice de enlace covalente (CBI) y el índice de enlace iónico (IBI). El CBI se define como el producto de la electronegatividad del ión metálico al cuadrado (X_m^2) y el radio iónico en angstroms (r) y en general manifiesta la capacidad de un metal dado para aceptar electrones de ligandos donantes. Los valores de estos parámetros determinan el tipo de metal (ver figura en anexo A3.1), que es importante pues cada tipo tiene ciertas preferencias por determinados ligandos en soluciones acuosas. Los iones de metales de clase A muestran una preferencia casi absoluta por ligandos con oxígeno como átomo donante de electrones. Los iones metálicos de clase B, por el contrario, forman sus complejos más estables con ligandos que presentan nitrógeno y azufre como átomos centrales. Los iones metálicos intermedios pueden formar complejos estables con todas las categorías de ligandos, ya sea que tenga un carácter de clase A o clase B preferente y además dependerá de la disponibilidad de los diferentes ligandos presentes en un sistema. La toxicidad de los metales está vinculada entonces a su concentración y especiación química en general.

El cinc está clasificado como un elemento tóxico y un contaminante ambiental grave según la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de EE. UU. (Danil de Namor, 2012). Según la clasificación de Nieboer y Richardson (1980) que se mencionó recientemente, el cinc (II) es un metal de tipo intermedio pues presenta un ICI de 2,1 y un IBI de 5,4. Esto indica que el catión Zn^{+2} muestra una afinidad ambivalente por los tipos de átomos donantes de pares de electrones, por lo que cuando se encuentre en solución puede entrar en equilibrios con diversos compuestos, lo que podría afectar su concentración y disponibilidad.

Los iones de cinc (II) son un nutriente esencial para la salud humana, ya que desempeñan un papel central en abundantes procesos biofísicos que incluyen la expresión génica, la regulación de la actividad enzimática, la apoptosis celular, la transmisión neurológica y la unión del ADN (Kaur, 2020). Sin embargo, una exposición crónica a este catión puede ser perjudicial. El perfil toxicológico de este contaminante ha sido bien documentado en la literatura, y su presencia en aguas naturales y residuales es un riesgo potencial para el ambiente y la salud pública (Dada, 2012). Los trastornos

en el metabolismo del cinc en humanos pueden causar enfermedades graves como la enfermedad de Alzheimer, epilepsia, cáncer e inhibición del crecimiento celular. Por lo tanto, es necesario diseñar procesos factibles para minimizar la contaminación causada por las descargas de cinc (II) y reducir los riesgos asociados con su presencia en el ambiente.

El cinc (II) se encuentra presente en los efluentes de una gran cantidad de industrias, siendo una de las principales la industria galvanoplástica (Carolin, 2017; Caliskan, 2011). Se usa ampliamente en estas industrias pues actúa como una capa protectora y decorativa para otros metales como se mencionó anteriormente.

3.2 Objetivos

3.2.1 General de este capítulo

Caracterizar tierras de diatomeas o diatomitas (TD) y estudiar su capacidad de retención de cinc (II) en sistemas de composición controlada.

3.2.2 Específicos

- Caracterizar estructuralmente las TD.
- Evaluar la capacidad de las TD de actuar como adsorbente de cinc (II) en sistemas de composición controlada.
- Caracterizar el producto de la adsorción de cinc (II).
- Estudiar la capacidad complejante superficial de las diatomitas con respecto a cinc (II).

3.3 Materiales

3.3.1 Adsorbente

Para el desarrollo de esta tesis se empleó TD de tipo comercial, que se encuentran disponibles como piedras sanitarias para mascotas, marca Mi Gato®. Este producto proviene de la mina ubicada en la localidad de Ingeniero Jacobacci, de la cantera La Marcela (ver figura 3.3). La misma se encuentra ubicada a 8 Km. (sobre la ruta Provincial N° 6) de la localidad de Ingeniero Jacobacci.



Figura 3.3 Fotos de la cantera la Marcela, Ingeniero Jacobacci, Rio Negro. (Imágenes extraídas de la empresa M&M Minerales)

Las TD se molieron y se lavaron tres veces con agua MilliQ (18,2 mΩ.cm, Millipore). Luego, se secaron a 100 °C en estufa, se colocaron en un recipiente hermético y se guardaron a temperatura ambiente hasta su uso. Para identificarlas y diferenciarlas de las modificaciones posteriores, se las llamó TD.

3.3.2 Reactivos

En la preparación de todas las soluciones se empleó agua MilliQ (18,2 MΩ.cm, Millipore). Para realizar los estudios de adsorción de cinc (II) se prepararon soluciones con Sulfato de cinc ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), marca J. T. Baker, calidad analítica. Para las cuantificaciones de cinc (II) los patrones se prepararon a partir de un patrón certificado de 1000 ppm (Merck Certipur).

3.3.3 Instrumental

La determinación de la concentración de ión metálico presente en la solución antes y después del contacto con las TD se realizó por ASV con el mismo método e instrumental descrito en el apartado 2.4.3.

3.4 Métodos

3.4.1 Caracterización

El adsorbente (las TD) y el producto de la adsorción de cinc (II) fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-

EDS), potencial zeta (PZ), espectroscopia infrarroja (FTIR) y análisis térmico diferencial/termogravimetría (ATD/Tg). A continuación, se presenta una breve descripción de cada técnica, junto con las condiciones que se aplicaron para cada una en este trabajo.

3.4.1.1 Difracción de rayos X

En este trabajo se utilizó el equipo propiedad del CETMIC (Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica) en Gonnet, Provincia de Buenos Aires, trabajando en colaboración con la Dra. Rosa Torres Sánchez y el Dr. Cesar Fernández Morantes. Las muestras sólidas se analizaron (en polvo) utilizando un difractor Phillips PW 1710 con radiación de Cu K α , operado a 30 mA y 40 kV, con un barrido entre 3-12° (2 θ), con tamaño de paso 0,02° (2 θ) y tiempo de conteo 1 s/paso.

3.4.1.2 Microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS)

En esta técnica se obtienen imágenes en blanco y negro y de alta resolución a partir del barrido de una muestra con un haz de electrones, lo que permite estudiar detalles de su morfología obteniendo también el análisis elemental de la superficie.

El fundamento de esta técnica radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho alto vacío (alrededor de 10⁻⁷ Torr). El haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas que producen una disminución de su diámetro hasta hacerse casi puntual (hasta unos 10 nm), al mismo tiempo se disminuye la intensidad de corriente. El haz de electrones en forma puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que va barriendo la muestra.

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra del haz incidente. El haz de electrones se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y, de modo tal que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de la pantalla. La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 5 a 10 nm. Son electrones de baja energía, menos de 50 eV, que pueden ser desviados

fácilmente de su trayectoria emergente inicial y permiten obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad otorga a la señal la posibilidad de aportar información “en relieve”. La emisión de electrones retrodispersados depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad, aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas. Los rayos X que se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico permiten identificar los elementos presentes y establecer su concentración.

En este trabajo la caracterización morfológica y la composición elemental fueron analizadas con el microscopio Carl Zeiss SMT, SUPRA 40, situado en el Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires mediante la contratación del servicio. Las muestras de polvo se sometieron a rayos X a $2^\circ < 2\theta < 65^\circ$ con un tiempo de conteo de $0,04^\circ (2\theta)$ pasos y 1 segundo como tiempo de conteo por paso usando un difractómetro Bruker AXS D2 Phase, operado a 40 kV y 30 mA con radiación de $\text{Cu K}\alpha$.

3.4.1.3 Potencial Zeta (PZ)

Medir la carga superficial de una partícula experimentalmente no es posible, por lo que se recurre a diferentes técnicas que permiten aproximarse a ese valor. Medir el PZ de una suspensión de partículas es una forma de estimar su carga superficial. Cuando una partícula se dispersa en una solución se forma una capa de contra-iones (iones de carga opuesta a la de la partícula) llamada capa fija o de Stern donde el potencial eléctrico decae linealmente con la distancia; fuera de esta capa, hay un área nebulosa o capa difusa, en ella hay distintas composiciones de co-iones (iones de carga igual a la de la partícula) y el decaimiento del potencial eléctrico con la distancia es exponencial. Esto se conoce como la doble capa eléctrica (ver figura 3.4) y consta de dos partes: una región interna que incluye iones unidos fuertemente a la superficie y una región externa o difusa en la que la distribución de iones está determinada por un equilibrio de fuerzas electrostáticas y movimiento térmico aleatorio. Si se aplica un voltaje a la solución en la que se dispersan las partículas, estas son atraídas por el electrodo que posee polaridad opuesta y acompañadas por la capa fija y parte de la doble capa difusa. El potencial en el plano donde se unen la capa difusa y la de Stern se conoce como PZ y es de especial importancia ya que puede ser medido de manera muy simple, por microelectroforesis, potencial de difusión o potencial de streaming (Li Z.,

2016; Li S., 2016; Lützenkirchen, 2014) y otorga información sobre la distribución de los iones en la interfaz sólido/líquido, e indirectamente, sobre la carga superficial del sólido. Las medidas de PZ basadas en la técnica de microelectroforesis consisten en someter a una suspensión a la acción de un campo eléctrico; como consecuencia, las partículas migran en el campo y su velocidad y sentido están relacionados con su PZ a través de la ecuación de Helmholtz–Smoluchowski (Hunter, 1981).

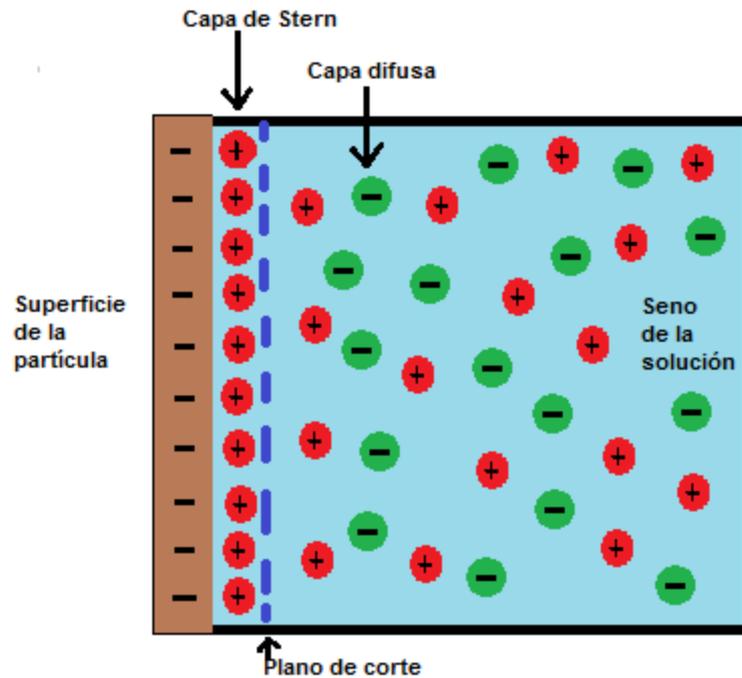


Figura 3.4 Esquema del modelo de la doble capa eléctrica de Stern.

El PZ es una función de la carga superficial de una partícula, cualquier capa adsorbida en la interfaz cambia la naturaleza y la composición del medio circundante en el que se suspende la partícula. Por lo tanto, una medida del PZ brinda información sobre la superficie de la partícula y lo que se encuentra adsorbido a ella.

Las medidas de PZ se realizaron en un equipo de electroforesis Brookhaven 90 Plus/Bi-MAS, que convierte directamente los valores de movilidad electroforética en valores de potencial zeta. Este equipo se encuentra en el CETMIC. Se midió el PZ en función del pH, para lo cual 40 mg de muestra se dispersaron en 40 mL de una solución 10^{-3} M KCl (electrolito inerte); la suspensión se agitó magnéticamente y el pH de la suspensión se ajustó agregando gotas de HCl o KOH de diferentes concentraciones hasta alcanzar el equilibrio al pH deseado.

3.4.1.4 Espectroscopia infrarroja

Esta técnica aprovecha la interacción de la materia con radiación electromagnética en el rango de números de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Esta interacción produce transiciones de modos vibracionales de grupos funcionales desde su estado electrónico basal a un estado excitado (Workman, 2007). La frecuencia de la radiación absorbida depende tanto de la masa atómica como de la longitud y constante de fuerza de los enlaces interatómicos presentes en la estructura de las arcillas (Heller-Kallai, 2006). Por lo tanto, la espectroscopía IR se puede utilizar para determinar la presencia de grupos funcionales en una muestra y para establecer interacciones entre éstos y el absorbente mediante el corrimiento de sus bandas características hacia menor o mayor número de onda en el espectro. Esta técnica fue ampliamente utilizada para identificar los grupos silanol y siloxano de las diatomitas (Aguedal, 2016; Iliá, 2009). Se puede usar a modo cualitativo, pero también en forma semicuantitativa si se utiliza la misma cantidad de masa en cada determinación.

Los espectros de FTIR se realizaron empleando un espectrofotómetro Nicolet 8700 Thermo Scientific. Las muestras se analizaron utilizando pastillas de KBr y los espectros se obtuvieron mediante la acumulación de 32 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . El software utilizado fue OMNIC, versión 7.3 Thermo Electron Corporation. Las determinaciones se realizaron como un servicio en el Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE) en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

3.4.1.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica mide la magnitud y rapidez del cambio en peso de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo en una atmósfera controlada. Permite realizar medidas para determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad a temperaturas de hasta 1500 °C. Esta técnica permite, por tanto, caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a su descomposición, oxidación o deshidratación. El análisis térmico diferencial (DTA) mide la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia interna en función del tiempo y de la temperatura. La diferencia de temperatura observada se traduce en un flujo de calor. Esto permite medir transiciones endotérmicas y exotérmicas en función de dicha temperatura.

Los análisis termogravimétricos para este trabajo se realizaron en el CETMIC en colaboración con la Dra. Rosa Torres Sánchez y el Dr. Cesar Fernández Morantes. Se utilizó un equipo Rigaku Thermo plus EVO con alúmina como referencia, se colocaron 12 mg de la muestra en crisoles de alúmina y se calentaron hasta los 1000 °C a una velocidad de barrido de 10 °C por minuto y en atmósfera de aire.

3.4.2 Estudios de adsorción

En los estudios de adsorción, en general, se pone en contacto una solución de concentración conocida del adsorbato con el adsorbente y luego de un tiempo dado, se separa el sólido de la solución y se determina la concentración final del adsorbato en el sobrenadante mediante alguna técnica de cuantificación. En general, se grafica la cantidad adsorbida por unidad de masa del adsorbente en función de la concentración del adsorbato en el sobrenadante. Las isothermas de adsorción brindan datos importantes que permiten inferir la presencia de sitios de adsorción homogéneos o heterogéneos, el tipo de recubrimiento e interacciones entre moléculas del adsorbato utilizado por los sistemas adsorbato/adsorbente, mediante el ajuste de los datos experimentales a ecuaciones matemáticas.

En este trabajo, los estudios de adsorción de cinc (II) con las TD se realizaron en *batch*. Se agregó el sólido a estudiar a las soluciones del metal cuyas concentraciones variaban desde 0 hasta 2 mM de cinc (II) (manteniendo siempre la relación TD/solución en 1,1 mg/mL). Con respecto al pH de trabajo Danil de Namor (2012) concluyó que a un pH < 7,5 los iones Zn (II) son predominantes en solución acuosa, por lo que se decidió trabajar a pH 5,5. Las suspensiones se dejaron en contacto, a temperatura ambiente por 48 horas y luego se separaron por decantación. La concentración de Zn⁺² en el sobrenadante se determinó por ASV, empleando el método de agregado patrón. La técnica fue descrita en la sección 2.4.3. Las condiciones instrumentales para la determinación de metal total fueron las siguientes: potencial de preconcentración -1,2 V; barrido potencial: desde -1,2 V hasta -0,25V; escalón potencial (step potential): 0,0051 V, amplitud del pulso: 0,01995 V; tiempo de deposición: 60 s. Antes de cada agregado se burbujeó N₂ durante 120 segundos para desoxigenar la solución.

La cantidad de cinc adsorbido en el equilibrio por el adsorbente, q_e (mg/g), se calculó con la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m_{ads}} \quad \text{(Ecuación 3.1)}$$

C_0 y C_e (mg/L) son las concentraciones en el sobrenadante a tiempo cero (inicial, $t=0$) y en el equilibrio, respectivamente. V es el volumen de la solución (L) y m_{ads} es la masa de adsorbente utilizado (en g). Se trabajó por duplicado.

En las isotermas de adsorción realizadas, el parámetro que varía es la concentración inicial del adsorbato manteniendo la temperatura fija. Las isotermas de adsorción han sido descritas por varias ecuaciones matemáticas, algunas son empíricas y otras están basadas en un modelo físico de adsorción. Los modelos de ajuste más comunes son los de Langmuir (1918) y Freundlich (1926), pero existen otros tales como Temkin (1940), Dubinin y Radushkevich (1947) y Sips (1948). La isoterma es el gráfico q_e vs C_e y los modelos matemáticos permiten interpretar los datos experimentales obtenidos.

En este trabajo de tesis las isotermas de adsorción obtenidas experimentalmente se analizaron aplicando tres modelos matemáticos. La bondad del ajuste se evaluó a través del cálculo de R^2 y el error cuadrático (RMSE) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N (q_e^{exp} - q_e^{cal})^2} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

donde N es el número de mediciones y el superíndice exp indica el valor experimental, mientras que el superíndice cal refiere al calculado que se obtiene del ajuste.

A continuación, se detallan las características generales de cada modelo utilizado en este trabajo.

3.4.2.1 Langmuir

El modelo de adsorción de Langmuir originalmente se utilizó para describir la adsorción de un gas sobre un sólido. Luego, su uso se extendió a la adsorción de adsorbatos presentes en un líquido sobre una superficie sólida (Yücel, 2019; Flores, 2017; Irani, 2011). Este es un modelo físico que está basado en la suposición de una adsorción en monocapa. Sólo puede ocurrir en un número finito (fijo) de sitios localizados que son idénticos y equivalentes; no hay interacción lateral ni impedimento estérico entre las moléculas adsorbidas, incluso en sitios adyacentes (Vijayaraghavan, 2006).

La expresión matemática para la isoterma de Langmuir se ilustra en la ecuación 3.3.

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

Los parámetros Q_{\max} y K_L son las constantes de Langmuir relacionadas con la capacidad máxima de adsorción y la energía de adsorción, respectivamente. Weber y Chakravorti (1974) definieron, además, para este modelo, una constante adimensional comúnmente conocida como factor de separación (RL) que puede representarse como:

$$RL = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_o} \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

El valor de RL indica que la naturaleza de la adsorción es desfavorable ($RL > 1$), lineal ($RL = 1$), favorable ($0 < RL < 1$) o irreversible ($RL = 0$).

3.4.2.2 Freundlich

Este modelo es empírico y fue el primero en describir la adsorción no ideal y reversible, no restringida a la formación de una monocapa. Puede aplicarse a la adsorción en multicapa, con distribución no uniforme y diferentes afinidades sobre la superficie heterogénea (Adamson, 1997). La cantidad adsorbida es la suma de adsorción en todos los sitios (cada uno de los cuales tiene energía de interacción diferente), los sitios de unión más fuertes se ocupan primero, hasta que la energía de adsorción disminuye exponencialmente al completarse el proceso de adsorción.

El modelo no lineal de Freundlich responde a la ecuación 3.5, donde K_F y n son las constantes de Freundlich, que son indicadores de la capacidad de adsorción y la intensidad de adsorción, respectivamente. Cuanto más se acerque a cero el valor de $\frac{1}{n}$ o bien cuanto mayor sea n , mayor será la heterogeneidad superficial y la intensidad de adsorción.

$$q_e = [C_e]^{1/n} \cdot K_F \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

3.4.2.4 Sips

El modelo de Sips es una forma combinada de las expresiones de Langmuir y Freundlich deducidas para predecir los sistemas de adsorción heterogéneos y evitar la limitación de la concentración de adsorbato en aumento asociada al modelo de Freundlich. Con bajas concentraciones de adsorbato, se reduce al modelo de Freundlich;

mientras que, a altas concentraciones, predice una capacidad de adsorción en monocapa característica del modelo de Langmuir. La ecuación matemática asociada a este modelo se presenta en la ecuación 3.6.

$$q_e = \frac{Q_s \cdot K_s \cdot C_e^{n_s}}{1 + K_s \cdot C_e^{n_s}} \quad \text{(Ecuación 3.6)}$$

donde K_s es la constante de equilibrio de Sips. Si el valor n_s es igual 1, entonces la ecuación se convierte en la expresión de Langmuir. Alternativamente, ya sea que C_e o K_s se aproximen a 0, la ecuación se reduce a la isoterma de Freundlich.

3.4.3 Producto de adsorción de cinc (II)

Para obtener una cantidad considerable de sólido y llevar a cabo la caracterización se pusieron en contacto 3,5 g de las TD con 500 mL de una solución $1 \cdot 10^{-2}$ M de $ZnSO_4$, se dejaron en contacto por 48 h a temperatura ambiente y se separaron por decantación. El sólido resultante, denominado TD-Zn, fue lavado con agua MilliQ tres veces, se secó en estufa a $100^\circ C$ y se almacenó para la posterior caracterización. El sobrenadante se almacenó y se acidificó para corroborar que el cinc (II) fue retenido por las TD.

3.4.4 Capacidad Complejante Superficial

Los equilibrios planteados para determinar la capacidad complejante (ver apartado 2.1.2) se pueden extender para la determinación de la capacidad complejante superficial de las TD. Para ello, es necesario pensar que los iones metálicos interactúan con cada uno de los sitios superficiales ($\equiv S_i$), con una fuerza de interacción que puede ser expresada en términos de una constante de estabilidad condicional, K_{Si} . Los procesos de complejación que ocurren durante la titulación con el metal, en nuestro caso cinc (II), pueden ser descriptos como:



donde M' es nuevamente el metal lábil, que se encuentra en solución, y $\equiv S_i M$ representa el complejo superficial.

Este equilibrio puede ser descripto planteando constantes de formación de complejos análogas a las que corresponden a sistemas en solución.

$$K'_{Si} = \frac{[\equiv S_i M]}{[M'] \cdot [\equiv S_i]} \quad \text{(Ecuación 3.7)}$$

También se pueden plantear los balances de masa para el metal y los sitios de adsorción:

$$[M]_t = [M'] + \sum_i [\equiv S_i M] \quad (\text{Ecuación 3.8})$$

$$[\equiv S_i]_t = \sum_i [\equiv S_i] + \sum_i [\equiv S_i M] \quad (\text{Ecuación 3.9})$$

donde $[M]_t$ es la concentración de metal total y $[\equiv S_i]_t$ la cantidad total de sitios de unión.

La relación entre $[M]_t$ y $[M']$ se obtiene por combinación de las ecuaciones 3.7, 3.8 y 3.9 y reacomodando se obtiene:

$$[M]_t = [M'] + \sum_i \frac{K_i \cdot [\equiv S_i] \cdot [M']}{1 + K_i \cdot [M']} \quad (\text{Ecuación 3.10})$$

Para determinar la heterogeneidad de los sitios y, por lo tanto, el número de constantes relevantes que caracterizan las curvas de titulación se utilizó la transformación de Scatchard, en la cual se representa $[\equiv S_i M]/[M']$ en función de $[\equiv S_i M]$:

$$\frac{[\equiv S_i M]}{[M']} = \sum_i K_i \cdot ([\equiv S_i] - [\equiv S_i M]) \quad (\text{Ecuación 3.11})$$

Esta transformación es cualitativamente útil para decidir la cantidad de familias de ligandos (Kozelba, 1998; Mantoura, 1975)

3.5 Resultados y Discusión

3.5.1 Caracterización de las TD

En las micrografías de las TD (figuras 3.4 A, B, C y D) se observó la presencia de partículas fracturadas y no fracturadas, así como también de algunos agregados. La estructura que presentan es macro y mesoporosa, altamente desarrollada. Se pueden observar dos tipos de estructuras que son características de las diatomitas (Khraisheh, 2004): una en forma de disco cuyo diámetro ronda los 10 μm y un diámetro de poro interno de aproximadamente 4 μm ; y otra de forma cilíndrica, y regularmente porosa, con simetría radial de longitud aproximada de 15 μm . Diatomitas de dimensiones similares fueron reportadas por Jia et al. (2007) utilizando el sólido comercial Celatom

FW80. Mediante las micrografías de barrido se corroboró que la diatomita tiene un gran volumen vacío, además de una estructura altamente porosa.

La composición elemental de las TD, según lo determinado por EDS luego de realizar 7 bombardeos en diferentes superficies, fue de 82,3% SiO₂; 10,4% Al₂O₃; 3,9% Fe₂O₃; 1,5% MgO; 1,3% CaO y 0,5% K₂O, en concordancia con los valores reportados en la bibliografía para muestras naturales (Danil de Namor, 2012; Caliskan, 2011).

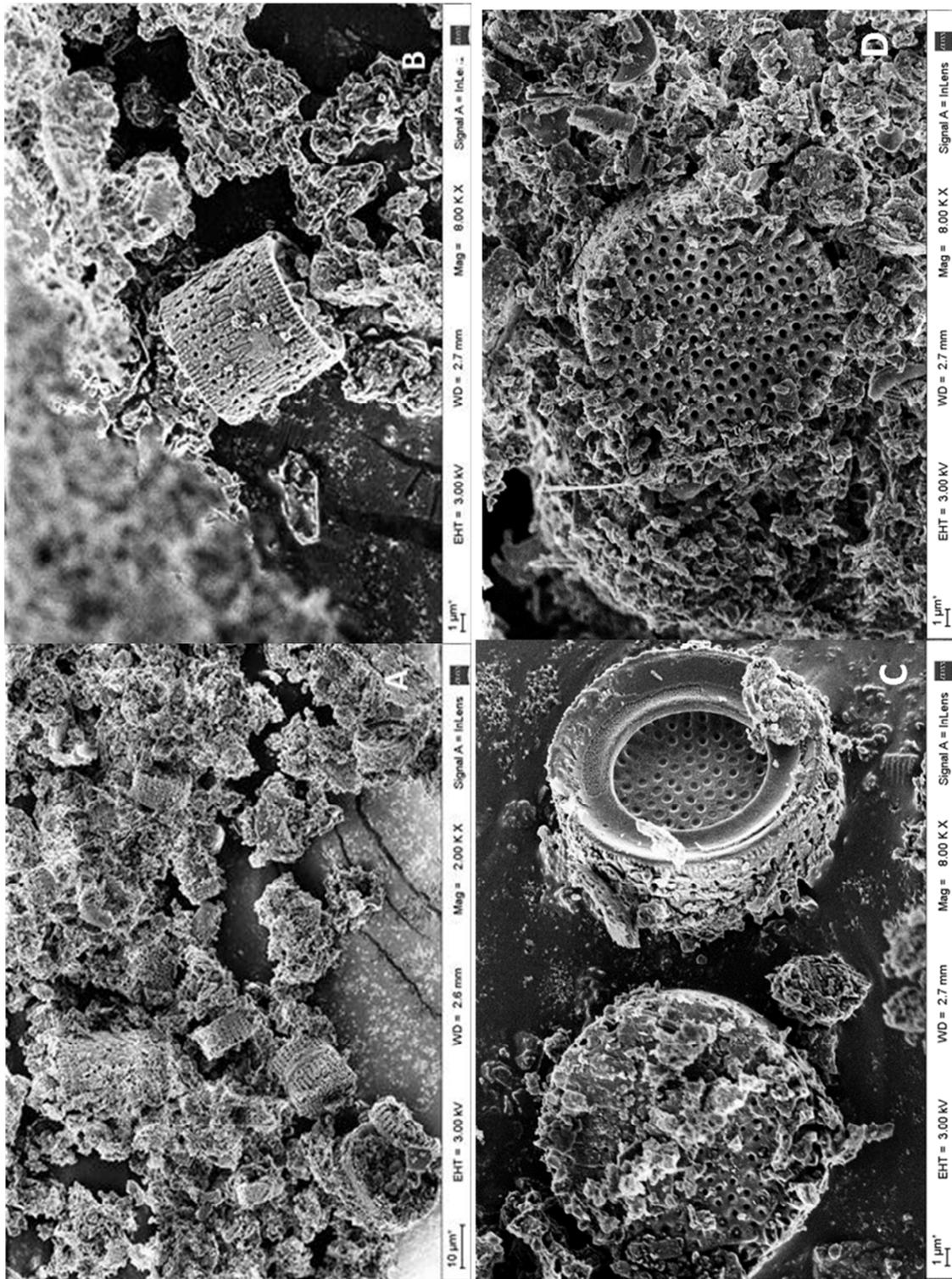


Figura 3 5. Micrografías SEM de las TD con magnificación A) 2.00 KX, B), C) y D) 8.00 K.

El difractograma para las TD (ver figura 3.6) mostró la presencia de esmectita (Sm), cuarzo, minerales de feldespato y materiales amorfos. La TD que se utilizó en este trabajo presentó una mineralogía similar a las diatomitas de origen natural estudiadas en bibliografía (Caliskan, 2011; Khraisheh M. A.-d., 2004) siendo su composición principal sílice (SiO_2) con cantidades menores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O . La montmorillonita (Mt) es uno de los componentes principales del grupo de la esmectita, y está constituida por paquetes de láminas compuestas de una capa octaédrica central de óxido de aluminio intercaladas entre dos capas tetraédricas de sílice. Ambas capas poseen una carga negativa como consecuencia de la sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica y de Al^{3+} por Fe^{2+} y/o Mg^{2+} en la capa octaédrica (Schulze, 2002). Este exceso de carga estructural negativa se compensa con cationes intercambiables (alcalinos o alcalinotérreos) en el espacio entre capas o espacio basal. Los cambios en el espaciado basal pueden ir seguidos de un cambio del pico correspondiente al plano 001 . El cambio del valor del plano 001 de la montmorillonita permite seguir la entrada en la capa intermedia y el intercambio de iones originales de la muestra por cationes orgánicos o moléculas neutras (Gamba, 2017; He, 2010). El valor constante del plano 001 alcanzado a 1,58 nm es característica de una montmorillonita de calcio (Ferrage, 2005).

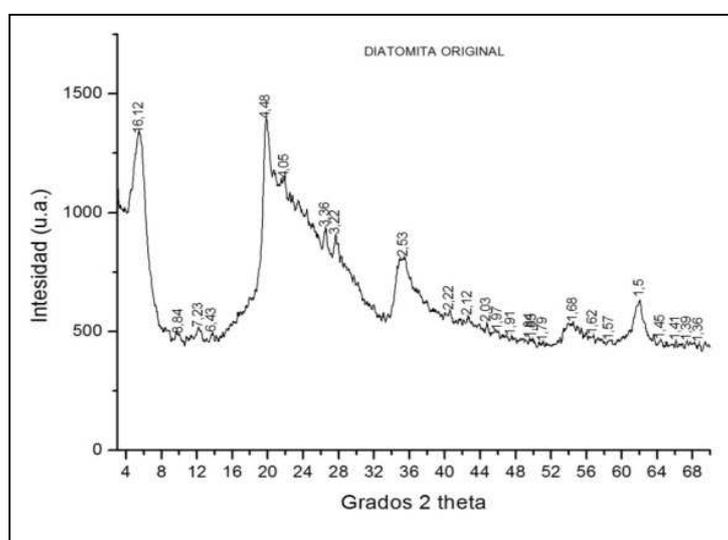
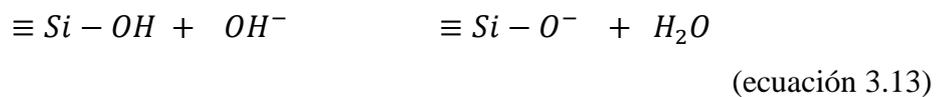
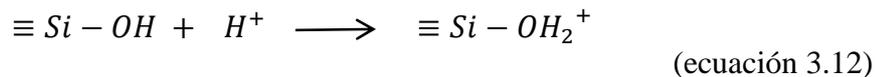


Figura 3.6 DRX de las TD comerciales. Valores expresados en nm.

La figura 3.7 muestra las medidas de potencial zeta de las TD, donde se observa una carga superficial negativa en todo el intervalo de pH estudiado. Los valores negativos moderados y la aparente ausencia de punto isoeléctrico para todo el rango de pH se han asociado a la presencia de grupos alumino-silicatos que tienen una carga

negativa permanente y un comportamiento independiente del pH (Nishimura, 2002). Por lo tanto, el resultado obtenido se corresponde con el hecho de que las especies silicoaluminadas son el componente principal de las TD estudiadas (Tschapek, 1979; Thomas, 1999). Además, se observó que el PZ se hace más negativo a medida que aumenta el pH, este resultado es similar a lo informado por Sheng (2009). Los equilibrios ácido-base de los grupos silanol se muestran en las ecuaciones 3.12 y 3.13 que presentan valores de pKa de 5,6 para los grupos silanol en el plano y 8,5 para los que se encuentran fuera del plano en la superficie del cuarzo (Sulpizi, 2012).



A pH bajos los grupos silanol se encuentran protonados y aportan carga positiva al sólido. A medida que aumenta el pH, las ecuaciones 3.12 y 3.13 muestran que se incrementará la carga negativa, por lo que la carga superficial se hace más negativa.

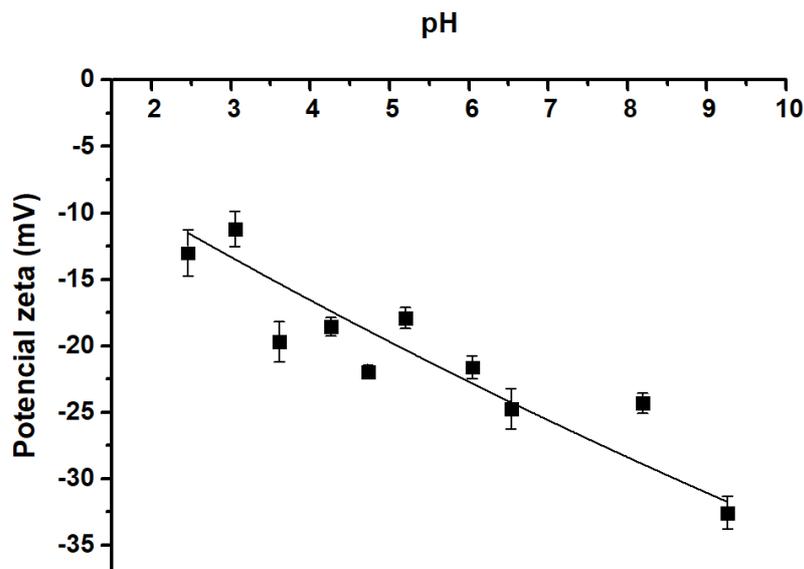


Figura 3.7 Curva de potencial zeta vs. pH para las TD.

El espectro de FTIR (figura 3.8) presenta las bandas características de las diatomitas. La frecuencia de la vibración y la asignación de las mismas se enumeran en la Tabla 3.1. La banda ancha que se observa alrededor de los 3436 cm^{-1} se debe a los grupos silanoles (Si-OH). Sin embargo, es difícil distinguir diferentes especies de hidroxilo. Como las diatomitas adsorben agua debido a su alta porosidad, en los espectros IR el pico de los grupos hidroxilo correspondientes a los silanoles está

superpuesto con el pico ancho de los grupos hidroxilos del agua estructural (Yuan, 2004). La presencia de SiO_2 se verifica mediante las bandas a 1047 y 469 cm^{-1} que se atribuyen al estiramiento asimétrico del grupo siloxano ($-\text{Si-O-Si}-$) y a las vibraciones de flexión de dicho grupo respectivamente (Wu, 2002). La banda a 1635 cm^{-1} y el pico a 796 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del agua estructural (Caliskan, 2011; Caliskan, 2010).

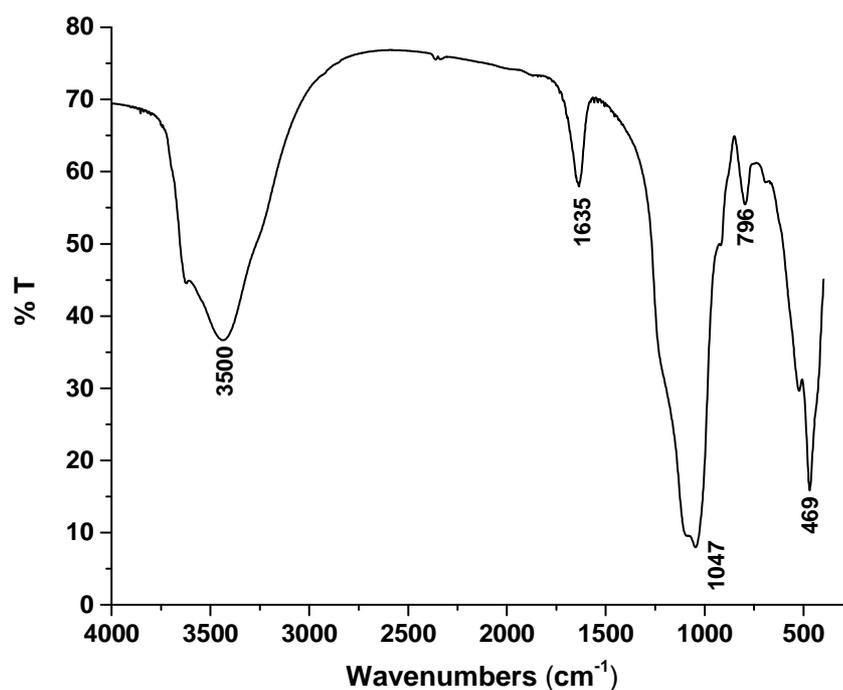


Figura 3.8 Espectro de FTIR de las TD

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
3436,5	<ul style="list-style-type: none"> – estiramiento de grupos hidroxilo de la diatomita – estiramiento de grupos hidroxilo unidos a la diatomita – estiramiento del O-H del agua
1635	vibración de flexión H-O-H del agua
1047	estiramiento asimétrico del grupo siloxano
796	vibración del grupo silanol
469	vibraciones de flexión del grupo siloxano

Tabla 3.1 Resumen de las frecuencias y asignaciones del espectro IR de las TD

Los resultados de ATG/Tg de la muestra TD se pueden observar en la figura 3.9. Se detectaron diferentes pasos durante la descomposición térmica. El primer paso

principal (zona I en la figura 3.9, entre 25 y 150 °C) se debe a la deshidratación del agua físicamente adsorbida y/o atrapada mecánicamente (Mendioroz, 1989).

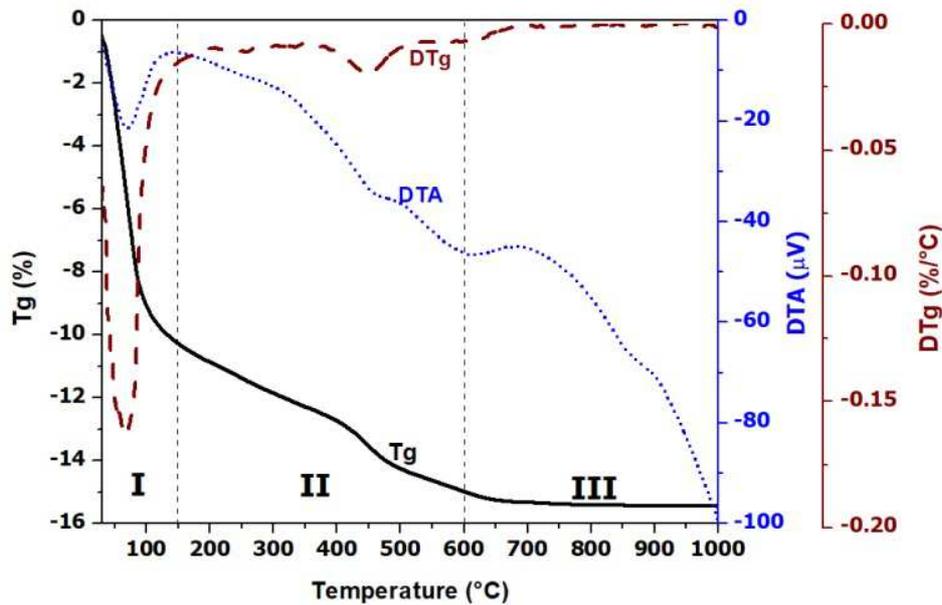


Figura 3.9 Curvas de Tg, DTg y DTA de las TD en el rango 20-1000 °C

Los diferentes datos de pérdida de masa disponibles en la literatura pueden explicarse no solo por las diferencias en la composición mineral sino también por el tamaño de las partículas, el área de superficie y la humedad de las muestras (Mendioroz, 1989). El segundo paso es asignado a la combustión de materia orgánica (zona II en la figura 3.9 entre 150 y 600 °C), que muestra una pérdida de masa del 4,88 %. Alrededor de 750 °C se produce la descomposición de los carbonatos de los metales alcalinos y alcalinotérreos; sin embargo, este proceso no parece ser significativo para las TD. La pérdida de masa que se produce de 600 °C a 900 °C (zona III en la figura 3.9) se atribuye principalmente a la deshidroxilación de los grupos Si-OH (Sarıkaya, 2000; Yariv, 2004). Por otro lado, Ma y colaboradores (2015) demostraron que la materia orgánica (tal como los ácidos fúlvicos y húmicos) en la diatomita también se puede eliminar a temperaturas superiores a 600°C. En el caso de las TD, se obtuvo una pérdida de masa total de 5,54 % en el rango de temperatura de 150–900 °C.

3.5.2 Estudios de Adsorción

Las isothermas de adsorción se usan para analizar y/o describir el comportamiento observado experimentalmente. A continuación, en la figura 3.10, se observa la isoterma

de adsorción obtenida para las TD con respecto a cinc (II), con los diferentes ajustes: Langmuir, Freundlich y Sips.

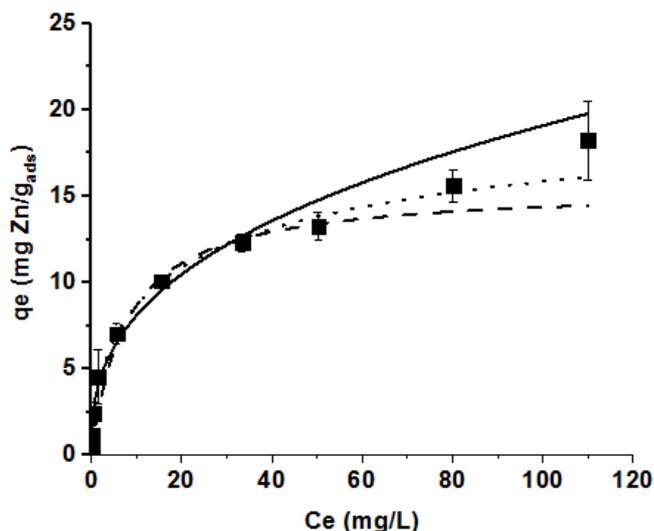


Figura 3.10 Isoterma de adsorción de las TD ajustada por el modelo de Langmuir (—), Freundlich (— · —) y Sips (····)

Si comparamos sólo los modelos clásicos, tanto Langmuir como Freundlich responden bien a los valores experimentales, pero de acuerdo con los valores de RMSE y R^2 (Tabla 3.2), la adsorción de cinc (II) en las muestras TD se describe mejor usando el modelo de Langmuir que considera sitios de interacción con fuerza similar. La $Q_{m\acute{a}x}$ obtenida para las TD (16 mg/g) es comparable con la diatomita modificada por (Caliskan, 2011). Los valores de K_L obtenidos son mayores a los que se encontraron en bibliografía para diatomitas naturales y modificadas con respecto a cinc (II) (Danil de Namor, 2012). Si se observan los parámetros obtenidos según el ajuste de Freundlich, un valor de $n > 2$ indica una buena adsorción (Koyuncu, 2007).

Langmuir		Freundlich		Sips	
K_L	$0,12 \pm 0,03$	K_F	$3,4 \pm 0,3$	K_s	$0,17 \pm 0,02$
$Q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	16 ± 1	-----	-----	$Q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	22 ± 2
(mmoles/g)	$0,24 \pm 0,02$			(mmoles/g)	$0,34 \pm 0,03$
-----	-----	n	$2,7 \pm 0,2$	n_s	$0,57 \pm 0,03$
R^2	0,9854	R^2	0,9839	R^2	0,9986
RMSE	0,68	RMSE	1,14	RMSE	0,82

Tabla 3.2 Parámetros obtenidos para la adsorción de Zn(II) en presencia de TD con los diferentes modelos.

El modelo de Sips, es el que presenta un mejor ajuste a los valores experimentales ($R^2 > 0,99$). Esto indica que las TD a concentraciones bajas de adsorbato se comportan según el modelo de Freundlich identificando sitios de interacción diferentes con fuerzas diferentes y, a altas concentraciones, la adsorción es en monocapa, como predice el modelo de Langmuir.

3.5.3 Caracterización del producto de adsorción de cinc (II) sobre las TD

Usando SWASV y el método descrito en el apartado 2.4.3 del capítulo anterior se determinó la concentración de cinc (II) en la solución original y en los sobrenadantes. La figura 3.11 muestra cómo disminuyó la señal (corriente) luego de poner en contacto la solución del catión metálico con las TD, indicando una significativa retención del metal por parte del sólido.

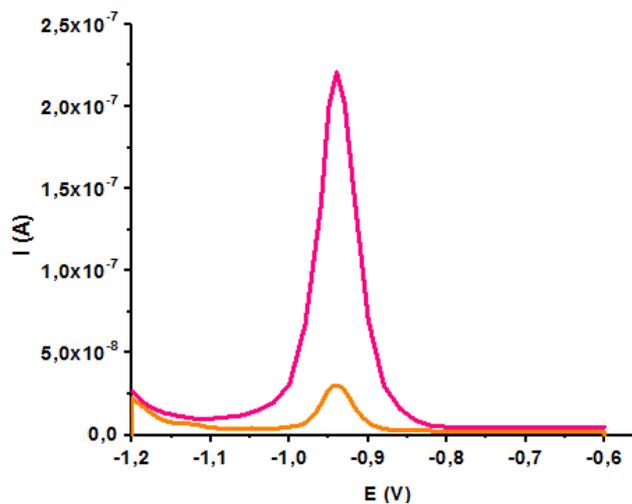


Figura 3.11 Intensidad de corriente vs Potencial de la solución de [Zn] 0,01M antes (—) y después (—) de estar en contacto con las TD (dilución 1 μ L en 15mL de HNO₃ 0,01M).

La morfología de las TD luego de la incorporación del metal no evidencia cambios, (ver figura 3.12 A y B). Sin embargo, en el espectro de SEM-EDS, aparece la señal correspondiente al Zn (ver figura 3.13).

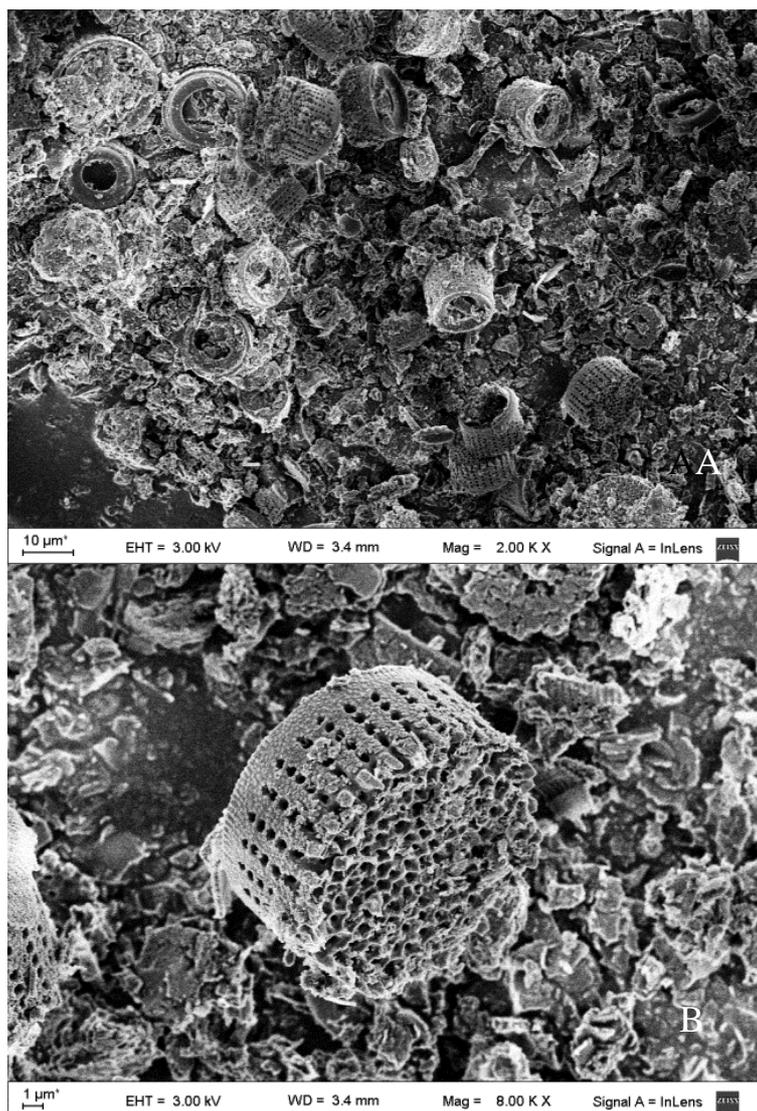


Figura 3.12 Micrografías SEM de TD-Zn con magnificación A) 2.00 KX y B) 8.00 KX.

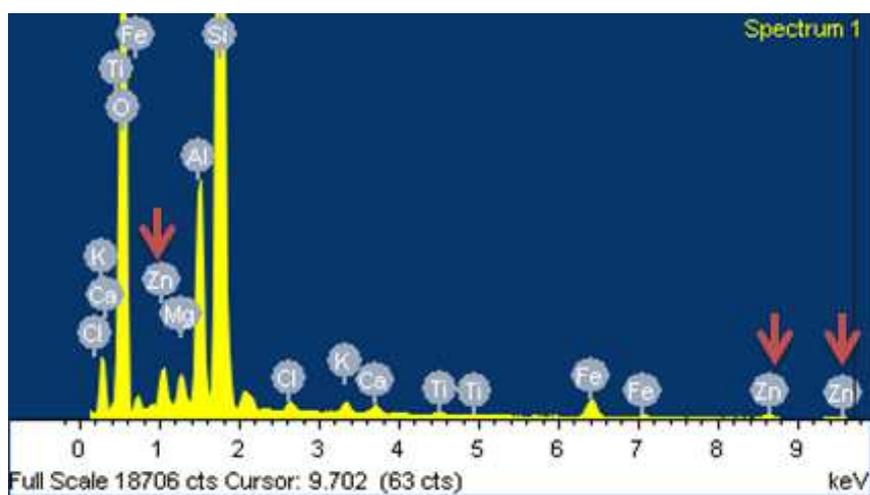


Figura 3.13 Espectro SEM-EDS de las TD-Zn.

Si se analiza el DRX de las TD-Zn (figura 3.14 B) no se observa corrimiento de las señales. Sólo se detecta un cambio correspondiente al plano 001 de 0,04 nm (figura 3.14 A), que podría asignarse a la entrada de metal en la intercapa de la esmectita. Este resultado es coincidente con la presencia de Zn (II) observada en el análisis elemental, y su posible incorporación dentro de la estructura interlaminar de las TD.

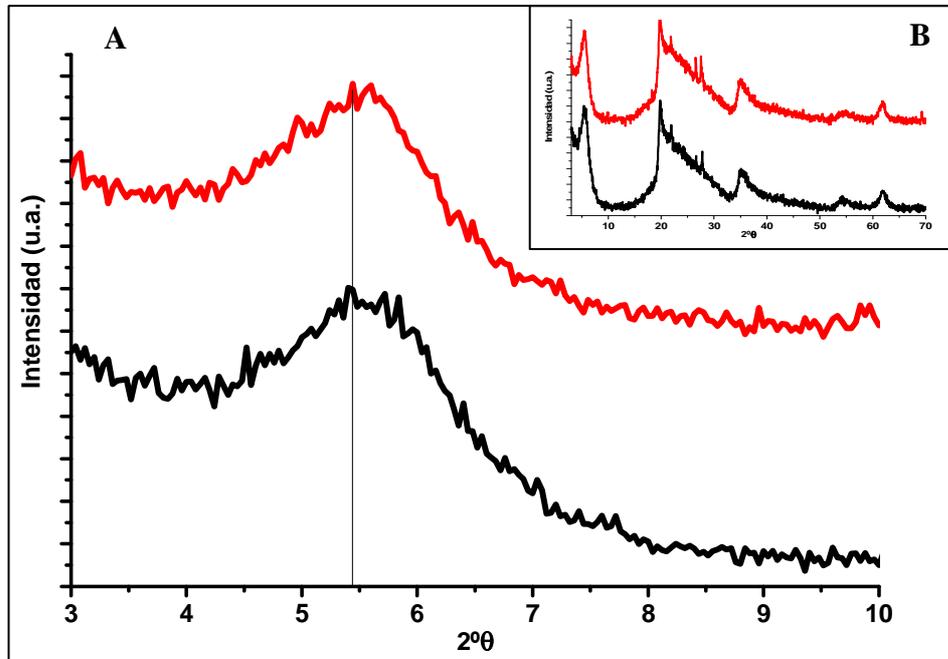


Figura 3.14 DRX comparativo de TD (—) y TD-Zn (—) (A) entre 0 -70 y (B) zoom entre 3-10.

Las medidas de PZ para el sólido TD-Zn (figura 3.15) muestran que la carga superficial presenta un desplazamiento a valores más positivos, con respecto a las TD. Este desplazamiento indica que la carga total negativa del sólido disminuye (se hace más positiva) debido a la incorporación superficial de cargas positivas aportadas por los cationes Zn^{2+} retenidos por el sólido. La incorporación de cinc (II) se da tanto en la estructura interlaminar, como se evidenció por DRX, como en la superficie de las diatomitas. Se observa además, que en ambos sólidos la disminución de la carga superficial con el pH es similar (presentan pendientes similares) lo que sugiere que el cambio puede deberse a la protonación a pH bajos de los grupos silanoles libres y que el protón no desplazaría a los cationes metálicos unidos al sólido.

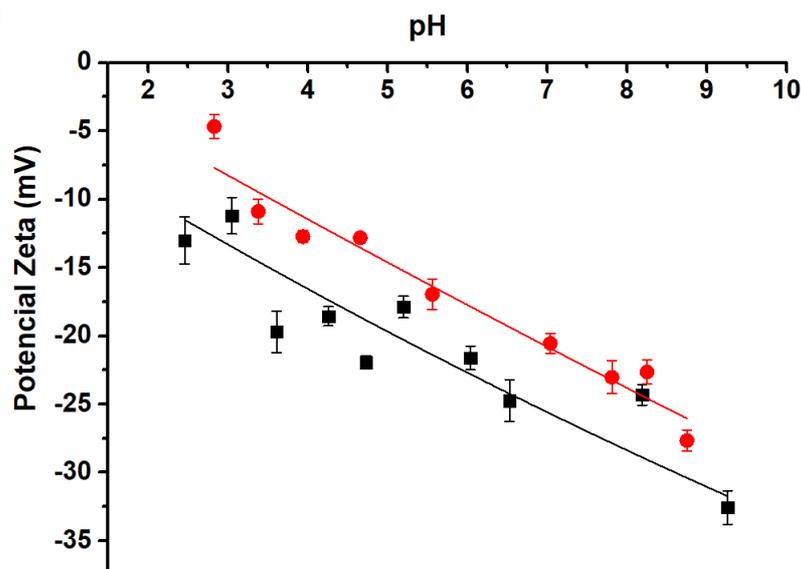


Figura 3.15 Medidas de potencial zeta las para las TD (■) y TD-Zn (●) en el rango de pH de 2 a 10.

La figura 3.16 corresponde al espectro FTIR de las TD-Zn en comparación con las TD, en ambas determinaciones se utilizó la misma masa. En el gráfico se observa que no hay aparición de bandas nuevas con la incorporación del catión metálico, pero sí se observa que las bandas correspondientes a los estiramientos de los silanoles y los siloxanos disminuyeron su intensidad tras la adsorción. Estos cambios pueden deberse a que hay menos grupos Si-OH y $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ disponibles por la interacción química entre los pares de electrones libres de los oxígenos con el ión metálico. Además, hubo un corrimiento de los picos a longitudes de onda menores: por ejemplo, la banda del estiramiento de los hidroxilos pasó a 3442 cm^{-1} y la del estiramiento asimétrico del grupo siloxano se movió a 1051 cm^{-1} . Estos resultados pueden explicarse porque la interacción entre los átomos de oxígeno y el cinc hace que el enlace sea más rígido y por lo tanto, requiera más energía, generando el corrimiento observado.

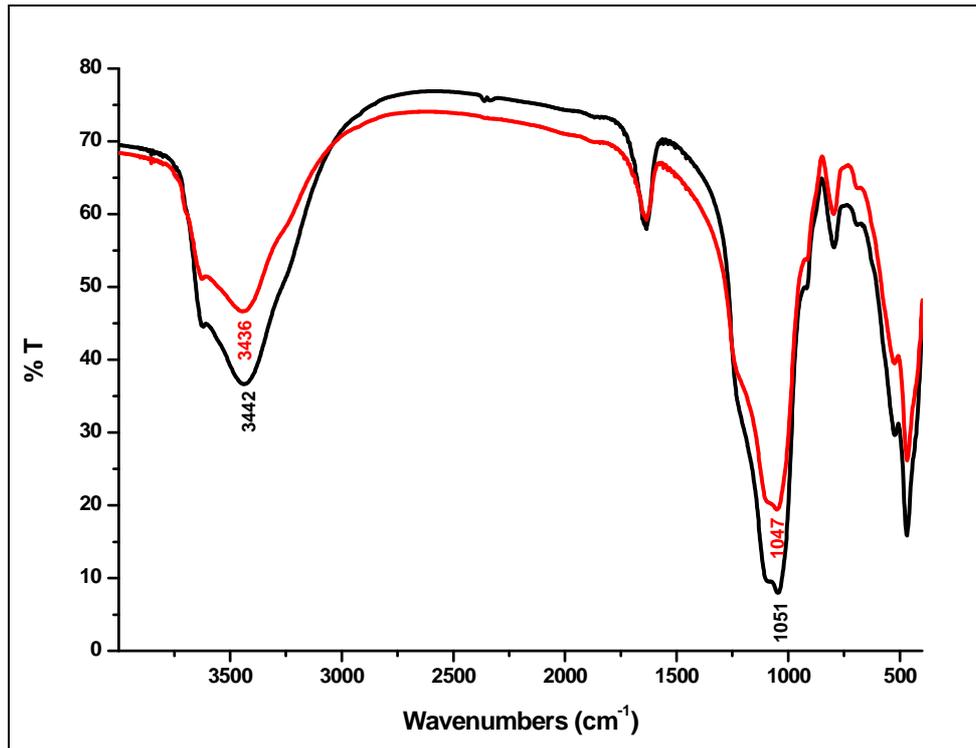


Figura 3.16 Espectro FTIR comparativo entre las TD (—) y TD-Zn (—).

En resumen, tanto la caracterización del sólido luego de estar en contacto con soluciones de cinc (II) como el análisis de los sobrenadantes, confirman que las TD tienen la capacidad de retener los cationes Zn^{2+} . La incorporación se da tanto en la intercapa de la esmectita (uno de los componentes principales de las TD), como en la superficie.

3.5.4 Capacidad Complejante Superficial

Los datos obtenidos de Zn^{2+} en equilibrio con el sólido, empleados en la construcción de las isotermas de cinc (II), pudieron ser analizados para determinar la CC superficial de las TD. Para ello se extendió el análisis en solución al caso de ligandos inmovilizados en un sólido, como se explicó en el apartado 3.4.4. La curva de titulación correspondiente a las TD (figura 3.17) se construyó haciendo uso de los datos de Ce, que representaría la concentración de metal lábil (Zn') para cada una de las concentraciones agregadas (Zn_t).

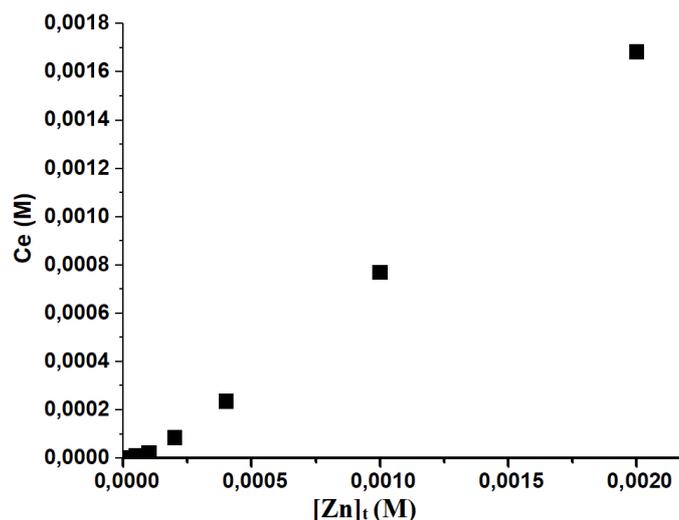


Figura 3.17 Curva de titulación de las TD con cinc (II).

El gráfico de Scatchard (figura 3.18) muestra dos regiones aparentemente lineales. De esta forma, podemos inferir que hay como mínimo dos sitios activos en las TD, $[=S_1]$ y $[=S_2]$. Las constantes de unión se cuantificaron a partir de las pendientes de las regiones lineales. Al realizar los cálculos se encontró que la fuerza de uno de estos sitios es moderada, con un valor de constante del orden de 10^5 , pero el otro presenta una fuerza menor, por lo que podría ser pensado como un único sitio. Este resultado se corresponde con lo observado por el análisis de los modelos matemáticos, donde las TD respondieron al modelo de Langmuir que supone una cantidad de sitios homogéneos, pero también al modelo de Freundlich, que sugiere heterogeneidad de sitios.

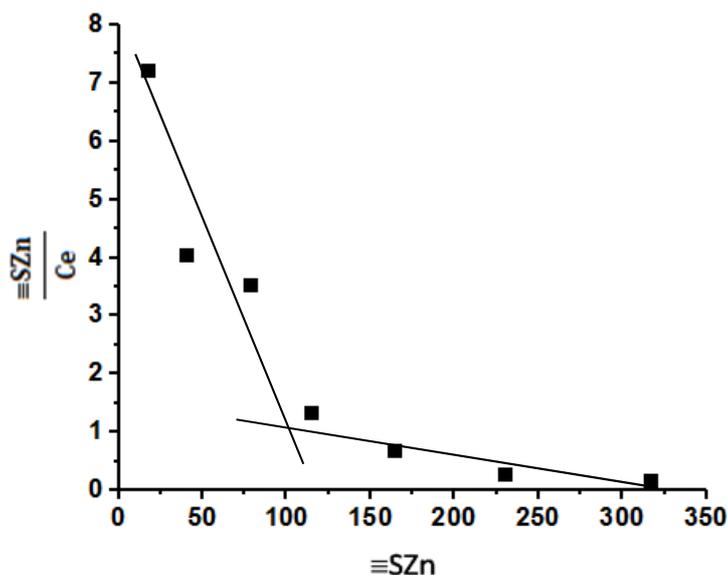


Figura 3.18 Gráfico de Scatchard para las TD

3.6 Conclusiones parciales

En este capítulo se estudió la adsorción de cinc (II) en una TD comercializada para uso como piedras sanitarias para gatos. El adsorbente en primera instancia fue caracterizado mediante SEM-EDS, DRX, potencial zeta, FTIR y ATG/TG. Se evaluó la capacidad de las TD de retener cinc (II). Para ello se obtuvieron las isothermas de adsorción y se ajustaron los datos experimentales con diferentes modelos con el objetivo de elucidar el tipo de adsorción. Se estimó también la capacidad complejante de las TD estudiadas. Además, se caracterizó el producto resultante de la adsorción con cinc (II) mediante las mismas técnicas aplicadas a las TD para contribuir a la comprensión del proceso de adsorción y estudiar la posibilidad de uso como adsorbente de cinc (II).

La mineralogía que se encontró en las TD fue similar a las diatomitas estudiadas en bibliografía por varios autores. La composición, obtenida por SEM-EDS, fue sílice como SiO₂ (82,3 %), Al₂O₃ (10,4 %), Fe₂O₃ (3,9 %), y cantidades menores de MgO, CaO y K₂O. Los resultados por DRX mostraron que las TD comerciales están compuestas por esmectita, cuarzo, minerales de feldespato y materiales amorfos. Los gráficos de potencial zeta evidenciaron que las TD tienen una carga superficial negativa en todo el intervalo de pH estudiado, coincidiendo con SiO₂ como componente principal. Los estudios de FTIR y ATG-Tg mostraron las señales propias de las diatomitas: bandas de vibración características de los silanoles y siloxanos reportados en bibliografía, y pérdidas de masa correspondientes al agua adsorbida, a la deshidroxilación de los Si(OH)_n y pérdidas de masa debido a materia orgánica presente como impurezas en la diatomita.

Las TD mostraron una buena retención del cinc (II). El estudio del producto de adsorción TD-Zn mostró que, si bien hay incorporación de cinc en la intercapa de la esmectita, evidenciado por la modificación del difractograma, también hay adsorción en la superficie de la diatomita, pues hubo una disminución de la carga superficial negativa de las TD-Zn, coincidente con la incorporación de iones con carga positiva. Las señales de los silanoles y siloxanos se vieron disminuidas luego de la adsorción. Esto ha permitido inferir que la principal adsorción de cinc se da por interacción con los óxidos superficiales presentes en las TD.

Los estudios de adsorción indican que la capacidad máxima de retención de cinc (II) de las TD es de 16 mg/g. El valor obtenido es similar al reportado para diatomita cruda por Caliskan y sus colaboradores (2011). El análisis de la isoterma con los

modelos matemáticos mostró que el modelo de Langmuir es el que presentó el mejor ajuste a los datos experimentales. Este hecho sugiere que los sitios de interacción de la diatomita podrían considerarse localizados, idénticos y equivalentes y que no habría interacciones laterales ni impedimento estérico entre las especies adsorbidas. El estudio de la capacidad complejante superficial mostró que, si bien se pueden identificar más de un tipo de sitio de adsorción, sólo uno sería relevante y presenta una fuerza moderada.

Estos resultados indican que, aunque las TD son un buen adsorbente para el cinc (II), la fuerza de interacción no es tan importante y que permite suponer que la presencia de ligandos que complejen al metal en solución podría afectar la capacidad de retención de las mismas. En el Capítulo 2, se observó que en los baños de segundo enjuague hay un alto contenido de cinc (II) y de ligandos de fuerza moderada. Si se explorara el uso de las TD para retener el metal presente en este efluente, en presencia de dichos ligandos, podría existir una competencia entre estos y las TD por el cinc (II). Quizás sea necesario realizar una modificación en las TD para aumentar la interacción entre las mismas y el catión metálico, con el objeto de mejorar la capacidad de retención.

Capítulo 4
Diatomitas modificadas con HIDA y EDTA: caracterización y retención de cinc (II)

4.1 Introducción

4.1.1 Modificación de diatomitas para la remoción de metales

En el capítulo anterior se destacaron las importantes propiedades de las TD como adsorbente, así como también se mencionó que presentan una abundante disponibilidad. Estas características sumadas a un fácil proceso de purificación, pues en general sólo se necesitan ácidos diluidos y agua, convierten a las TD en un material abundante, y/o adaptable a diversos usos y muy económico, en comparación con los otros materiales sintéticos que se pueden usar para la remoción de contaminantes tales como metales y colorantes. Por tanto, la comunidad científica ha prestado gran atención a este material en los últimos tiempos y se han llevado a cabo una gran cantidad de experimentos para explorar diversas aplicaciones de las TD, no sólo su uso como adsorbente. La figura 4.1 muestra cómo ha aumentado el número de publicaciones en las que se describen TD y TD modificadas para la eliminación de tintes e iones metálicos desde el año 2000 al 2019. En dicha figura se observa que el principal interés se centra en el uso de las TD para la remoción de iones metálicos.

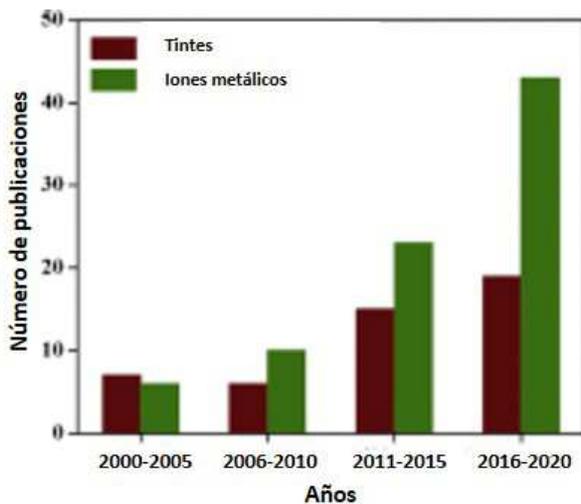


Figura 4.1 Número de publicaciones reportadas del uso de TD y TD modificadas para la eliminación de tintes y iones metálicos desde el año 2000 al 2019 (Adaptado de Sriram, 2020).

Sriram y sus colaboradores (2020) afirmaron que, a pesar de todas las características favorables, las TD pueden presentar algunas limitaciones: sitios de reacción poco disponibles, malas regeneraciones, una relación superficie/volumen relativamente baja y el requerimiento de gran cantidad de sólido en comparación con otros adsorbentes. La eficiencia en la retención de contaminantes, en general, se ve mejorada por modificaciones con otros materiales en la superficie del adsorbente. Por lo tanto, resulta de interés mejorar las propiedades de la superficie de las TD estudiadas y caracterizadas en el capítulo anterior.

Las metodologías disponibles para la modificación de las TD son variadas: la calcinación, la acidificación y la funcionalización inorgánica u orgánica. Las dos primeras formas de modificar las TD han dado origen a una mejora en el área específica, el número de poros abiertos, en la eliminación del agua de coordinación adsorbida y el carbonato. Sin embargo, los rendimientos en la remoción de contaminantes de las TD calcinadas o modificadas con ácido no resultaron ser competitivos en comparación con otros adsorbentes naturales tales como la zeolita, la caolinita y la montmorillonita (Ilia, 2009). Por lo tanto, mejorar la capacidad de retención cambiando las características de la superficie, funcionalizándola con compuestos inorgánicos u orgánicos podría ser una de las opciones más viables y efectivas.

La funcionalización inorgánica de las TD más conocida y utilizada es la que involucra la incorporación de óxido de manganeso en la superficie, buscando mejorar la eliminación de metales tales como el plomo (II), el cobre (II) y el cinc (II) de soluciones

acuosas. Esta técnica fue utilizada por varios investigadores (Sogut, 2017; Li, 2014; Al-Degs, 2001). Caliskan et al. (2011) mediante un tratamiento sencillo usando NaOH y MnCl_2 modificaron una TD de Turquía. La retención de cinc (II) aumentó considerablemente y se encontró que los sitios activos proporcionados por el MnO_2 , formado para adsorber Zn (II), tenían una carga negativa más alta que el SiO_2 que, como bien se indicó antes, es el componente principal de la diatomita (Li S., 2014). Al-Degs y sus colaboradores (2001) mostraron que la incorporación de óxidos de manganeso en las TD mejoró la capacidad de adsorción de Pb^{2+} , Cu^{2+} y Cd^{2+} , y supusieron que la razón de dicha mejora es el incremento de la superficie específica de la diatomita modificada y el aumento de la carga superficial negativa.

Otros autores han ensayado la funcionalización con compuestos orgánicos, mostrando que mejora aún más la capacidad de adsorción de las TD. Los investigadores buscaron incorporar diferentes compuestos en la superficie de la diatomita para aumentar el número de sitios activos para la adsorción de metales. Caner y colaboradores (2015) investigaron la diatomita modificada con quitosano para eliminar Hg (II) de solución acuosa. Esta TD con quitosano mostró un aumento en la eficiencia de retención del catión metálico superior al 70% a pH 7, aunque a pHs <5 ese porcentaje de retención disminuyó debido a una menor quelación del metal a causa de la protonación de los grupos amino del quitosano. Los resultados indican que la retención también se debe a la formación de complejos entre el ligando inmovilizado en la TD y el metal. También se estudió la retención de Pb (II) usando una TD modificada con quitosano (Salih, 2018). En este caso la capacidad de adsorción mejoró con la incorporación del quitosano pero la velocidad de remoción resultó menor. Sha y colaboradores (2018) han aprovechado TD que son residuos industriales de la industria cervecera para la remoción de Ni (II) y Cr (VI). Estas TD residuales, luego del proceso de filtración realizado durante la producción de la cerveza, presentan en su superficie materia orgánica como levaduras y proteínas. Los autores mostraron que los grupos funcionales de estas especies, unidos a la diatomita en el proceso industrial, reaccionan con las especies metálicas en solución acuosa. En otro trabajo que describe una modificación de las TD con surfactantes para la eliminación de metales (Abu-Zurayk, 2015) se observó que, aunque la superficie específica de las TD luego de la modificación con bromuro de hexadeciltrimetilamonio disminuía de 49,78 a 23,71 m^2/g , la capacidad de adsorción del surfactante-diatomita aumentaba en un 23,8 %, 60,1 % y 87,4 % con respecto a la TD cruda para Pb (II), Cr (III) y Cr (VI) respectivamente.

Todos los estudios antes mencionados muestran que la funcionalización orgánica puede incrementar en gran medida la capacidad de adsorción de la diatomita mediante el agregado de grupos funcionales que le brindan una considerable mejora en la retención de metales por la posibilidad de formación de complejos entre los agregados y los cationes metálicos.

4.1.2 HIDA y EDTA

Ante la perspectiva de realizar una modificación de las TD, incorporando en la superficie del adsorbente algún compuesto capaz de complejar a los cationes metálicos, el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) es un interesante candidato (Cheng, 2019; Li, M, 2019). Este ligando es polidentado debido a los grupos funcionales (grupos carboxilo y grupos amino) que presenta en su estructura, ver figura 4.2. Los altos valores de constantes de formación de sus complejos con la mayoría de los iones metálicos (Martell, 2010) lo convierte en un excelente candidato para ser utilizado en la modificación de diferentes adsorbentes de metales (Wang, 2020; Wu , 2019; Mohamad Zaidi, 2018; Li Z, 2016; Repo, 2011).

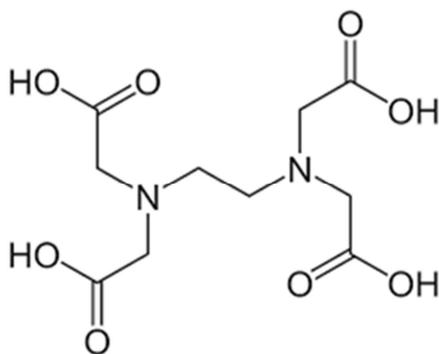


Figura 4.2 Estructura molecular del EDTA.

Durante muchos años, varios investigadores han trabajado con materiales inorgánicos funcionalizados con EDTA. Por ejemplo, Liu y sus colaboradores (2013) han estudiado la capacidad de adsorción de Cu (II) en Fe₃O₄ modificado con EDTA, obteniendo una alta y eficiente capacidad de retención en medio acuoso. Repo (2011, 2010) ha realizado varios trabajos usando EDTA como modificante. En 2010, investigó las propiedades de adsorción de quitosano modificándolo en la superficie con EDTA para mejorar la remoción de iones Co (II) y/o Ni (II) de soluciones acuosas. Los resultados mostraron que la adsorción del EDTA-quitosano fue de 63,0 mg/g para Co (II) y 71,0 mg/g para Ni (II) resultando una eficiencia de remoción mayor al 90% a

partir de soluciones de concentración inicial de Co (II) y Ni (II) de 100 mg/L. Posteriormente, fue mejorando dicho adsorbente, pero siempre manteniendo la modificación con EDTA por su gran capacidad de retención de metales (Zhao, 2017). Wang y colaboradores (2020) investigaron la eliminación mejorada de Cr (III) en aguas residuales orgánicas con alto contenido de sal mediante sílice mesoporosa magnética modificada con EDTA. En dicha investigación se determinó que la retención del metal se daba mediante dos procesos: el intercambio iónico y la formación de un complejo en la superficie debido a la presencia de EDTA.

El HIDA (ácido N-(2-hidroxietil) iminodiacético) también es un ligando polidentado que presenta una estructura similar a la del EDTA, como se observa en la figura 2.8. Es un buen agente complejante para los metales, pero como presenta constantes de formación menores que el EDTA, se lo considera un ligando de fuerza moderada. Su uso como modificador de adsorbentes para la retención de metales no se encuentra tan estudiado. Mc Gillicuddy y sus colaboradores (2013) modificaron una columna de sílice con HIDA y evaluaron la retención de cationes de metales alcalinotérreos y de transición, obteniendo una mejora en la eficacia de la columna. El ácido iminodiacético (IDA) presenta una estructura similar al HIDA, como se puede ver en la figura 4.3, y se ha usado ampliamente para mejorar la retención de cationes metálicos de diversos adsorbentes (Razak, 2018; Cao, 2011; El-Nahhal, 2003). En todos estos trabajos, la mejora en la remoción del metal está asociada a la presencia de los ácidos carboxílicos del IDA, grupo funcional presente también en el HIDA.

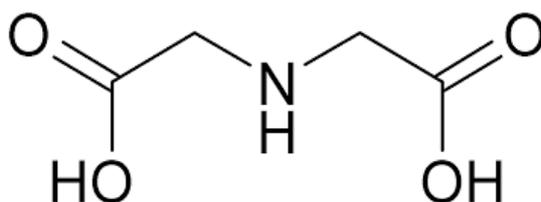


Figura 4.3 Estructura molecular del IDA.

4.2 Objetivos

4.2.1 General de este capítulo

Modificar las TD por adsorción de ligandos orgánicos y estudiar la retención de cinc (II) en sistemas de composición controlada utilizando dichas TD modificadas.

4.2.2 Específicos

- Estudiar la adsorción de HIDA y EDTA en las TD, usando los ligandos en diferentes concentraciones para optimizar la modificación.
- Caracterizar los productos de adsorción de las TD con los ligandos para evaluar si hay modificación de las TD por la incorporación de los ligandos.
- Estudiar la adsorción de cinc (II) por parte de las TD modificadas.
- Evaluar si la modificación con los ligandos orgánicos mejora la retención del catión metálico.

4.3 Materiales y Métodos

4.3.1. Reactivos

Las TD utilizadas son las que se caracterizaron en el capítulo anterior (apartado 3.5.1). Las soluciones de los ligandos orgánicos se prepararon a partir de ácido N-(2-hydroxyethyl) iminodiacético (HIDA) y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) de grado analítico, Sigma. Para la preparación de todas las soluciones se empleó agua Millipore (18,2 M Ω .cm). Las soluciones estándar para las cuantificaciones de Zn (II) se prepararon a partir de un patrón certificado de 1000 ppm (Merck Certipur). Para los estudios de adsorción se utilizó sulfato de cinc heptahidratado, marca J. T.Baker. Los ajustes de pH se realizaron con HNO₃ concentrado (Merck) y NaOH (Anedra).

4.3.2. Modificación de las TD con ligandos orgánicos

4.3.2.1 Preparación de las modificaciones

Para realizar la modificación de las TD se prepararon tres soluciones (500,0mL) de diferente concentración (del orden de 10⁻⁴ M, 10⁻² M y 10⁻¹ M) de cada uno de los dos ligandos, HIDA y EDTA. Cada una de las soluciones se puso en contacto con aproximadamente 3,5 g (a la décima de mg) de las TD y se dejó en reposo por 48 horas. Se separó el sobrenadante del sólido por decantación y centrifugación a 5000 rpm. Los sólidos resultantes se lavaron con agua MilliQ tres veces y se secaron en estufa a 100 °C. Se trabajó con soluciones de tres concentraciones diferentes para cada ligando y se obtuvieron un total de 6 modificaciones de las TD (3 con cada ligando). A cada sólido

obtenido se lo designó con la letra inicial del ligando involucrado en la modificación y con un número que indica el orden de concentración de la solución empleada. Por ejemplo, el sólido obtenido por la modificación con la solución de HIDA 1.10^{-1} M se lo denominó TD-H1. Los 6 sólidos obtenidos (TD-H4, TD-H2, TD-H1, TD-E4, TD-E2 y TD-E1) fueron almacenados en frascos de vidrio cerrados herméticamente hasta su uso. Los sobrenadantes de cada modificación se almacenaron a 4 °C y se determinó la capacidad complejante de los mismos para evaluar la cantidad de ligando en el sobrenadante, es decir, la cantidad no adsorbida por las TD. Las aguas de lavado también se analizaron para evaluar la pérdida de ligando en los lavados. El procedimiento utilizado se describe en el siguiente punto.

4.3.2.2 Análisis de los sobrenadantes

La sorción de HIDA o EDTA en las TD se evaluó determinando la concentración de los ligandos remanentes en los sobrenadantes antes y después del contacto con las TD. Para ello se realizó una valoración y se aplicó SWASV utilizando Zn (II) como agente titulante. Esta técnica se describió en el apartado 2.4.5. Para realizar esta determinación se colocaron en la celda de medición 15,00 mL de buffer MES (ácido 2- (N-morfolino) etanosulfónico) a pH 5,5 (ya que a ese valor se realiza la experiencia de adsorción) y una alícuota del sobrenadante. Como es necesario tener en cuenta la ventana analítica para cada ligando y cada concentración del mismo se necesitó un volumen de sobrenadante diferente y, en algunos casos, realizar diluciones. A continuación, en la tabla 4.1 se indica el volumen utilizado para cada determinación. Las condiciones de las medidas electroquímicas fueron: potencial de preconcentración -1,1 V; tiempo de deposición 60 s; tiempo de equilibrio 3 s; barrido de potencial de -1,2 V a -0,25 V; escalón potencial 0,0051 V; amplitud de pulso 0,01995 V; velocidad de barrido 0,05 V / s. Se trabajó en buffer MES (pH 5,5) en NaNO_3 0,05 M con un electrodo de referencia Ag/AgCl (3M).

Sobrenadante del sólido	Volumen (μL)
TD-H4 y TD-E4	500
TD-H2 y TD-E2	200
TD-H1 y TD-E1 (dilución)	50

Tabla 4.1 Volumen de los sobrenadantes colocados en la celda para CC

4.3.3 Caracterización de TD modificadas

Los sólidos obtenidos luego del contacto de las TD con las soluciones de mayor concentración de ligandos fueron los seleccionados para llevar a cabo su caracterización: TD-H1, TD-H2, TD-E1 y TD-E2. Las técnicas aplicadas fueron las mismas que se usaron para las diatomitas en el capítulo anterior: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS), potencial zeta (PZ), espectroscopía infrarroja (FTIR) y análisis térmico Diferencial/Termogravimetría (ATD/Tg). La preparación de los sólidos para cada determinación fue la misma que se describió en el apartado 3.4.1.

4.3.4 Estudios de adsorción

Con el fin de evaluar si las modificaciones con HIDA y EDTA mejoraban la retención de cinc (II) por parte de las TD se realizaron estudios de adsorción. Para ello, se trabajó de igual forma que para las diatomitas naturales (en *batch*, rango de concentraciones de Zn (II) de 0 a 130 ppm, relación sólido/solución = 1,1 mg/mL, ver sección 3.4.2) y se utilizaron las 6 modificaciones obtenidas. Todas las isothermas se realizaron por duplicado y los resultados obtenidos fueron analizados por los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.

4.3.5 Capacidad Complejante Superficial

Cómo se comentó en el apartado 3.4.4, para la capacidad complejante superficial se usaron los resultados de las isothermas. Se analizaron los sólidos TD-H2 y TD-E2 solamente.

4.4 Resultados y Discusión

4.4.1 Modificación de TD: análisis de sobrenadantes

En la figura 4.4 se muestran las curvas de titulación con cinc (II) obtenidas para las soluciones de HIDA de concentración del orden de 1.10^{-4} M, antes y después del contacto con las TD. La curva de titulación de la solución de HIDA, antes de ser expuesta a las TD, presenta un comportamiento no lineal lo que evidencia la presencia

del ligando en la solución ya que al realizar los agregados del metal el ligando presente lo compleja y se obtiene una señal menor. A diferencia de ésta, la curva de titulación de la solución después de la exposición a las TD, muestra relación lineal por lo que podemos concluir que la concentración de ligandos remanente está por debajo del límite de cuantificación de la técnica en la ventana de trabajo. Estos resultados ponen en evidencia que el contenido de ligandos en la solución luego de estar en contacto con las TD disminuyó notablemente. Se consideró entonces, que el HIDA está adsorbido cuantitativamente en las TD, en las condiciones experimentales utilizadas.

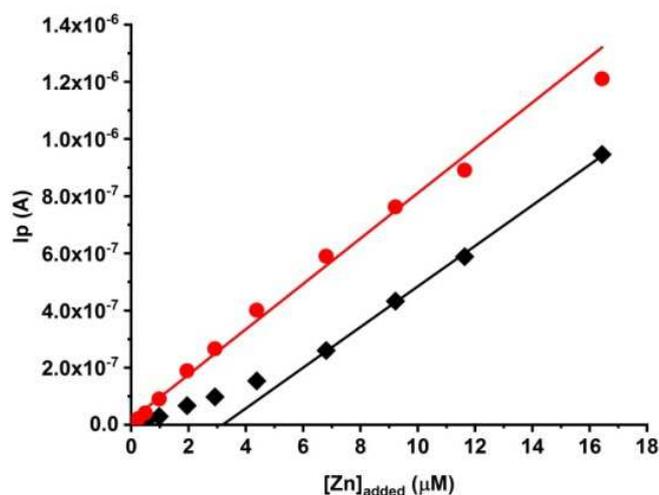


Figura 4.4 Curvas de titulación de la solución HIDA de orden 10^{-4} M antes de la exposición (◆) y la solución sobrenadante después de la exposición a las TD (●).

La solución sobrenadante de HIDA del orden 10^{-2} M luego de la exposición a las TD también muestra una respuesta completamente lineal, lo que nuevamente indica que el ligando se adsorbió cuantitativamente en las TD (figura 4.5).

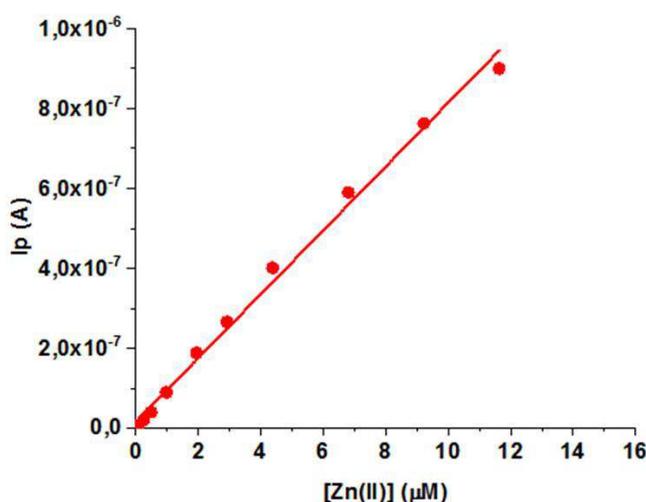


Figura 4.5 Curva de titulación del sobrenadante de la solución de HIDA de orden 10^{-2} M luego de la exposición a las TD (●)

A diferencia de las soluciones sobrenadantes anteriores, en el caso de la dilución del sobrenadante proveniente de la solución de mayor concentración de HIDA ($1 \cdot 10^{-1}$ M), sí pudo observarse y cuantificarse el contenido de HIDA luego del contacto con las TD, obteniendo una concentración menor a la inicial (tabla 4.2).

Ligando	Concentración inicial (M)	Concentración de sobrenadante final (M)	ligando adsorbido (mmol/g)
HIDA	$0,998 \cdot 10^{-1}$	$9,17 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \pm 0,2$
HIDA	$1,02 \cdot 10^{-2}$	< LC*	$1,6 \pm 0,2$
HIDA	$9,92 \cdot 10^{-5}$	< LC*	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$
EDTA	$0,937 \cdot 10^{-1}$	$8,07 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \pm 0,2$
EDTA	$0,99 \cdot 10^{-2}$	< LC*	$1,5 \pm 0,2$
EDTA	$1,01 \cdot 10^{-4}$	< LC*	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$

Tabla 4.2 Concentraciones de las soluciones de HIDA y EDTA, antes y después del contacto con las TD. LC* es el límite de cuantificación de esta técnica, para cada ligando al pH de trabajo.

Los sobrenadantes provenientes de las soluciones de EDTA produjeron resultados similares a los de HIDA.

Los resultados indicaron que en todos los casos hubo disminución de la concentración de ligandos en solución luego de estar en contacto con las TD. Por lo tanto, se puede concluir que las mismas se modificaron por la adsorción de HIDA y EDTA. En base a los resultados, se puede estimar una capacidad de adsorción máxima de ligando que ronda los 0,0016 moles/g en promedio para ambos ligandos.

4.4.2 Caracterización de TD modificadas

Para corroborar los resultados obtenidos en solución, se analizaron los sólidos obtenidos luego del contacto con las soluciones de HIDA y EDTA. Todos los resultados obtenidos se compararon con las TD naturales. El análisis por DRX de los sólidos TD-H2 y TD-E2 (figura 4.6) mostró que no hubo variación en el plano 001 con respecto a la TD, indicando que los ligandos no pudieron ingresar en el espacio interlamina de la montmorillonita, a diferencia de lo que sucedió con el cinc (II). Esto demuestra que la estructura de la diatomita no cambió significativamente después de estar en contacto con los ligandos orgánicos. En general, los compuestos orgánicos se adsorben en la superficie externa del adsorbente (Li, 2015).

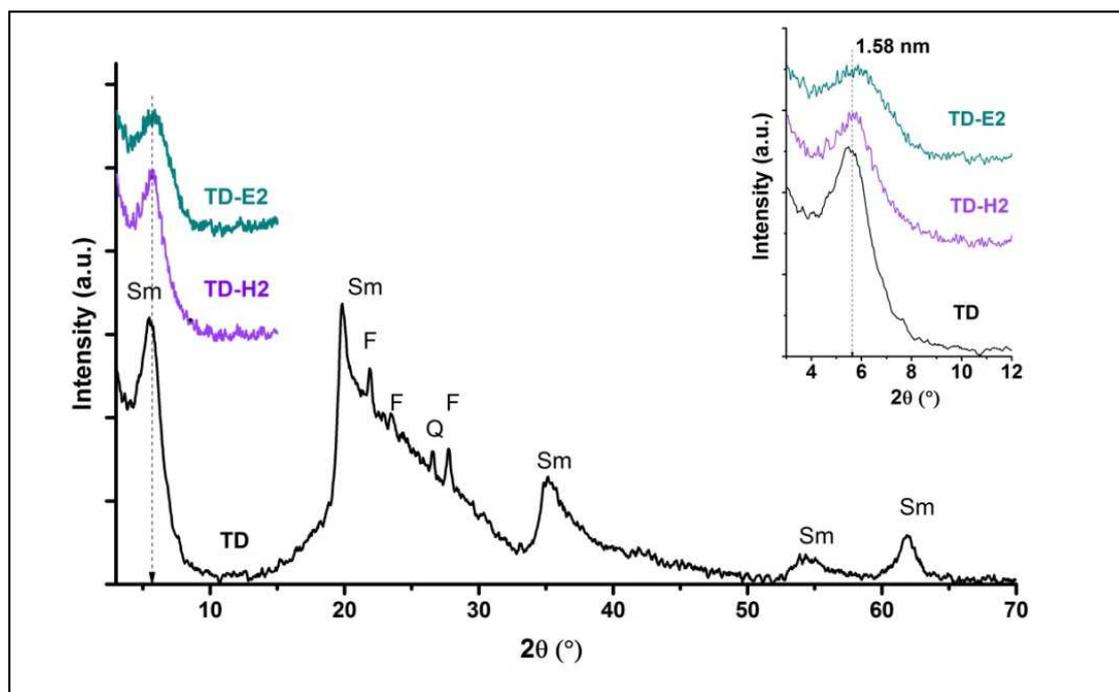


Figura 4.6 DRX de los sólidos indicados. Las abreviaturas son esmectita (Sm), fedelpastos (F) y cuarzo(Q).

El estudio de la composición elemental de los sólidos TD-H2 y TD-E2, mediante el espectro de SEM-EDS, indicó la presencia de carbono (figura 4.7). Esto confirmó que las TD se modificaron con HIDA y EDTA. El porcentaje de retención de los ligandos en las TD según esta técnica es un $32 \pm 9\%$ ($1,8 \pm 0,5$ mmol/g) para HIDA y un $43 \pm 6\%$ ($1,5 \pm 0,2$ mmol/g) para EDTA. Estos resultados coinciden con los obtenidos a partir de la medición de la concentración de ligandos en solución (tabla 4.2.). Una vez confirmada la incorporación de los ligandos orgánicos en las TD, las micrografías de las TD-H2 (figura 4.8) y TD-E2 (figura 4.9) revelaron que la morfología de las TD no se modifica por la incorporación de los mismos.

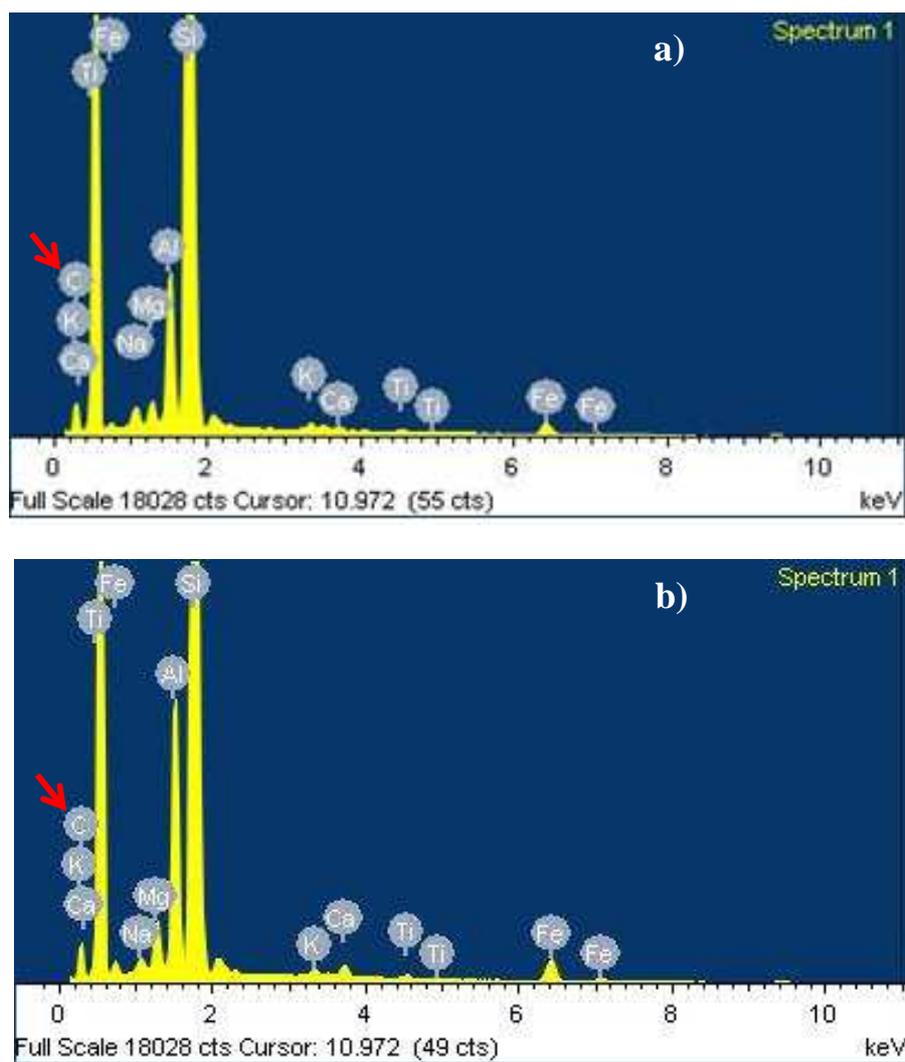


Figura 4.7 Espectro del SEM-EDS de a) TD-H2 y b) TD-E2.

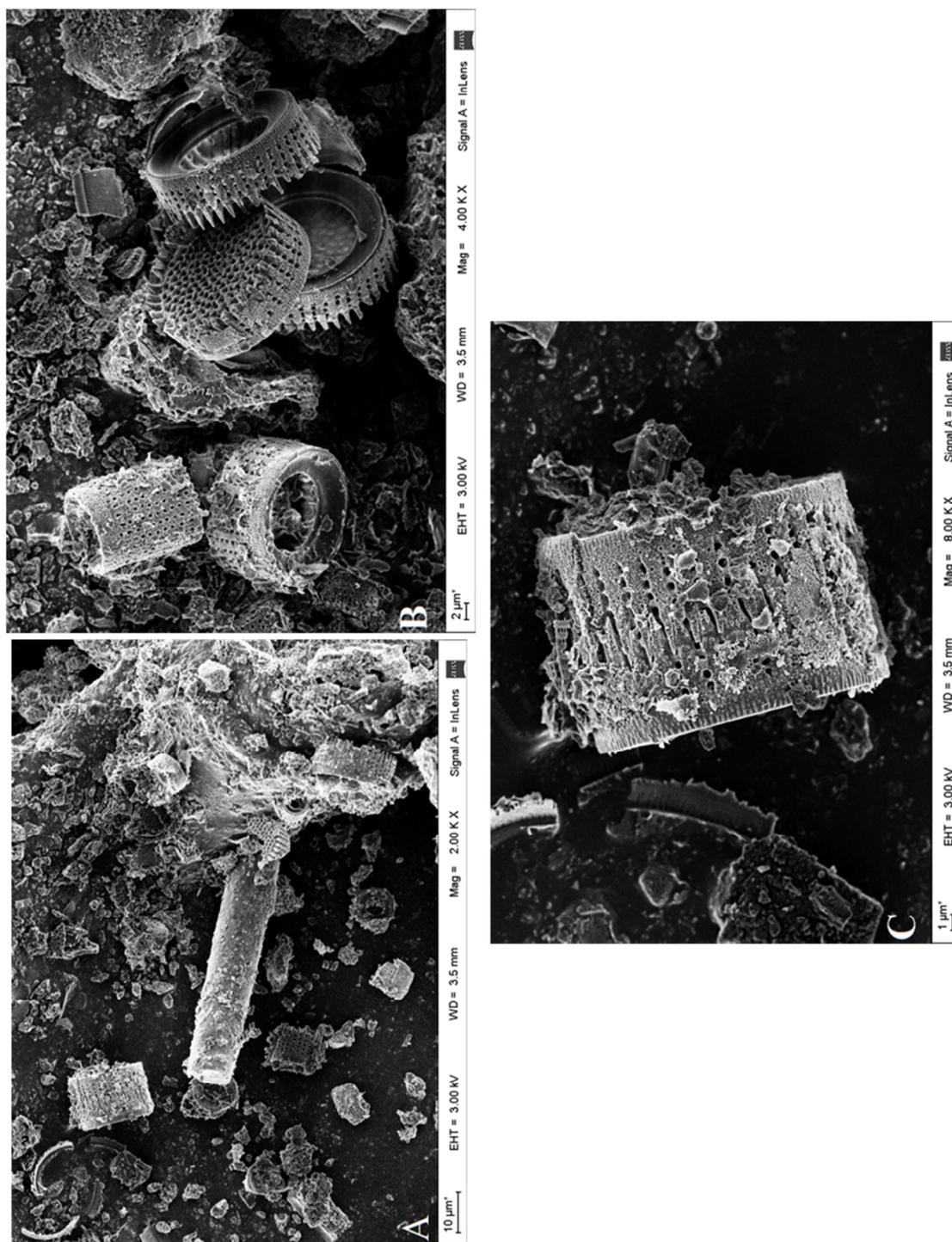


Figura 4.8 Micrografías SEM de las TD-H2 con magnificación A) 2.00KX, B) 4.00KX y C) 8.00KX.

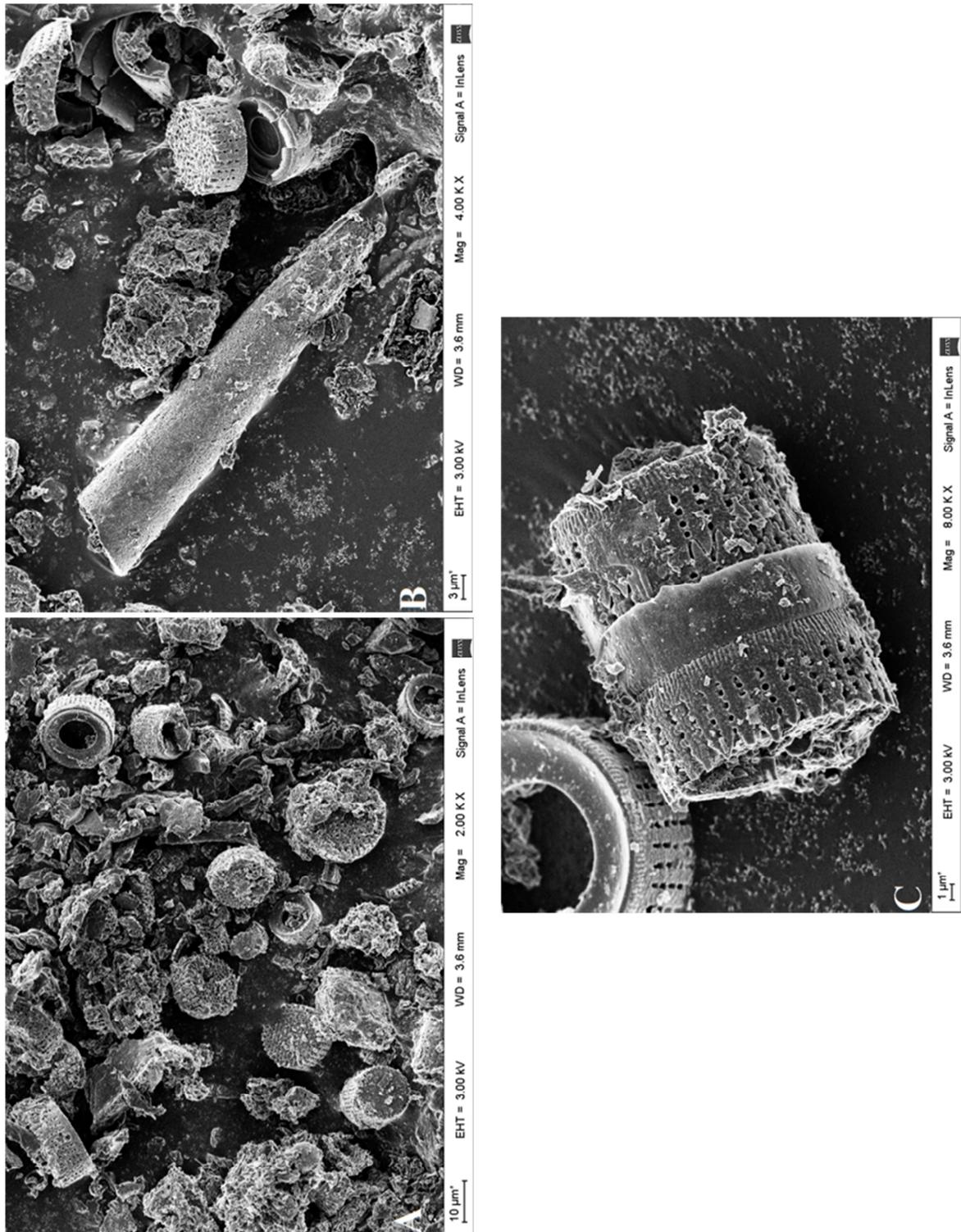


Figura 4.9 Micrografías SEM de las TD-E2 con magnificación A) 2.00 KX, B) 4.00 KX y C) 8.00 KX.

Los estudios de la carga superficial de los sólidos con mayor cantidad de ligando (TD-H2, TD-H1, TD-E2 y TD-E1) mostraron que, al igual que para las TD, la superficie presenta carga negativa en el todo el rango de pH analizado, (figuras 4.10 y 4.11). La incorporación de ambos ligandos hizo que la carga superficial se torne más negativa y este comportamiento se puede explicar a partir del análisis de la estructura de ambos compuestos. Tanto el HIDA como el EDTA tienen grupos carboxílicos cuya desprotonación en solución comienza a pH cercanos a 2, según los valores bibliográficos de las constantes de acidez (pK_{a1} HIDA 2,25 y pK_{a1} EDTA 1,99). Por lo tanto, a pH mayores al mencionado, estos grupos se encuentran ya con carga negativa. La figura 4.11 además evidencia, que el PZ de los sólidos expuestos a la máxima concentración de ligando presentan una carga superficial similar. Parecería que ambos sólidos tienen un comportamiento similar, indistintamente del ligando retenido.

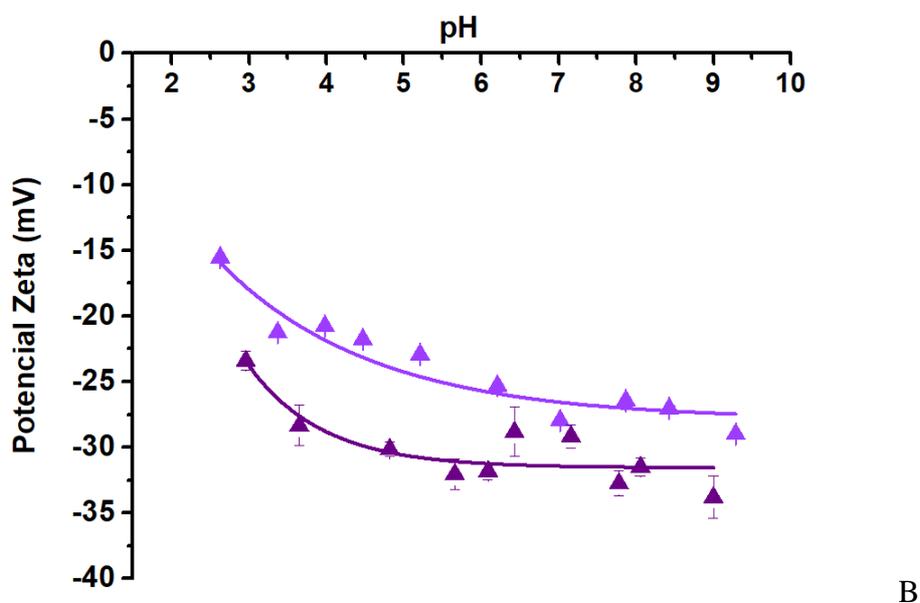


Figura 4.10 Curva de potencial zeta vs. pH para los sólidos TD-H2 (▲) y TD-H1(▲)

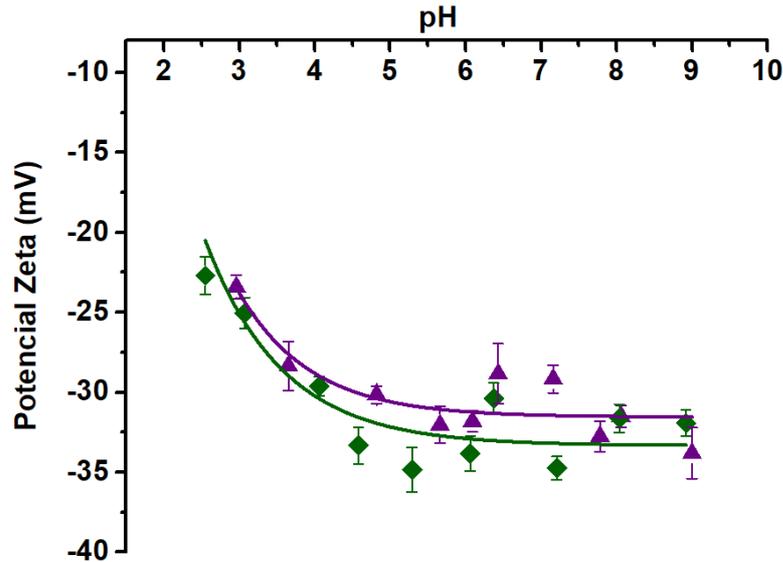


Figura 4.11 Curva de potencial zeta vs. pH para los sólidos TD-H1 (▲) y TD-E1(◆)

Los cambios en la carga de la superficie son una evidencia de que hay una modificación de la misma por la adsorción de ambos ligandos, confirmando que la adsorción de los ligandos en las TD es superficial.

Los espectros de FTIR obtenidos para los sólidos TD-H1 y TD-E1, en comparación con el espectro de las TD, muestran que las vibraciones características de las diatomitas se mantienen, pero son menos intensas y con un ligero desplazamiento hacia longitudes de onda mayores (figura 4.12 y tabla 4.3). Este resultado es coherente con la participación de los grupos silanoles en la interacción con el ligando. Al analizar los espectros de los ligandos (figuras anexo A4.2 y A4.3), se pudo observar que las bandas de vibración características de ambos ligandos se dan en frecuencias que quedan enmascaradas por las bandas anchas e intensas de las TD, impidiendo la visualización de nuevas bandas. La muestra de TD-H1 resultó ser una excepción, pues en este caso, además de la banda de 1637 cm^{-1} (que se asignó a la vibración de flexión H-O-H del agua estructural presente en las TD) se observó una nueva banda a 1701 cm^{-1} que se puede asignar a la vibración del grupo carbonilo de la estructura del HIDA.

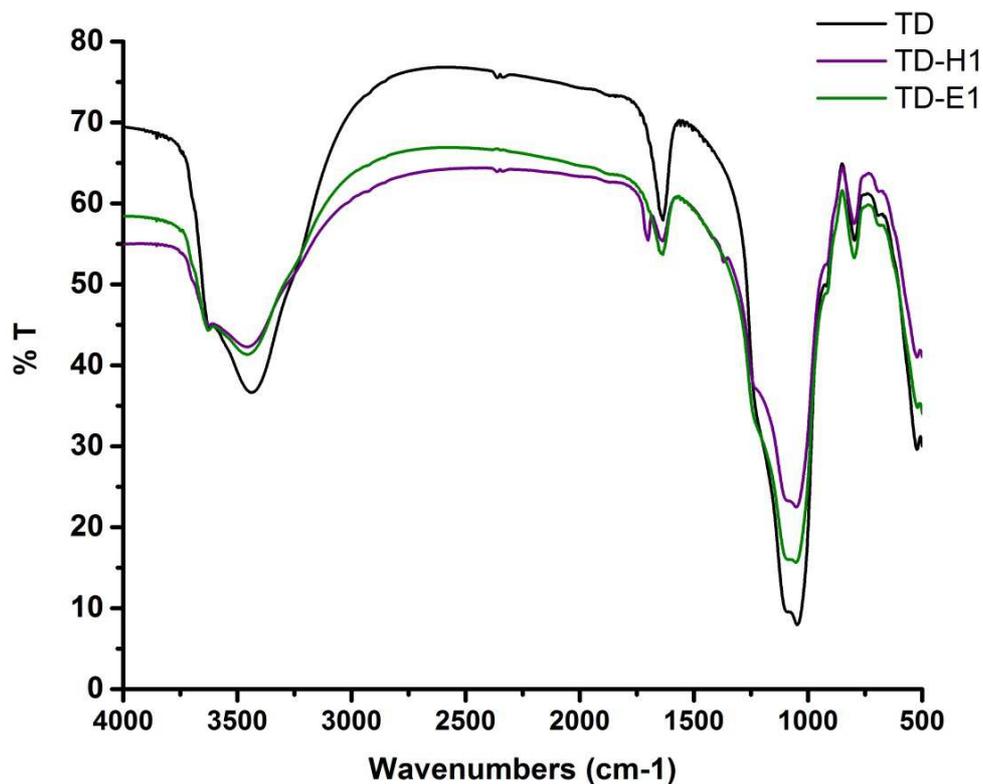


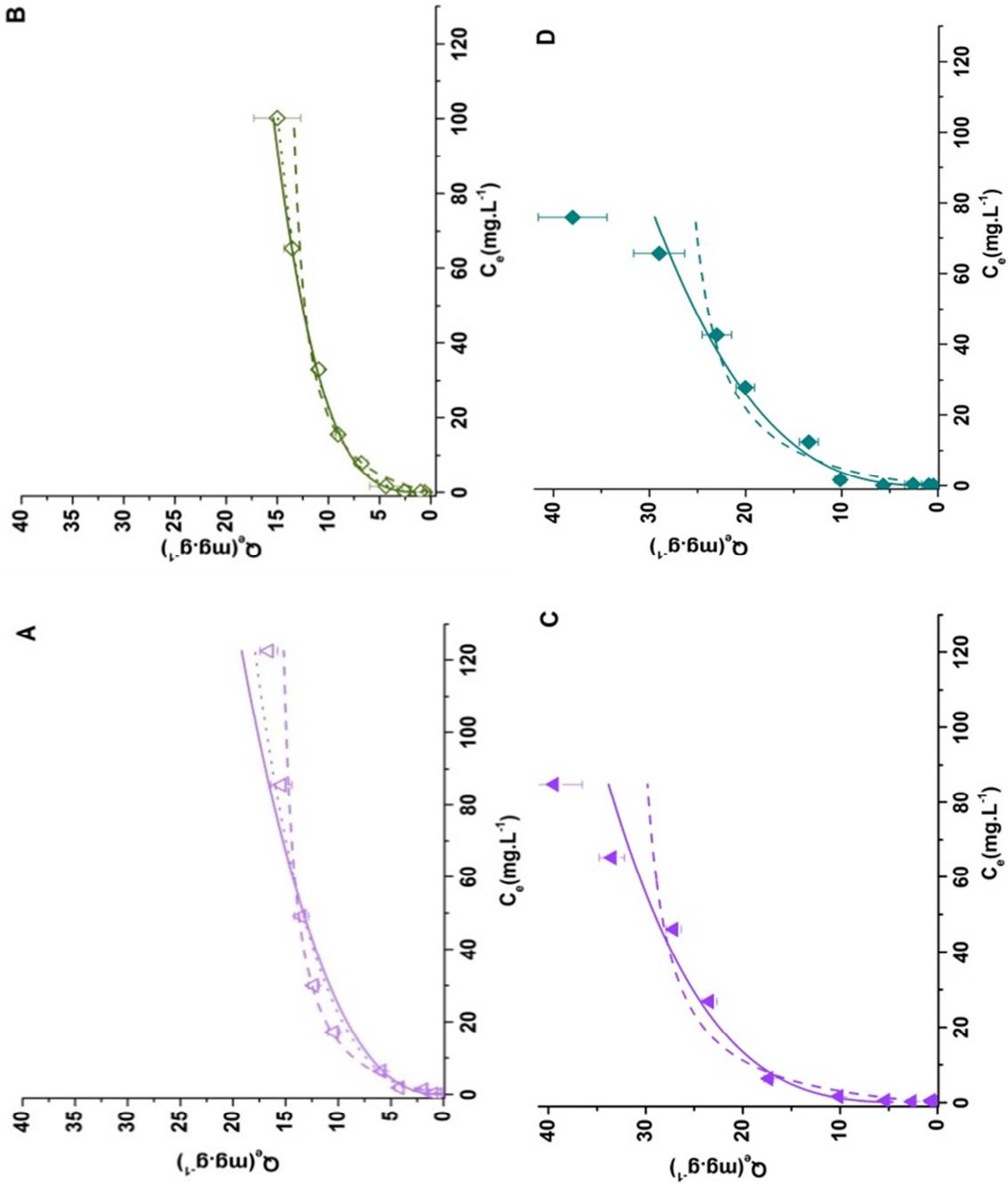
Figura 4.12 Espectro FTIR de las muestras de las muestras indicadas.

sólidos	Frecuencia de vibración (cm ⁻¹)				
	1 ^{er} pico	2 ^{do} pico	3 ^{er} pico	4 ^{to} pico	5 ^{to} pico
TD	3436	1635	1045	796	468
TD-H1	3456	1637 1701*	1051	798	468
TD-E1	3456	1637	1051	798	468

Tabla 4.3 Comparación de las frecuencias del IR de las TD y las TD modificadas que se indican.
*Observación de una nueva banda.

4.4.3 Estudios de adsorción

En la figura 4.13, se pueden observar las isotermas de adsorción de cinc (II) de las 6 TD modificadas, con los respectivos ajustes según los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.



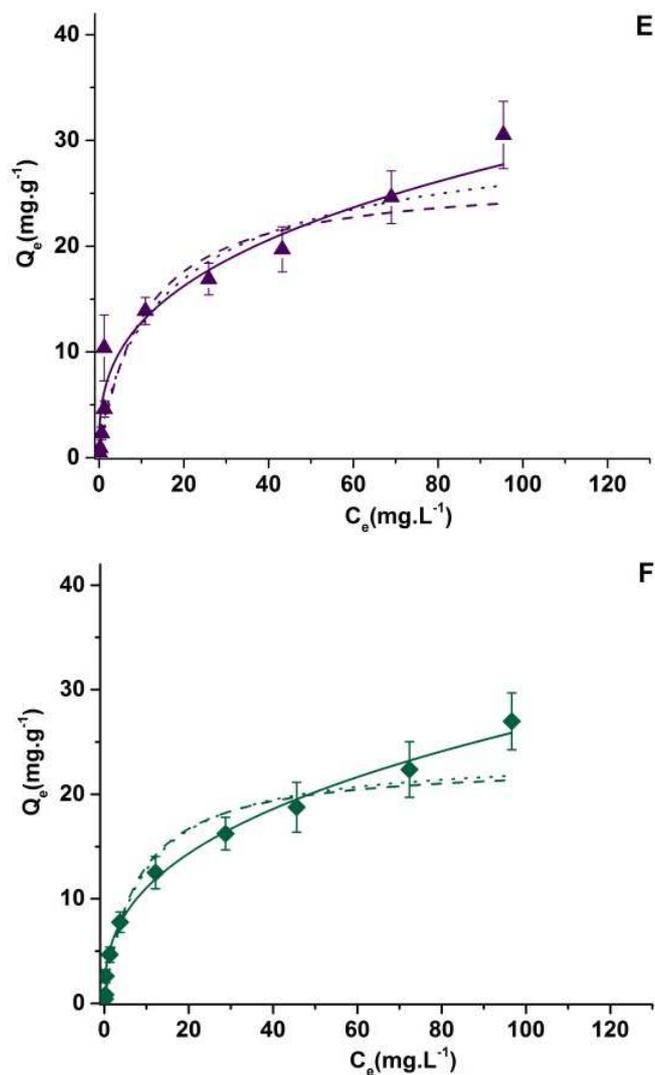


Figura 4.13 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Zn (II) en A) TD-H4 (\triangle), B) TD-E4 (\diamond), C) TD-H2 (\blacktriangle), D) TD-E2(\blacklozenge), E) TD-H1 (\blacktriangle) y g) DE-EDTA1 (\blacklozenge). Las líneas corresponden al ajuste del modelo de Langmuir (- - -), Freundlich (—) y Sips (\cdots)

En la tabla 4.4 se encuentran los valores de los parámetros para los distintos modelos junto con los que describen la bondad del ajuste.

	TD-H4	TD-H2	TD-H1	TD-E4	TD-E2	TD-E1
Langmuir						
Q_{máx}, (mg g⁻¹)	16 ± 4	32 ± 2	27 ± 3	15 ± 1	32 ± 2	24 ± 2
(mmoles g⁻¹)	0,24 ± 0,06	0,49 ± 0,03	0,41 ± 0,05	0,23 ± 0,04	0,49 ± 0,03	0,37 ± 0,03
K_L	0,10 ± 0,07	0,15 ± 0,05	0,10 ± 0,04	0,15 ± 0,07	0,15 ± 0,07	0,10 ± 0,03
R²	0,8216	0,9986	0,9990	0,9945	0,9966	0,9995
RMSE	0,86	3,80	3,23	0,57	9,26	2,39
Freundlich						
K_F	2,7 ± 0,2	10 ± 1	6,0 ± 0,8	4,0 ± 0,2	6,8 ± 0,9	4,4 ± 0,1
n	2,5 ± 0,1	3,5 ± 0,4	2,9 ± 0,3	2,4 ± 0,2	4,2 ± 0,7	2,4 ± 0,1
R²	0,9717	0,9996	0,9997	0,9949	0,9984	0,9999
RMSE	1,07	1,98	1,68	0,56	3,80	0,60
Sips						
Q_{máx}, (mg g⁻¹)	17 ± 4	32 ± 3	33 ± 8	16 ± 3	40 ± 4	35 ± 5
(mmoles g⁻¹)	0,26 ± 0,06	0,49 ± 0,05	0,5 ± 0,1	0,24 ± 0,05	0,61 ± 0,06	0,54 ± 0,08
K_s	0,05 ± 0,04	0,2 ± 0,3	0,10 ± 0,03	0,11 ± 0,04	0,2 ± 0,4	0,12 ± 0,03
n_s	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,3	0,97 ± 0,03
R²	0,9731	0,9995	0,9645	0,9999	0,9899	0,9999
RMSE	0,87	1,91	1,52	0,18	2,94	0,88

Tabla 4.4 Parámetros de Langmuir, Freundlich y Sips para la adsorción de cinc (II) en las muestras indicadas.

Al observar las isotermas de adsorción de cinc (II) de las TD modificadas con los ligandos orgánicos en las concentraciones más bajas, TD-H4 y TD-E4 (figuras 4.13 A y B respectivamente), se puede observar que el gráfico obtenido no resultó ser muy diferente al obtenido para las TD sin modificar (figura 3.10, capítulo 3). Esto se corrobora con los parámetros generados a partir de los ajustes, tabla 4.4. Según Langmuir, las TD muestran un Q_{máx} de 16 mg/g, mientras que TD-H4 presenta un valor máximo de adsorción con respecto a cinc (II) de 16 mg/g y TD-E4 de 15 mg/g. Los valores de K_L y K_F para estos tres sólidos son similares. Sin embargo, al comparar los modelos, es el modelo de Freundlich el que presenta los mejores valores de R², por lo que se puede inferir que en las TD modificadas ya no hay una superficie homogénea y los sitios de adsorción no son equivalentes. El parámetro de heterogeneidad, $\frac{1}{n}$, sufrió leve aumento (0,40 para HIDA y 0,41 para EDTA) con respecto a las TD sin modificar

(0,37). La poca diferencia entre los parámetros obtenidos para las TD con las TD modificadas con la menor concentración (TD-H4 y TD-E4) nos permite ver que hay un cambio en la superficie, pero no hubo un comportamiento significativamente diferente. Esto sugiere que, aunque la incorporación de ligando en estos sólidos no es lo suficientemente importante como para modificar la retención y la interacción de los sitios de adsorción con el Zn (II), ocurrió una mínima modificación de la superficie que hace que la adsorción ya no sea homogénea ya que es el modelo de Freundlich el que mejor ajusta a las diatomitas modificadas. Para los sólidos TD-H2 y TD-E2, las isothermas obtenidas son claramente diferentes a las de las TD (ver figura 4.13 C y D) y ambos sólidos presentaron buenos ajustes para los tres modelos planteados ($R^2 > 0,99$). Realizando una mirada más profunda de los modelos clásicos, y considerando los valores de R^2 y RMSE, se obtuvo un mejor ajuste con el modelo de Freundlich. Sin embargo, se puede observar que el *plateau* de la isoterma no se alcanza en el rango de concentraciones evaluado, y probablemente debido a esto los valores de $Q_{\text{máx}}$ obtenidos tanto para Langmuir, como para Sips, sean menores a los que reales. Sin embargo, podemos asegurar que son mayores a los obtenidos para las TD solas. Esto puede explicarse considerando que la adsorción de ligando produce una superficie heterogénea a medida que se introducen más y más sitios con diferente afinidad por Zn (II) a medida que aumenta la concentración de HIDA o EDTA. El aumento en el valor de n (3,5 para HIDA y 4,2 para EDTA) indica que hay mayor heterogeneidad en estos sólidos con respecto a las TD (2,4). El valor de K_F de las TD aumentó de 3,4 a 10 y 6,8 para las muestras de TD-H2 y TD-E2, respectivamente.

La heterogeneidad de la superficie luego de la modificación con los ligandos también se puede describir con la isoterma Sips. Con una cobertura baja de Zn (II), Sips se reduce a la ecuación de Freundlich, mientras que a concentraciones más altas de Zn (II) este modelo predice una monocapa típica de la isoterma de Langmuir. De hecho, se obtuvieron buenos valores de ajuste para TD-H2 y TD-E2. Según el modelo de Sips, la capacidad máxima de adsorción de Zn (II) de las TD (22 mg/g) es menor que para estos dos adsorbentes (32 y 40 mg/g para TD-H2 y TD-E2 respectivamente), siendo estos valores comparables con los informados para otras modificaciones de las TD (Zhao, 2019; Danil de Namor, 2012; Al-Degs, 2001).

Con respecto a la retención de Zn (II) de los sólidos expuestos a la concentración más alta de ligando, y teniendo en cuenta los resultados de la Tabla 4.2., pareciera que

entre las TD-H2 y TD-H1 no hay diferencias significativas, lo mismo pasa con TD-E2 y TD-E1. Esto sugiere que con la exposición a 10^{-2} M de ligando ya se llega a una saturación de la superficie para la incorporación de ligandos.

La exposición a HIDA y EDTA mejoró la adsorción de Zn (II) en comparación con la TD naturales, para las condiciones experimentales utilizadas en este estudio.

4.4.4 Capacidad Complejante Superficial

Al realizar el gráfico de Scatchard de las TD-H2 y TD-E2, a partir de los resultados obtenidos se pudo observar que la misma presenta una curvatura importante, ver figura 4.14 A y B respectivamente. Al intentar linealizar no se observó un buen ajuste ($R^2 < 0,9$) pero fue posible identificar la presencia de una familia con una constante de unión del orden de 10^6 . Al intentar realizar el ajuste no lineal, con la ecuación de dos ligandos (sitios) y un metal, los parámetros obtenidos no fueron coherentes y presentaron gran incertidumbre. Esto indicó que dicho ajuste no es el más conveniente para los datos obtenidos, sugiriendo que quizás sean más de dos sitios de interacción o que la estequiometría no sea 1 a 1. Sin embargo, nos permite asegurar que la capacidad complejante de las TD se ve modificada por la incorporación de los ligandos.

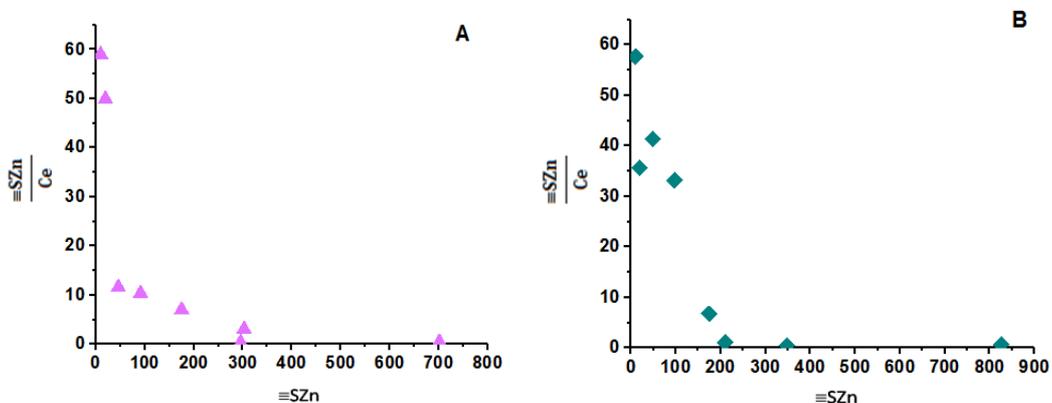


Figura 4.14 Gráficos de Scatchard para A) TD-H2 (▲) y B) TD-E2 (◆)

4.5 Conclusiones parciales

En este capítulo se describe cómo se obtuvieron TD modificadas con ligandos orgánicos que contienen grupos aminos y carboxilos en su estructura. La modificación se logró con éxito al exponer las TD a soluciones de dos ligandos orgánicos (EDTA y HIDA) en diferentes concentraciones. Para verificar que los ligandos se adsorbieron en las TD se analizaron los sobrenadantes luego del contacto usando titulaciones monitoreadas por voltimetría anódica de onda cuadrada y utilizando Zn (II) como valorante. Se comprobó que ambos ligandos se adsorbieron en concentraciones similares y los sólidos obtenidos no presentan mucha diferencia entre sí en cuanto la superficie, ni la retención de cinc (II).

Además, se caracterizó y corroboró la modificación de las TD por varias técnicas. Observando las micrografías SEM se concluyó que la presencia de HIDA y EDTA no introdujo cambios en la morfología de las TD. El análisis de DRX sugirió que los ligandos no entraron en el espacio de la capa intermedia de la Mt, la especie cristalina principal de las TD. El potencial zeta mostró que la incorporación de los ligandos a las TD aumentó su carga superficial negativa y además que ésta aumentaba conforme se incrementaba el contenido del ligando en el sólido. Los espectros de FTIR para las TD-HIDA mostraron la aparición de una nueva banda que confirma la presencia del ligando. La sumatoria de todos los análisis nos permite confirmar la incorporación de los ligandos en la superficie de las TD.

En cuanto a los estudios de adsorción, el modelo de Freundlich resultó ser el que mejor ajusta a los datos experimentales de las TD modificadas con HIDA o EDTA. La retención de cinc (II) mejora casi en un 50% en las condiciones experimentales ensayadas (pH 5,5 y temperatura ambiente) empleando las TD modificadas. Los sólidos obtenidos luego de poner en contacto las TD con las soluciones de HIDA o EDTA de concentración 0,01M (TD-H2 y TD-E2) resultaron ser las modificaciones que mejores resultados brindaron en cuanto a la retención de cinc (II). Las diatomitas modificadas con EDTA o HIDA resultan ser candidatas prometedoras para la retención de Zn (II), y probablemente otros metales en soluciones acuosas.

En resumen, en las condiciones de estudiadas, los sólidos expuestos a concentraciones de HIDA o EDTA del orden 10^{-2} M muestran una capacidad de retención de cinc (II) más alta y valores de K_s mayores. Con dicha concentración de ligando se deben saturar los sitios de la TD, por lo que no aumenta la incorporación

de ligando, aunque haya más en solución. Además, no se hallaron diferencias entre un ligando u otro si éstos se encuentran adsorbidos a pesar de que en solución presentan fuerzas de interacción diferentes con el metal. Parece existir una capacidad de adsorción máxima de ligando que ronda en los 0,0016 moles/g en promedio para ambos ligandos.

Capítulo 5

Efecto de la presencia de ligandos, en solución o adsorbidos, en la retención de cinc (II)

5.1 Estado del conocimiento

En el segundo capítulo de este trabajo se determinó que los BSE de una industria de cincado (cianuro exento) contienen una alta concentración de cinc (II), llegando a casi 1,34 mM hacia el final de la jornada laboral. También, se determinó que los mismos poseen un alto contenido de compuestos con capacidad de actuar como ligandos de cinc (II), en particular dos familias de fuerza moderada, dando una concentración final de aproximadamente 5 mM. La presencia de estos ligandos moderados en tan alta concentración podría afectar la disponibilidad del cinc (II) para ser tratado (Viipsi, 2013; Morrison, 1990).

Siendo la adsorción una alternativa para el tratamiento de los BSE se eligió un adsorbente de bajo costo, las TD, para realizar los ensayos. Las mismas fueron caracterizadas y se evaluó su capacidad de retención de cinc (II) en soluciones de composición controlada. Los resultados mostraron que la adsorción de cinc (II) en las TD, responde al modelo matemático de Langmuir y que tiene una $Q_{m\acute{a}x}$ de 16 mg/L, que es equivalente a 0,245 mmoles/g. Al evaluar la capacidad complejante superficial de estas diatomitas se encontró que los sitios de interacción con el ión metálico eran de dos

tipos: uno de fuerza muy débil (del orden de 10^2) y otro de fuerza moderada-baja, cuya constante de unión era del orden 10^4 . Estos resultados llevaron a la pregunta de si el tratamiento por adsorción de los BSE con las diatomitas sería efectivo, es decir si las TD podrían competir eficientemente con los ligandos en solución por el cinc (II) presente en los efluentes ya que los mismos poseen una fuerza moderada, pero mayor, con una K' del orden de 10^7 .

Con la intención de mejorar la retención de cinc (II) en solución por parte de las TD, se las modificó con HIDA y EDTA en diferentes concentraciones. Los sólidos obtenidos se caracterizaron y se evaluó su uso como adsorbentes de cinc (II). Los estudios de adsorción mostraron que los mejores resultados se daban con la concentración intermedia de ligandos (TD-H2 y TD-E2). Para las TD modificadas fue el modelo de Freundlich el que mejor ajustó a los datos, mostrando que la superficie se modificó y que ahora la adsorción no es homogénea. Los estudios de la capacidad complejante superficial de dichos sólidos confirmaron la presencia de nuevos sitios de interacción. Pero ni las linealizaciones de Ruzic y Scatchard, ni el ajuste no lineal permitieron obtener resultados concluyentes. Sin embargo, fue posible inferir que la superficie presenta, luego de la incorporación de los ligandos, una gran cantidad de sitios heterogéneos. El ajuste del modelo matemático de Sips permitió obtener un valor de $Q_{\text{máx}}$ de 32 mgZn/g para las TD-H2 y 40 mgZn/g para las TD-E2, que son equivalentes a 0,489 mmolesZn/g y 0,612 mmolesZn/g respectivamente.

En la introducción del capítulo anterior se indicaron diversos trabajos de investigación con diatomitas naturales o modificadas para la remoción de una gran variedad de metales. Sin embargo, en todos ellos se trabajó con sistemas artificiales de composición controlada. En el relevamiento bibliográfico realizado no se han encontrado trabajos en los cuales se utilicen efluentes industriales, donde los metales podrían no estar disponibles para ser tratados debido a la composición química de los mismos.

5.2 Objetivos

5.2.1 General de este capítulo

Estudiar la retención de cinc (II) en presencia de ligandos en solución y/o adsorbidos en las TD, en sistemas de composición controlada. Aplicar los

conocimientos alcanzados a partir del estudio de sistemas de composición controlada, a la remoción de metales presentes en un efluente real.

5.2.2 Específicos

- Evaluar la retención de cinc (II) por parte de las TD en presencia de HIDA y EDTA en soluciones de composición controlada.
- Evaluar la retención de cinc (II) por parte de las TD modificadas con HIDA y EDTA en sistemas de composición controlada.
- Evaluar la retención de cinc (II) por parte de las TD y las TD modificadas con HIDA y EDTA, en los BSE antes caracterizados.

5.3. Materiales y Métodos

5.3.1. Reactivos

Las TD naturales y modificadas utilizadas en este capítulo fueron caracterizadas en los capítulos anteriores. Las soluciones de los ligandos orgánicos se prepararon a partir de ácido N-(2-hydroxyethyl) iminodiacético (HIDA) y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) de grado analítico, Sigma. Para la preparación de todas las soluciones se empleó agua Millipore (18,2 MΩ.cm). Las soluciones estándar para las cuantificaciones de Zn (II) se prepararon a partir de un patrón certificado de 1000 ppm (Merck Certipur). Para los estudios de adsorción se utilizó ZnSO₄ · 7 H₂O, marca J.T.Baker, calidad analítica. Los ajustes de pH se realizaron con HNO₃ concentrado (Merck) y NaOH (Anedra), ambos de calidad analítica.

5.3.2 Retención de cinc (II) por parte de las TD en presencia de ligandos

Para estudiar el efecto, en la retención de Zn (II), de la presencia de ligandos orgánicos en solución o adsorbidos (inmovilizados) se realizaron 5 experiencias (A-E). Para ello se prepararon suspensiones de 7 mg/mL del adsorbente. La composición química de cada solución se indica en la tabla 5.1. El pH de todas las experiencias se ajustó a 5,5 para respetar las condiciones evaluadas en los estudios de adsorción de los capítulos anteriores.

Experiencia	sólido	[Ligando] en sc. (M)	[Zn(II)] (M)
A	TD	-----	1.10^{-2}
B	TD	HIDA 1.10^{-2}	1.10^{-2}
C	TD	EDTA 1.10^{-2}	1.10^{-2}
D	TD-H2	-----	1.10^{-2}
E	TD-E2	-----	1.10^{-2}

Tabla 5.1 Composición química de las soluciones de las experiencias A-E.

La experiencia A tiene como función ser un control, pues en dicha experiencia no hay ligandos en solución ni adsorbidos, permitiendo conocer la remoción de Zn (II) por las TD en las condiciones indicadas. Las experiencias B y C corresponden al estudio de la remoción de Zn (II) por las TD en presencia de ligandos en solución. En las experiencias D y E se emplearon los sólidos TD-H2 y TD-E2 pues fueron los que presentaron los mejores resultados en cuando a la retención de cinc (II) en el capítulo anterior.

Las suspensiones se dejaron en reposo a temperatura ambiente por 48 h y luego se separó el sobrenadante por decantación y centrifugación. Los sobrenadantes se fotooxidaron para eliminar la materia orgánica. La concentración del cinc (II) en las soluciones iniciales (C_i) y en los sobrenadantes luego del contacto con las TD (C_f) se determinó por SWASV con el método del agregado patrón (apartado 2.4.3). Luego, se calculó la eficiencia de remoción (E [%]) que corresponde al porcentaje de catión metálico presente inicialmente en la solución removido durante la adsorción, según ecuación 5.1.

$$E = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100\% \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

Los sólidos de cada una de las experiencias fueron secados en estufa a 100°C y guardados para ser caracterizados con potencial zeta, FTIR y SEM-EDS con el objeto de evaluar la incorporación del catión o de los ligandos en los mismos.

5. 3. 3 Tratamiento de los BSE por TD y TD modificadas

Para estas experiencias se utilizó el anteúltimo tiempo de uso del BSE (T_7) debido a una cuestión de cantidad de muestra disponible. El pH del mismo se ajustó a 5,5 para que presenten condiciones similares a las estudiadas anteriormente en los

sistemas modelo. Se pusieron en contacto 50 mL de los BSE con 0,35 g de TD y las TD modificadas y caracterizadas (TD-H2 y TD-E2). Se dejaron en reposo por 48 horas, y luego por decantación y centrifugación se separó el sobrenadante del sólido. Se operó por duplicado. Los sobrenadantes fueron acidificados a pH 1 y refrigerados hasta su análisis. El contenido de Zn (II) y Pb (II) en este caso se determinó por ICP-Masa mediante la contratación del servicio a la empresa ProAnálisis S. A. Se calculó, la eficiencia de remoción de las TD y TD modificadas usando la ecuación 5.1.

5.4 Resultados y Discusión

5.4.1 Retención de cinc (II) por parte de las TD en presencia de ligandos

5.4.1.1 Análisis de los sobrenadantes

La eficiencia de la remoción de cinc (II) para las TD en cada experiencia se muestra en la tabla 5.2 junto con el nombre asignado al sólido obtenido luego de cada experiencia.

Experiencia	sólido	[Ligando] en sc. (M)	[Zn(II)] (M)	E (%)	Nomenclatura del sólido resultante
A	TD	-----	$1 \cdot 10^{-2}$	68,8	
B	TD	HIDA $1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	15,0	TD+H+Zn
C	TD	EDTA $1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	4,5	TD+E+Zn
D	TD-H2	-----	$1 \cdot 10^{-2}$	88,9	TD-H +Zn
E	TD-E2	-----	$1 \cdot 10^{-2}$	86,1	TD-E +Zn

Tabla 5.2 Eficiencias de la remoción de Zn (II) por parte de las TD en las experiencias indicadas y nombre de los sólidos resultantes.

Los resultados obtenidos evidenciaron que la presencia de ligandos modificó la retención de Zn (II) por parte las TD. Cuando los ligandos se encuentran en solución (EXP B y C) la eficiencia en la remoción del metal por parte de las TD disminuyó notablemente tanto para el HIDA como para el EDTA. Este resultado mostró que existe una competencia por los cationes metálicos entre los sitios activos de las TD y el ligando que se encontraba en solución. Se observó también, una leve diferencia en los

resultados dependiendo del ligando presente en solución, el porcentaje de retención de la experiencia C es menor que el de la B. Esto puede ser explicado al calcular las constantes condicionales de formación con el cinc (II) con ambos ligandos, siendo para el EDTA un valor mucho mayor que para el HIDA en las condiciones estudiadas ($1,03 \cdot 10^{11}$ y $1,33 \cdot 10^5$ respectivamente). Por lo tanto, cuando el EDTA está en solución deja menos disponible el metal para ser adsorbido por las TD, de allí esa menor retención de las TD en la experiencia C.

En las experiencias en las cuales los sólidos fueron modificados previamente con los ligandos (EXP D y E), la presencia de ligandos adsorbidos aumentó el porcentaje de retención del catión metálico. En las condiciones estudiadas se observó una mejora en la retención de casi un 30%. Otra importante observación es que no se encontraron diferencias importantes en la retención empleando los sólidos modificados con EDTA o HIDA a pesar de que cada ligando presenta valores de constantes de formación diferentes en solución.

5.4.1.2 Análisis de los sólidos

Los sólidos obtenidos de las experiencias B y C, TD+H+Zn y TD+E+Zn respectivamente, fueron caracterizados por SEM-EDS y potencial zeta. El espectro de los mismos (figuras 5.1 y 5.2), reveló la presencia tanto de carbono como de cinc (II). Esto sugirió que tanto los ligandos como los iones Zn (II) inicialmente presentes en la solución se adsorben sobre las TD. Los resultados del análisis elemental para estos sólidos (tabla 5.3), indicaron que hubo una incorporación de HIDA y EDTA respectivamente. Los valores de ligando adsorbido resultaron ser similares a los obtenidos en el capítulo anterior cuando se modificaron las TD (1,6 mmol/g para HIDA y 1,5 mmol/g para EDTA, lo que nos da un indicio de que, en presencia de los ligandos, son estos los que se adsorben en el sólido obteniendo sólidos similares a los modificados. En cuanto a la retención de cinc (II), el sólido de la experiencia B donde era HIDA el ligando presente en solución, presentó una cantidad promedio de Zn (II) en el sólido muy baja, lo que se correspondió con la baja eficiencia de remoción de las TD en presencia de ligandos en solución observada por el análisis de los sobrenadantes. En el sólido de la experiencia C, donde es el EDTA el ligando que estuvo en solución, el contenido de cinc (II) en el sólido es aún más bajo confirmando que el EDTA en solución compite en mayor medida la retención de Zn (II) por parte de las TD, resultado que también se observó en los sobrenadantes.

Experiencia	B	C	D	E
Nombre del sólido	TD+H+ Zn	TD+E+ Zn	TD-H +Zn	TD-E +Zn
mmol ligando/g	2,3 ± 0,4	1,5 ± 0,1	2,0 ± 0,5	1,6 ± 0,1
Zn				
% m/m	1,1 ± 0,7	0,22 ± 0,01	7,9	7,4
mmoles/g	0,2 ± 0,1	0,034 ± 0,001	1,2 ± 0,1	1,13 ± 0,01

Tabla 5.3 Contenido de ligandos y Zn (II) en los sólidos de las experiencias indicadas obtenidos por SEM-EDS.

Los valores obtenidos para el contenido de ligando en los sólidos generados en las experiencias D y E (TD-H +Zn y TD-E +Zn, respectivamente) son comparables a los obtenidos para los sólidos TD-H2 y TD-E2 que eran los sólidos de partida. En cuanto al contenido de cinc (II) observado en estos sólidos, el valor es mayor que en el caso de los ligandos disueltos. Estos resultados en el sólido se corresponden con el mayor porcentaje de retención observado en el análisis del sobrenadante.

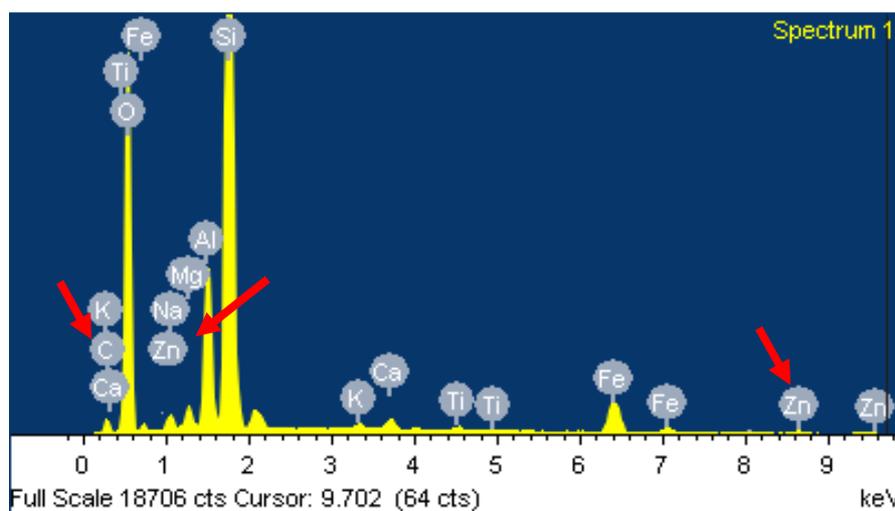


Figura 5.1 Espectro del SEM-EDS de TD+ H+Zn.

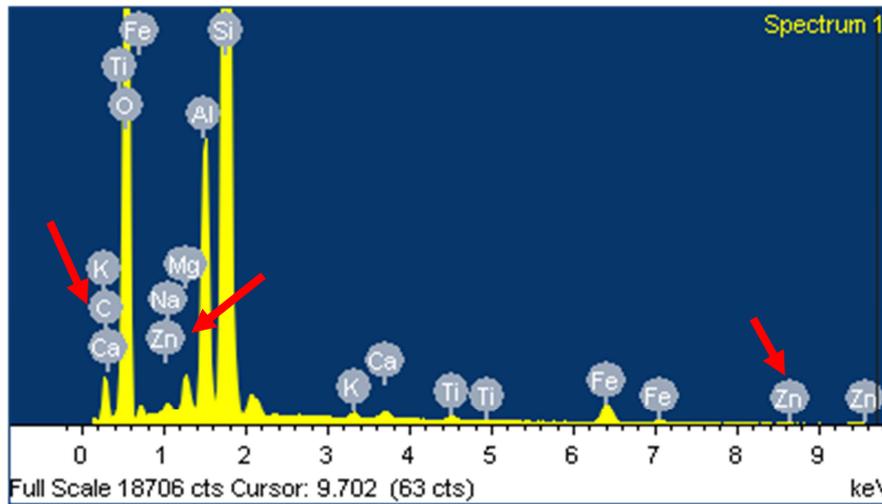


Figura 5.2 Espectro del SEM-EDS de TD+ E+Zn.

El análisis del potencial zeta mostró que la superficie de las TD+H+Zn tiene una respuesta comparable a las TD modificadas con HIDA obtenidas previamente (apartado 4.4.2). El análisis de la figura 5.3 permite corroborar los resultados obtenidos por SEM-EDS: el sólido de la experiencia B presenta una carga superficial similar a la de las TD-H pero como el sólido TD+H+Zn tiene una pequeña cantidad adsorbida de cinc (II), su carga superficial es levemente mayor, pero la diferencia no resulta significativa dentro del error experimental.

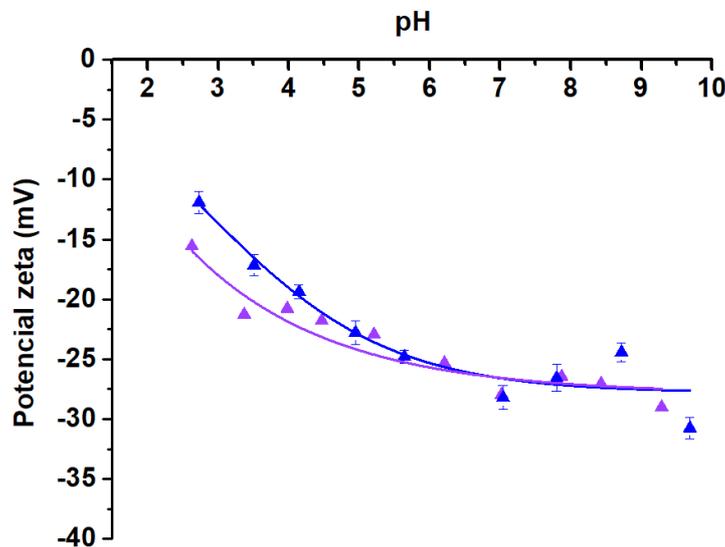


Figura 5.3 Curva de potencial zeta vs. pH para los TD-H (▲) y TD+H+Zn (■)

Al realizar la misma comparación para el caso de EDTA, es decir, comparar la carga superficial de las TD-E (apartado 4.4.2) con las de TD+E+Zn (figura 5.4), no se observaron grandes diferencias entre los valores de PZ. Este resultado se podría explicar

teniendo en cuenta que la incorporación del cinc (II) en el sólido TD+E+Zn es muy baja. Por lo tanto, no parece generar un cambio notorio en la carga superficial del sólido.

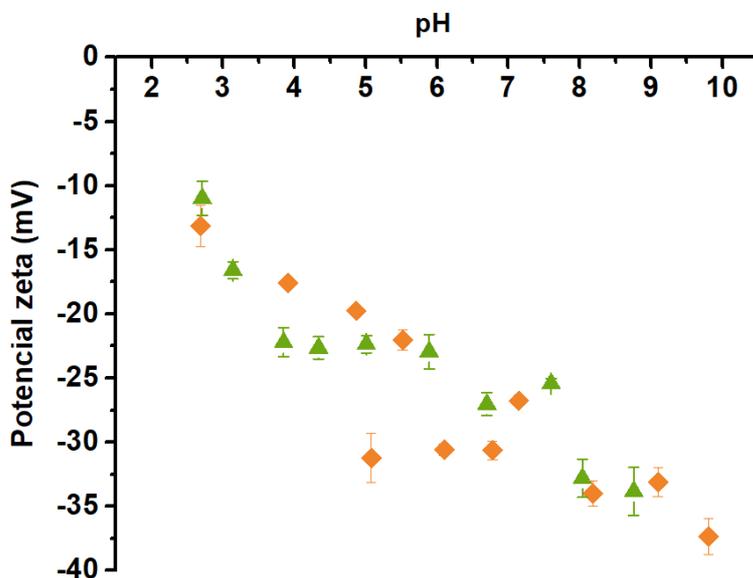


Figura 5.4 Curva de potencial zeta vs. pH para los TD-E (▲) y TD+E+Zn (◆)

En resumen, los resultados obtenidos con los sólidos y los sobrenadantes indicaron que en presencia de ligandos en solución éstos pueden formar complejos con el cinc (II), disminuyendo su disponibilidad para la retención por parte de las TD. Además, se observó que los mismos ligandos también se adsorbieron en las TD. En cambio, las TD modificadas con ligandos, tuvieron una mejor eficiencia de remoción del metal, lo que sugiere que la incorporación de HIDA y EDTA en las TD mejora su carácter de adsorbente y pueden ser una opción para el tratamiento de efluentes.

5.4.2 Tratamiento de los BSE por TD y TD modificadas

Teniendo en cuenta el contenido inicial de cinc en la fracción T₇ del BSE determinado por ICP-Masa se calculó la eficiencia de remoción con respecto a cinc (II) para las TD, TD-H y TD-E y los valores obtenidos se muestran en la siguiente tabla (tabla 5.4).

Sólido	E (%)	Zn retenido (mmoles/g)	Q _{máx} (Sips) (mmoles/g)
TD	58,5	0,069	0,34
TD-H	91,1	0,108	0,49
TD-E	82,5	0,098	0,61

Tabla 5.4 Eficiencia en la remoción de cinc (II) y cantidad de cinc adsorbido en el equilibrio por las TD, TD-H y TD-E del T₇ de los BSE.

Los resultados mostraron que tanto las TD como las TD modificadas retuvieron el cinc (II) presente en la solución del BSE a T₇. Sin embargo, como se conoce la concentración inicial del BSE, es importante considerar que quedó cinc (II) en equilibrio en la solución.

En la tabla 5.4 también se puede observar la cantidad de cinc (II) retenida en cada sólido (q_e). Las TD modificadas con los ligandos mostraron una eficiencia de remoción y un valor de q_e mayor que las TD, confirmando que la incorporación de los ligandos en la superficie de las diatomitas mejora la capacidad de retención del metal. Sin embargo, el valor obtenido es menor al máximo valor esperado para los sólidos obtenido por las isothermas. En cuanto al Pb (II), también presente en los BSE, el resultado de su cuantificación en los sobrenadantes obtenidos luego del contacto de T₇ con las TD y TD modificadas mostró concentraciones de este metal menores que el límite de detección de la técnica empleada (< 0,01 mgPb/L). Teniendo en cuenta la concentración inicial en el BSE a T₇ (1,01 mg/L) se concluye que todos los sólidos removieron casi cuantitativamente al Pb (II) en presencia de Zn (II). La cantidad de plomo retenida por las TD y TD modificadas sería aproximadamente 0,0007 mmolesPb/g. Es esperable una competencia de Pb (II) y Zn (II) por los sitios activos de las diatomitas. Pero, este valor es muy pequeño y la retención conjunta de Pb (II) no alcanzaría a explicar la disminución de la cantidad de cinc (II) retenida en el ensayo.

La disminución en la retención de cinc (II) tanto en las TD o como en las TD modificadas se puede relacionar con la presencia de ligandos en los BSE. Los ligandos presentes interaccionan con el metal y no permiten la retención por parte del sólido. Los productos de estas experiencias han sido conservados para futuros ensayos, para corroborar la retención simultánea (o no) de los ligandos presentes en los BSE.

5.5. Conclusiones parciales

En este capítulo, en una primera instancia, se estudió la adsorción de cinc (II) por parte de las TD en dos sistemas diferentes: en presencia de ligandos en solución y con ligandos inmovilizados (adsorbidos) en las TD, trabajando siempre en sistemas de composición controlada. Se analizaron tanto los sobrenadantes como los productos de adsorción. En una segunda instancia, se decidió pasar a trabajar con muestras de procedencia industrial, por lo que se evaluó el uso de las TD y TD modificadas como adsorbentes posibles para el tratamiento de los BSE caracterizados en el capítulo 2.

Con respecto a los estudios en sistemas de composición controlada el análisis de los sobrenadantes evidenció que el contenido del cinc (II) disminuyó muy poco cuando los ligandos se encontraban en solución, un 15,0% para HIDA y un 4,5 % para EDTA. Estos resultados permitieron concluir que existe una competencia entre los sitios activos de las TD y los ligandos por el metal. Como la constante condicional de formación del complejo EDTA/Zn es mayor a la del HIDA/Zn en las condiciones de trabajo, la presencia de EDTA mostró un mayor efecto, disminuyendo aún más la retención del metal por parte de las TD. En estos sistemas modelo se obtuvieron porcentajes de retención de cinc (II) mayores para las TD modificadas con respecto a las TD naturales. Los resultados obtenidos ratificaron lo observado en el capítulo 4: la incorporación de los ligandos en la superficie de las diatomitas mejora la capacidad de adsorción de los metales. Además, no se encontraron diferencias notorias entre las modificaciones con HIDA o con EDTA. La diferencia en las fuerzas de los ligandos en solución se atenúa si los ligandos se encuentran inmovilizados. Los estudios de los productos de adsorción confirmaron los resultados obtenidos en solución. Los análisis de SEM-EDS y potencial zeta mostraron que las TD que estuvieron expuestas a las soluciones del metal en presencia de HIDA ó EDTA se modificaron por la adsorción de los ligandos, y tuvieron una baja incorporación del metal. El trabajo en sistemas de composición controlada nos permitió concluir que la presencia de ligandos en solución afecta la disponibilidad del metal para ser adsorbido por las TD, mientras que la modificación previa de las TD con HIDA y EDTA da lugar a un adsorbente más eficiente en la retención de metal.

Cuando se trabajó con un los BSE, los resultados con las TD modificadas evidenciaron que la incorporación de los ligandos mejora la remoción de cinc (II) por parte de las TD, pues la eficiencia en la remoción aumentó notablemente superando el 90% para las TD modificadas con HIDA y el 80% para el caso del EDTA, siendo estos

valores mayores a los obtenidos con las TD naturales. Sin embargo, se observa la cantidad de cinc (II) retenida (0,069 mmoles/g) por las TD esta resultó ser menor a la esperada (0,168 mmoles/g). Este comportamiento también se observó con las TD modificadas, pues los valores obtenidos (0,108 mmoles/g para las TD-H y 0,098 mmoles/g para las TD-E) son menores a los esperados según las estimaciones según el modelo de Sips (0,202 mmoles/g y 0,298 mmoles/g respectivamente).

Los resultados con respecto al plomo (II) mostraron que tanto las TD como las TD modificadas son capaces de retener este catión de los BSE en presencia de cinc (II). La cantidad de plomo (II) retenida por los tres sólidos (0,0007 mmoles/g) no parece ser significativa como para explicar la disminución en la retención de cinc (II).

Estos resultados sugieren que la presencia de ligandos en los BSE afecta la capacidad de retención de las diatomitas (naturales o modificadas). La adsorción es una técnica válida para el tratamiento de efluentes, pero hay que tener en cuenta que, en los efluentes industriales, el metal puede no estar disponible para ser tratado. La incorporación de ligandos en las diatomitas mejora sin duda la retención del metal, sin embargo, a pesar de esta mejora, no se logra remover cuantitativamente el metal.

Capítulo 6

Conclusiones finales

En este trabajo de tesis, en una primera instancia, se estudiaron y caracterizaron los baños de segundo enjuague (BSE) de una industria de cincado (cianuro exento) a lo largo de una jornada laboral de 8 horas. Se evaluó el pH, el contenido de metal total y la capacidad complejante (CC) de los mismos. Estos BSE son la fuente principal del efluente industrial por lo que, el objetivo primordial de esta caracterización es conocer su composición para explorar el tratamiento de los mismos por adsorción. En una segunda instancia se caracterizaron diatomitas o tierras de diatomeas (TD), adquiridas como piedritas sanitarias para mascotas, y se evaluó su capacidad de adsorción de cinc (II). Luego las TD fueron modificadas con EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), un ligando con K_f alta e HIDA (ácido N-(2-hydroxyethyl) iminodiacético), ligando de fuerza moderada con la mayoría de los metales. Se caracterizaron estos nuevos adsorbentes y se estudió si la incorporación de los ligandos modifica la capacidad de retención cinc (II). En la última etapa del trabajo se avanzó en evaluar si las TD o las TD modificadas podrían ser utilizadas como adsorbentes en el tratamiento de efluentes industriales. Para ello, primero se trabajó en sistemas modelos y luego se trabajó sobre los BSE caracterizados anteriormente.

Para lograr la caracterización, tanto de las TD como de las TD modificadas y los productos de adsorción obtenidos, se utilizaron las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX); potencial zeta (PZ); análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATG-TG); espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS). Como técnica cuantitativa para la determinación de cinc (II) se utilizó ASV con barrido de onda cuadrada (SWASV) utilizando el método de agregado patrón; y el contenido de ligandos se determinó realizando una valoración utilizando Zn (II) como agente titulante. Hacia el final de la tesis se usó ICP-Masa para la cuantificación de cinc (II) y plomo (II).

La caracterización de los BSE evidenció que, a partir de la segunda hora de uso, el pH era mayor a 11 lo que indicó que los mismos requerirán un ajuste previo antes del vertido, pues el límite máximo aceptado es 10. En cuanto al contenido de metal total los resultados revelaron que el cinc (II) es el componente principal de los baños, lo cual era esperable dado el origen de las muestras. Se obtuvieron valores crecientes que van de 0,05 a 87,5 mg/L, según aumenta el tiempo de uso de los BSE. Además, se encontró una concentración de Pb (II) de 1,5 mg/L hacia el final de la jornada laboral. Los metales Cu (II) y Cd (II) también se encontraban presentes, pero su contenido era mucho menor (<0,09 mg/L y < 0,06 mg/L, respectivamente). Valores tan elevados de metales demostraron que es necesario realizar un tratamiento a los BSE antes de su disposición final.

En cuanto a la CC de los BSE, gracias a los análisis por Ruzic y Scatchard, se evidenció la existencia de dos familias de ligandos con fuerza moderada (K_f') y comparables. Se desarrolló un ajuste no lineal de los datos con el programa Origin para poder caracterizar correctamente ambas familias. Se trabajó primero en sistemas modelo para pasar luego a los BSE. Los resultados obtenidos con el ajuste no lineal confirmaron la presencia dos familias de ligandos con $K_f' = 4,1 \cdot 10^7$ y $5,6 \cdot 10^5$ en concentraciones elevadas, alcanzando una concentración total de ligandos de 5,6 mM entre ambas familias hacia el final de la jornada laboral. El alto contenido de potenciales ligandos indica que la disponibilidad de los metales para ser tratados por la TD naturales o modificadas se puede ver afectada. Si bien estos ligandos presentan fuerza moderada, su concentración cuadruplica la concentración de cinc (II) presente en los BSE (1,38 mM) al final de la jornada.

Las diatomitas de este trabajo estaban conformadas por esmectita, cuarzo, minerales de feldespato y materiales amorfos, según el análisis por DRX. En las micrografías se vieron dos formas: una de discos y otra cilíndrica, con disposición regularmente porosa y simetría radial. Su composición principal fue de SiO_2 (82,3%), presentando luego porcentajes menores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , entre otros óxidos. Los estudios de FTIR mostraron las bandas de vibración características de los grupos silanol y siloxano, que son característicos de este tipo de arcillas. El ATG-TG mostró las pérdidas de masa correspondientes al agua adsorbida y a la des-hidroxilación de los grupos silanoles. El PZ mostró que, entre pH 2 y 11, la carga superficial de las TD es negativa y no se observa punto isoeléctrico; ambas características son particulares de los aluminosilicatos. Conocer estas propiedades dio el indicio de que puede haber interacción electrostática entre la superficie de las TD y los iones atómicos o iones moleculares con carga positiva, por lo que podrían utilizarse como adsorbente de cationes metálicos.

Los estudios de adsorción de cinc (II) confirman lo observado anteriormente, ya que las TD mostraron capacidad de retención de cinc (II) obteniendo un máximo valor de 16 mg/g según el modelo de Langmuir. Este modelo de Langmuir resultó ser el que mejor ajustó a los datos experimentales, evidenciando una adsorción en monocapa con sitios localizados, idénticos y equivalentes.

La caracterización del producto de adsorción (TD-Zn) mostró que la incorporación de los iones Zn (II) no sólo se da en intercapa de la esmectita, como muestra la DRX, sino que también hay retención en la superficie de las TD pues el PZ mostró que la carga superficial se tornó menos negativa con la adsorción de Zn (II). En el FTIR se observó una disminución de las bandas de vibración de los grupos silanol y siloxanos evidenciando que los mismos se encuentran ocupados interactuando con el metal. Estos resultados fueron prometedores en relación con el uso de las TD como adsorbente de efluentes industriales.

La incorporación de HIDA y EDTA en las TD se realizó con un método sencillo que implicó poner en contacto las mismas con tres soluciones de diferente concentración de cada ligando. El objetivo de esta experiencia fue encontrar la modificación de las TD que brindara la mejor capacidad de retención de cinc (II). El análisis de los sobrenadantes y la caracterización de las TD, luego de estar en contacto con los compuestos orgánicos, confirmaron que tanto el HIDA como el EDTA eran adsorbidos por las diatomitas. El análisis de SEM-EDS reveló la aparición de carbono,

en un alto porcentaje, coherente con la presencia de estos compuestos orgánicos. El PZ mostró un aumento en la carga superficial negativa, que se atribuyó a las desprotonación de los grupos carboxílicos presentes en los ligandos; además, la carga superficial se tornó más negativa, la morfología y la DRX no mostraron cambios sustanciales, lo que sugirió que la incorporación de los ligandos fue superficial. La caracterización de estos sólidos mostró la presencia de ligandos con grupos funcionales capaces de complejar los metales en la superficie de las TD, lo que conduciría a una mayor retención de metales por parte de las TD modificadas.

Los estudios de adsorción de cinc (II) con las TD modificadas con HIDA (TD-H) y EDTA (TD-E) revelaron un aumento, en más del doble, de la $Q_{\text{máx}}$ (32 mg/g y 40 mg/g respectivamente) en las condiciones estudiadas. Para estos sólidos el modelo que mejor ajustó a los resultados experimentales fue Freundlich, lo que indicó que la incorporación del ligando en las TD generó una superficie de adsorción con sitios heterogéneos y fuerzas diferentes. Un resultado importante de remarcar es que, a pesar de la diferencia de fuerza (K_f') existente entre los ligandos y el metal en solución, no se observaron diferencias significativas en la retención cuando los mismos se encuentran adsorbidos en las TD. Una vez adsorbidos los ligandos presentaron fuerzas similares, ya que se obtuvieron K_F y valores de n cercanos (10 ± 1 y $3,5$ para TD-H; $6,9 \pm 1$ y $4,0$ para TD-E respectivamente), demostrando que la heterogeneidad de los sitios y la afinidad de ambos adsorbentes es similar con el adsorbato. El buen ajuste con la isoterma de Sips permitió afirmar que la adsorción en una primera instancia responde al modelo de Freundlich, incorporando los cationes Zn^{2+} en sitios heterogéneos con afinidades diferentes y luego la adsorción se asemeja a Langmuir, en monocapa y alcanzando un *plateau*, con un $Q_{\text{máx}}$. Al comparar los resultados teniendo en cuenta las diferentes concentraciones de ligandos en las TD, se determinó que las modificaciones realizadas con la menor concentración de ligando (del orden de 1.10^{-4} M) no resultaron significativas, pues el comportamiento de las mismas fue similar al de las TD naturales. Los sólidos obtenidos con la concentración intermedia (TD-H2 y TD-E2) fueron los que brindaron los mejores resultados en cuanto a la retención de cinc (II) y a las constantes de afinidad, lo que sugirió que una mayor incorporación de ligando en la superficie de las TD no mejoraba la remoción de cinc (II). Por lo tanto, para los estudios siguientes se trabajó con los sólidos TD-H2 y TD-E2.

En cuanto al efecto de la presencia de ligandos en la remoción de Zn^{+2} (ac) por parte de las TD, los resultados obtenidos evidenciaron que la presencia de HIDA o

EDTA en solución, disminuyó notablemente la eficiencia en la remoción pasando de 68,8 % a 15,0 % y 6,9 % para HIDA y EDTA respectivamente. Como era esperable, este efecto es más importante cuanto mayor es la constante condicional de formación del complejo ligando-cinc. La caracterización de los productos de adsorción obtenidos de estas experiencias (TD+H+Zn y TD+E+Zn) confirmaron lo observado con los sobrenadantes. Pero también evidenciaron que además del cinc (II), tanto el HIDA como el EDTA fueron adsorbidos en las TD, pues el análisis elemental reveló la presencia de C en los mismos. Por otra parte, la carga superficial se tornó más negativa obteniendo valores similares a cuando se modificaron las TD, lo que es consistente con el resultado anterior.

Los resultados de retención de cinc (II) son sensiblemente diferentes cuando los ligandos están adsorbidos en las TD. En estos casos se alcanzan porcentajes de remoción del metal mayores al 80%. La presencia de ligandos en los efluentes puede afectar la remoción de los metales por parte de las TD disminuyéndola. Contrariamente, la modificación del sólido con los mismos ligandos (TD-H y TD-E), favorece la retención de metales.

Por último, cuando se estudió el uso de las TD y TD modificadas como adsorbentes de los metales presentes en los BSE, se obtuvo que todos los sólidos utilizados son capaces de retener tanto cinc (II) como plomo (II) en las condiciones ensayadas. También se evidenció que la incorporación de los ligandos mejoró la remoción de cinc (II) ya que, tanto TD-H como TD-E presentaron una eficiencia en la remoción de cinc (II) mayor que las TD naturales. Sin embargo, al calcular la cantidad de cinc (II) de los BSE retenida por las TD y las TD modificadas los valores fueron menores a los esperados (según los resultados obtenidos en los estudios de adsorción). Este hecho indica que la presencia de ligandos de fuerza moderada en los BSE afectó la retención de cinc (II) por parte de las TD naturales y de las TD modificadas.

En conclusión, en los estudios de remoción de metales con diversos adsorbentes se debe tener en cuenta el entorno químico del metal para ser removido. Determinar la capacidad complejante del efluente permite obtener información sobre la disponibilidad del metal. Conocer esta información con anterioridad permitió realizar modificaciones para mejorar la capacidad del adsorbente. Aún queda mucho trabajo por hacer en cuanto al tratamiento de estos BSE con las TD modificadas. Sin embargo, la información obtenida en este trabajo generó un importante caudal de conocimiento en cuanto al

potencial uso de las diatomitas (naturales o modificadas) como adsorbentes en el tratamiento de efluentes galvanoplásticos.

- ☞ Abbas, M., Kaddour, S., Trari, M. (2014). Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(3), 745-751. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.030>.
- ☞ Abu-Zurayk, R., Al Bakain, R., Hamadneh, I., Al-Dujaili, A. (2015). Adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution by surfactant-modified diatomaceous earth: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *International Journal of Mineral Processing*, 140, 79-87. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.05.004>.
- ☞ Adamson, A. W. y Gast, A. P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces, 6th Edition*. Wiley, ISBN: 978-0-471-14873-9.
- ☞ ADIRMA. (2016). *Guía para una producción sustentable, Sector Metalmecánico*. Buenos Aires: Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Presidencia de la Nación.
- ☞ Aguedal, H., Iddou, A., Aziz, A., Merouani, D., Bensaleh, F. y Bensadek, S. (2016). Removal of Textile Dye from Industrial Wastewater by Natural and Modified Diatomite. *World Academy of Science, Engineering and Technology, Open Science Index 118, International Journal of Materials and Textile Engineering*, 10(10), 1317-1320. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1127094>.
- ☞ Ahrland, S., Chatt, J., Davies, N. R. (1958). The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. *Quarterly Review of the Chemical Society*, 12, 265-276. <https://doi.org/10.1039/QR9581200265>.
- ☞ Al-Degs Y., Tutunju, M. F., Shawabkeh, R. A. (2010). The Feasibility of Using Diatomite and Mn-Diatomite for Remediation of Pb²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺ from Water. *Separation Science and Technology*, 35(14), 2299-2310. <https://doi.org/10.1081/SS-100102103>.
- ☞ Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M. y Tutunji, M.F. (2001). Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Research*, 35(15), 3724-3728. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00071-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00071-9).
- ☞ Al-Ghouti, M. A., Khraisheh, M. A., Allen, S. J. y Ahmad, M. N. (2003). The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of environmental management*, 69(3), 229-238. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.09.005>.
- ☞ Alhadidi, Q., Zhou, Z., Quiñones Deliz, Z., Yamaguchi Greenslet, H., Bonzongo, J-C. (2021). Removal of type-A, type-B, and borderline metals from contaminated soils using zero valent iron and magnetic separation technology: A predictive approach for metal resources recovery. *Chemosphere*, 274, 129980. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129980>.
- ☞ Aristilde, L., Xu, Y., & Morel, F. M. (2012). Weak organic ligands enhance zinc uptake in marine phytoplankton. *Environmental Science & Technology*, 46(10), 5438-5445. <https://doi.org/10.1021/es300335u>.

- ▣ Babu, B. R., Bhanu, S. U., Meera, K. S. (2009). Waste minimization in electroplating industries: a review. *Journal of Environmental Science and Health. Part C, Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*, 27(3), 155–177. <https://doi.org/10.1080>.
- ▣ Baken, S., Degryse, F., Verheyen, L., Merckx, R., Smolders, E. (2011). Metal complexation properties of freshwater dissolved organic matter are explained by its aromaticity and by anthropogenic ligands. *Environmental Science & Technology*, 45(7), 2584-2590. <https://doi.org/10.1021/es103532a>.
- ▣ Baral, A., Engelken, R. D. (2002). Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA. *Environmental Science & Policy*, 5(2), 121-133. [https://doi.org/10.1016/S1462-9011\(02\)00028-X](https://doi.org/10.1016/S1462-9011(02)00028-X).
- ▣ Barriola, A., Ostra, M., Ubide, C. (2012). Gas chromatography with flame ionization detection for determination of additives in an electrolytic Zn bath. *Journal of Chromatography*, 1256, 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.07.074>.
- ▣ Barrionuevo, M., Daniel, M., Garavaglia, L., López, N., Méndez, N., Sosa, G., Candal, R., Cerdeira, S., Ceretti, H., Ramírez, S., Reciuschi, E., Zalts, A., Vullo, D.L. (2011). Knowing more about metals, microbes and environment interactions: How to improve wastewater biotreatments. En *Bioremediation: Biotechnology, Engineering and Environmental Management*, 383-403. Recuperado de https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/collection/paper/document/paper_97816112_v_n_p383_Barrionuevo.
- ▣ Bello, O. S., Adegoke, K. A., Oyewole R. (2014). Insights into the Adsorption of Heavy Metals from Wastewater using Diatomaceous Earth. *Separation Science and Technology*, 49(12), 1787-1806. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.910223>.
- ▣ Bera, A., Trivedi, J. S., Kumar, S. B., Chandel, A., Haldar, S., & Jewrajka, S. K. (2018). Anti-organic fouling and anti-biofouling poly(piperazineamide) thin film nanocomposite membranes for low pressure removal of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 343, 86–97. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.016>.
- ▣ Bourgeault, A., Ciffroy, P., Garnier, C., Cossu-Leguille, C., Masfaraud, J. F., Charlatchka, R., & Garnier, J. M. (2013). Speciation and bioavailability of dissolved copper in different freshwaters: comparison of modelling, biological and chemical responses in aquatic mosses and gammarids. *Science of the Total Environment*, 68(77), 452-453. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.097>.
- ▣ Brainina, Kh. y Neyman, E. (1993). *Electroanalytical stripping method*
- ▣ Bullen, J. C., Torres-Huerta, A., Salaün, P., Watson, J. S., Majumdar, S., Vilar, R., & Weiss, D. J. (2020). Portable and rapid arsenic speciation in synthetic and natural waters by an As(V)-selective chemisorbent, validated against anodic stripping voltammetry. *Water research*, 175, 115650. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115650.i>
- ▣ Caliskan, N., Kul, A. R., Alkan, S., Sogut, E. G., Alacabey, I. s. New York: Wiley.

- (2011). Adsorption of Zinc(II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: a kinetic and equilibrium study. . *Journal of hazardous materials*, 193, 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.jh>.
- ☞ Caliskan, N., Sögüt, E., Saka, C., Yardım, Y. y Sentürk, Z. (2010). The natural diatomite from caldiran-van (Turkey): electroanalytical application to antimigraine compound naratriptan at modified carbon paste electrode. *Combinatorial chemistry & high throughput screening*, 13(8), 703–711. <https://doi.org/10.2174/138620710791920356>.
- ☞ Caner, N., Sarı, A., Tüzen, M. (2015). Adsorption Characteristics of Mercury(II) Ions from Aqueous Solution onto Chitosan-Coated Diatomite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(30), 7524-7533. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01293>.
- ☞ Cao, X.L., Cheng, C., Yin, Z.H., Bai, P.L., Wei, Q., Fang, B.H. y Zhao, C.S. (2011). Synthesis, characterization, and application of polyethersulfone bound-iminodiacetic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 345-350. <https://doi.org/10.1002/app.33137>.
- ☞ Carolin, C F., Kumar, P S., Saravanan, A., Joshiba, G J., Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (3), 2782-2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>.
- ☞ Ceretti, H. (2007). *Agua y metales: Capacidad complejante con respecto a cadmio en sistemas acuosos de interés ambiental [Tesis de doctorado, Universidad Nacional de General Sarmiento]*. Repositorio Institucional.
- ☞ Ceretti, H., Vullo D., Zalts, A., Ramirez, S. (2006). Cadmium complexation in culture media, . *Electroanalysis*, 18, 493-498, <https://doi.org/10.1002/elan.200503430>.
- ☞ Ceretti, H.M., Vullo, D.L., Zalts, A., Ramírez, S.A. (2010). Effect of bacterial growth in the complexing capacity of a culture medium supplemented with cadmium (II). *World J Microbiol Biotechnol* 26, , 847–853, <https://doi.org/10.1007/s11274-009-0242-9>.
- ☞ Chelex® 100 and Chelex 20, I. M. (2000). Chelating Ion. Bio-Rad Laboratories.
- ☞ Chemical Book 1 https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_13235-36-4_IR2.htm (último ingreso 20-06-2021)
- ☞ Chemical Book 2 https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_93-62-9_IR2.htm (último ingreso 20-06-2021)
- ☞ Cheng, R., Kang, M., Zhuang, S., Zeng, X. y Wnag, J. (2019). Adsorption of Sr (II) from water by mercerized bacterial cellulose membrane modified with EDTA. *Journal of Hazardous Materials*, 364, 645-653. <https://10.1016/j.jhazmat.2018.10.083>.
- ☞ Companys, E., Galceran, J., Pinheiro, J. P., Puy, J., Salaün, P. (2017). A review on electrochemical methods for trace metal speciation in environmental media. *Current Opinion in Electrochemistry*, 3(1), 144-162. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.09.007>.
- ☞ Cruz Moreno, G. A. *Parámetros de control en un proceso de electrodeposición y algunos de los depósitos comunes.* (2012). Licenciatura en Química,

Universidad Nacional Autónoma de México,
http://132.248.9.41:8880/jspui/handle/DGB_UNAM/TES01000700220.

- ▣ Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38-45. <https://10.9790/5736-0313845>.
- ▣ Danil de Namor, A. F., El Gamouz, A., Frangie, S., Martinez, V., Valiente, L. y Webb, O. A. (2012). Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water. *Journal of Hazardous Materials*, 241-242, 14–31. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.030>.
- ▣ Davey, E. W., Morgan, M. J., Erickson, S. J. (1973). A biological measurement of the copper complexation capacity of seawater. *Limnology and Oceanography*, 18, 993-997. <https://doi.org/10.4319/lo.1973.18.6.0993>.
- ▣ Donat, J. R., Lao, K. A., Bruland, K. W. (1990). Speciation of dissolved copper and nickel in South San Francisco Bay: a multi-method approach. *Analytica Chimica Acta*, 284(3), 547-571. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)85061-5](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)85061-5).
- ▣ Dubinin, M.M. y Radushkevich, L.V. (1947). The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, 55, 331.
- ▣ El-Nahhal, I.M., Zaggout, F.R., Nassar, M.A., El-Ashgar, N. M., Maquet, J., Babonneau, F. y Chehimi, M. M. (2003). Synthesis, Characterization and Applications of Immobilized Iminodiacetic Acid-Modified Silica. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 28, 255–265. <https://doi.org/10.1023/A:1026093419515>.
- ▣ Espinosa, M. (2008). Diatoms from Patagonia and Tierra del Fuego. En J. Rabassa, *Developments in Quaternary Science*, 11, 383-392.
- ▣ Fakhre, N. A., & Ibrahim, B. M. (2018). The use of new chemically modified cellulose for heavy metal ion adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 343, 324–331. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.043>.
- ▣ Feng, J., Gao, M., Zhang, Z., Liu, S., Zhao, X., Ren, Y., Lv, Y., & Fan, Z. (2018). Fabrication of mesoporous magnesium oxide nanosheets using magnesium powder and their excellent adsorption of Ni (II). *Journal of Colloid and Interface Science*, 510, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.047>.
- ▣ Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B. A. y Drits, V. A. (2005). Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90 (8-9), 1358–1374. doi: <https://doi.org/10.2138/am.2005.1776>.
- ▣ Ferreira, M. L., Lazzarini Behrmann, I. C., Ceretti, H., Zalts, A., Vullo, D. L., Ramírez, S. A., (2013). Chapter 6. Towards Understanding the Influence of Cadmium on Microbial Behavior. En M. F. Hasanuzzaman, *Cadmium: Characteristics, Sources of Exposure, Health and Environmental Effects* 151-173. Nova Science Publishers, Inc., ISBN: 978-1-62808-722-2.
- ▣ Flores, F.M., Loveira, E.L., Yarza, F., Candal, R. y Torres Sánchez, R. M. (2017). Benzalkonium Chloride Surface Adsorption and Release by Two

- Montmorillonites and Their Modified Organomontmorillonites. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228, 42. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3223-2>.
- Freundlich, H. (1926). *Colloid and Capillary Chemistry*. London: Methuen.,.
- Fulton, G. P. (2000). *Diatomaceous Earth Filtration for Safe Drinking Water*. ASCE Press, <https://doi.org/10.1061/9780784404294>.
- Gamba, M., Kovář, P., Pospíšil, M. y Torres Sanchez, R.M. (2017). Insight into Thiabendazole interaction with montmorillonite and organically modified montmorillonites. *Applied Clay Science*, 137, 59-68. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.001>.
- Gardner, M., Dixon, E. y Comber, S. (2000). Copper complexation in English rivers. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 12(1), 1-8. <https://doi.org/10.3184/095422900782775571>.
- Gogoi, A., Tushara Chaminda, G. G., An, A., Snow, D. D., Li, Y., Kumar, M. (2016). Influence of ligands on metal speciation, transport and toxicity in a tropical river during wet (monsoon) period. *Chemosphere*, 163, 322–333. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.105>.
- Gonzalez-Gil, G., Jansen, S., Zandvoort, M. H., & van Leeuwen, H. P. (2003). Effect of yeast extract on speciation and bioavailability of nickel and cobalt in anaerobic bioreactors. *Biotechnology and Bioengineering*, 82(2), 134-142. <https://doi.org/10.1002/bit.10551>.
- Good, N. E., Winget, G. D., Winter, W., Connolly, T. N., Izawa, S. y Singh, R. M. (1966). Hydrogen ion buffers for biological research. *Biochemistry*, 5(2), 467–477. <https://doi.org/10.1021/bi00866a011>.
- Graedel, T. E., Van Beers, D., Bertram, M., Fuse, K., Gordon, R., Gritsinin, A., Kapur, A., Klee R., Lifset, R., Memon, L., Rechberger, H., Spatari, S., Vexler, D.(2004). Multilevel Cycle of Anthropogenic Copper. *Environmental Science & Technology*, 38(4), 1242-1252. <https://doi.org/10.1021/es030433c>.
- Graedel, T. E., Van Beers, D., Bertram, M., Fuse, K., Gordon, R., Gritsinin, A., Kapur, A., Klee R., Lifset, R., Memon, L., Rechberger, H., Spatari, S., Vexler, D. (2015). Criticality of metals and metalloids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112 (14), 4257-4262. <https://doi.org/10.1073/pnas.1500415112>
- Granado-Castro, M. D., Casanueva-Marenco, M. J., Galindo-Riaño, M. D., El Mai, H., Díaz-de-Alba, M. (2018). A separation and preconcentration process for metal speciation using a liquid membrane: A case study for iron speciation in seawater. *Marine Chemistry*, 198, 56-63. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.11.009>.
- Gürü, M., Venedik, D., & Murathan, A. (2008). Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite. *Journal of hazardous materials*, 160(2-3), 318–323. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.002>.
- Harben, P. W. (2002). *Diatomite*. In: *The Industrial minerals Handbook 4th ed.: A guide to markets, specifications and price*, 118–122, Surrey UK, IMI Publication.
- He, H., Ma, Y., Zhu, J., Yuan, P. y Qing, Y. (2010). Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant

- configuration. *Applied Clay Science*, 48(1–2), 67-72. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.024>.
- ☞ Heller-Kallai, L. (2006). Developments in Clay Science, 1, 289-308. En L. Heller-Kallai, *Developments in Clay Science, 1*, 289-308. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01009-3](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01009-3).
- ☞ Hethnawi, A., Manasrah, A. D., Vitale, G., Nassar, N. N. (2017). Fixed-bed column studies of total organic carbon removal from industrial wastewater by use of diatomite decorated with polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 513, 28–42. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.05.014>.
- ☞ Ho, Y. S. (2004). Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 42(10), 2115-2116. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.03.01>.
- ☞ Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F. y Ho, Y. S. (2009). Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. *Journal of hazardous materials*, 167(1-3), 630–633. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.014>.
- ☞ Horvick, E. W. (2006). Zinc in the World of Electroplating. *Plating & Surface Finishing*, 42-48.
- ☞ Huang, C.P., Blankenship, D. W. (1984). The removal of mercury(II) from dilute aqueous solution by activated carbon. *Water Research*, 18(1), 37-46. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90045-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90045-9).
- ☞ Hunter, R. J. (1981). Chapter 2 - Charge and Potential Distribution at Interfaces. En R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, 11-58. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-361961-7.50006-7>.
- ☞ Iliá, I.K., Stamatakis, M.G. y Perraki, T.S. (2009). Mineralogy and technical properties of clayey diatomites from north and central Greece. *Central European Journal of Geosciences*, 1, 393–403. <https://doi.org/10.2478/v10085-009-0034-3>.
- ☞ Inestroza, J. J. (2021). The Mineral Industry of Argentina. En U. G. U.S. Department of the Interior, *Minerals Yearbook*.
- ☞ Irani, M., Amjadi, M. y Mousavian, M. A (2011). Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite. *Chemical Engineering Journal*, 178, 317-323. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.011>.
- ☞ Janyasuthiwong, S., Phiri, S. M., Kijjanapanich, P., Rene, E. R., Esposito, G., & Lens, P. N.(2015). Copper, lead and zinc removal from metal-contaminated wastewater by adsorption onto agricultural wastes. *Environmental Technology*, 36(24), 3071–3083. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1053537>.
- ☞ Jia, Y., Han, W., Xiong, G. y Yang, W. (2007). Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H₂O₂. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8(1–2), 106-109. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.10.003>.
- ☞ Jiang, Y. and Kim, D. (2013). Polymers for Advances Technologies, 24:9. *Synthesis and selective recognition property of Ni²⁺-imprinted microporous polymer beads*, 747-751. <https://doi.org/10.1002/pat.313>.

- ☞ Kamarudzaman, A. N., Chay, T. C., Amir, A., Talib, S. A. (2015). Biosorption of Mn(II) ions from Aqueous Solution by Pleurotus Spent Mushroom Compost in a Fixed-Bed Column. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195, 2709-2716, ISSN 1877-0428, <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.06.379>.
- ☞ Kaur, P., Singh, R. y Kaur, V. (2020). Dual role of silatranized Schiff base as a fluorimetric probe and a linker to functionalize graphene oxide for the selective detection and adsorption of zinc ions. *Inorganica Chimica Acta*, 512, 119859. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119859>.
- ☞ Khraisheh, M., Al-degs, Y. y McMinn, W.(2004). Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chemical Engineering Journal*, 99(2), 177-184. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.11.029>.
- ☞ Khraisheh, M., Al-Ghouti, M., Allen, S., & Ahmad, M.. (2004). The Effect of pH, Temperature, and Molecular Size on the Removal of Dyes from Textile Effluent Using Manganese Oxides-Modified Diatomite. *Water Environment Research*, 76(7), 2655-2663. <https://doi.org/10.1002/j.1554-7531.2004.tb00227.x>
- ☞ Knoerr, R., Brendlé, J., Lebeau, B., Demais, H. (2011). Elaboration of copper hydroxide phase modified diatomite and their application in lead ions immobilization. *New Journal of Chemistry*, 35, 461-468. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00728E>.
- ☞ Koyuncu, H., Kul, A. R., Yildiz, N., Calimli, A. y Ceylan, H. (2007). Equilibrium and kinetic studies for the sorption of 3-methoxybenzaldehyde on activated kaolinites. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 128-139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.20>.
- ☞ Kozelba, P. B. y Bruland, K. W (1998). Chemical speciation of dissolved Cu, Zn, Cd, Pb in Narragansett Bay, Rhode Island. *Marine Chemistry*, 60(3-4), 267-282. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00107-2](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00107-2).
- ☞ Kumar, R., Bhatia, D., Singh, R., Bishnoi, N. R.(2012). Metal tolerance and sequestration of Ni(II), Zn(II) and Cr(VI) ions from simulated and electroplating wastewater in batch process: Kinetics and equilibrium study. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 66(1), 82-90. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.11.006>.
- ☞ Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A., Matis, K. A.(2016). Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 490, 74-83. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.038>.
- ☞ Langmuir, I. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Olatinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403. <http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004> .
- ☞ Li, M., Wei, D., Liu, T., Liu, Y., Yan, L., Wei, Q., Du, B. y Xu, W. (2019). EDTA functionalized magnetic biochar for Pb(II) removal: Adsorption performance, mechanism and SVM model prediction. *Separation and Purification Technology*, 227, 115696. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115696>.
- ☞ Li, S. Li, D., Su, F., Ren, Y. y Qin, G. (2014). Uniform surface modification of diatomaceous earth with amorphous manganese oxide and its adsorption

- characteristics for lead ions. *Applied Surface Science*, 317, 724-729. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.184>.
- Li, S., Leroy, P., Heberling, F., Devau, N., Jougnot, D. y Chiaberge, C. (2016). Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of calcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 468, 262-275. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.075>.
- Li, Zy., Xu, Rk., Li, Jy. y Hong, Z. (2016). Effect of clay colloids on the zeta potential of Fe/Al oxide-coated quartz: a streaming potential study. *Journal of Soils and Sediments*, 16, 2676–2686 . <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1463-9>.
- Li, Z., Yu, B., Cong, H-L., Zhang, X-Y. y Peng, Q-H. (2016). EDTA-modified DR/SiO₂ adsorbent: Preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption. *Integrated Ferroelectrics*, 169(1), 1-6 <https://doi.org/10.1080/10584587.2016.1162127>.
- Lin, Q., Liu, E., Zhang, E., Nath, B., Shen, J., Yuan, H., Wang, R.(2018). Reconstruction of atmospheric trace metals pollution in Southwest China using sediments from a large and deep alpine lake: Historical trends, sources and sediment focusing . *The Science of the total environment*, 613-614, 331–341. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.073>.
- Lin, S. H., Juang, R. S. (2002). Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 92(3), 315-326. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00026-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00026-2).
- Liu, X., Sun, J., Duan, S., Wang, Y., Hayat, T., Alsaedi, A., Wang, C., & Li, J.(2017). A Valuable Biochar from Poplar Catkins with High Adsorption Capacity for Both Organic Pollutants and Inorganic Heavy Metal Ions. *Scientific Reports*, 7(1), 10033. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09446-0>.
- Losic, D., Mitchell, J.G.y Voelcker, N.H. (2009). Diatomaceous Lessons in Nanotechnology and Advanced Materials. *Advances Material*, 21, 2947-2958. <https://doi.org/10.1002/adma.200803778>.
- Lützenkirchen, J., Abdelmonem, A., Weerasooriya, R., Heberling, F., Metz, V. y Marsac, R. (2014). Adsorption of dissolved aluminum on sapphire-c and kaolinite: implications for points of zero charge of clay minerals. *Geochemical Transactions*, 15, 9. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-15-9>.
- Ma, S-C., Wang, Z-G., Zhang, J-l., Sun, D-H. y Liu, G-X. (2015). Detection analysis of surface hydroxyl active sites and simulation calculation of the surface dissociation constants of aqueous diatomite suspensions. *Applied Surface Science*, Volume 327, 453-461. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.006>.
- Ma, T., Wu, Y., Liu, N. y Wu, Y. (2020). Hydrolyzed polyacrylamide modified diatomite waste as a novel adsorbent for organic dye removal: Adsorption performance and mechanism studies. *Polyhedron*, 175, 114227, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114227>.
- Mantoura, R. F. C y Riley, J. P.(1975). The use of gel filtration in the study of metal binding by humic acids and related compounds. *Analytica Chimica Acta*, 78(1), 193-200. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)84765-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)84765-6).

- ☞ Martell, E. y. (2010). NIST Standard Reference Database 46. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes, versión 8.0. <http://www.nist.gov/srd/nist46>
- ☞ McGillicuddy, N., Nesterenko, E. P., Nesterenko, P. N., Stack, E. M., Omamogho, J. O., Glennon, J. D. y Paull, B. (2013). A new N-hydroxyethyliminodiacetic acid modified core-shell silica phase for chelation ion chromatography of alkaline earth, transition and rare earth elements. *Journal of Chromatography. A*, 1321, 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.10.057>.
- ☞ Méndez, N., Ramírez, S.A., Ceretti, H.M., Zalts, A., Candal, R., Vullo, D.L. (2011). Pseudomonas veronii 2E surface interactions with Zn (II) and Cd (II). *Global Journal of Environmental Science and Technology*, 1(3).
- ☞ Mendioroz, S., Belzunce, M.J. y Pajares, J.A (1989). Thermogravimetric study of diatomites. *Journal of Thermal Analysis*, 35, 2097–2104. <https://doi.org/10.1007/BF01911874>.
- ☞ Meyer, J. S. (2002). The utility of the terms "bioavailability" and "bioavailable fraction" for metals. . *Marine environmental research*, 53(4), 417–423. [https://doi.org/10.1016/s0141-1136\(01\)00121-0](https://doi.org/10.1016/s0141-1136(01)00121-0).
- ☞ Minaberry, Y., Gordillo, G.(2007). Complexing capacity of natural waters carrying a great amount of suspended matter. *Chemosphere*, 69(9), 1465-1473, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.058>.
- ☞ Mohamad Zaidi, N.A.H., Lim, L.B.L., Usman, A. (2018). Enhancing adsorption of Pb(II) from aqueous solution by NaOH and EDTA modified Artocarpus odoratissimus leaves. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 7172-7184. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.053>.
- ☞ Morrison, G. M. y Florence, T. M. (1990). Influence of complexing agents and surfactants on metal speciation analysis in road runoff. . *The Science of the total environment*, 93, 481–488. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(90\)90138-k](https://doi.org/10.1016/0048-9697(90)90138-k).
- ☞ Mossa, A-W., Young, S.D., Crout, N. (2020). Zinc uptake and phyto-toxicity: Comparing intensity- and capacity-based drivers. *Science of the Total Environment* 699, 134314.
- ☞ Nahid, P. y Moslehi, P.(2007). Heavy Metal Removal from Water and Wastewater Using Raw and Modified Diatomite (TECHNICAL NOTE). *International Journal of Engineering*, 20(2), 141-146.
- ☞ Namieśnik, J. y Rabajczyk, A. (2010). The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 22(1), 1-24.<https://doi.org/10.3184/095422910X12632119406391>.
- ☞ Nandi, B.K., Goswami, A., Purkait, M. K. (2009). Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 42(3–4), 583-590. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.015>.
- ☞ Nayana, K.O., Vathsala, K.(2011). Synergistic effects of additives on morphology, texture and discharge mechanism of zinc during electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 663(2), 98-107. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.10.001>.
- ☞ Nieboer, E. y Richardson, D. (1980). The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions.

- Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 1(1), 3-26. [https://doi.org/10.1016/0143-148X\(80\)90017-8](https://doi.org/10.1016/0143-148X(80)90017-8).
- ☞ Nishimura, S., Yao, K., Kodama, M., Imai, Y., Ogino, . y Mishima, K. (2002). Electrokinetic Study of Synthetic Smectites by Flat Plate Streaming Potential Technique. *Langmuir*, 18(1), 188-193. <https://doi.org/10.1021/la010119>.
- ☞ Razak, M. R., Yusof, N. A., Haron, M. J., Ibrahim, N., Mohammad, F., Kamaruzaman, S. y Al-Lohedan, H. A.(2018). Iminodiacetic acid modified kenaf fiber for waste water treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 112, 754-760, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.035>.
- ☞ Repo, E., Warchol, J. K., Agustiono Kurniawan, T. y Sillanpää, M. (2010). Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA- and/or DTPA-modified chitosan: Kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, 161(1–2), 73-82, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.030>.
- ☞ Repo, E., Warchoń, J. K., Bhatnagar, A.y Sillanpää, M. (2011). Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan-silica hybrid materials. *Journal of colloid and interface science*, 358(1), 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.059>.
- ☞ Ruzic, I. (1982). Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. *Analytica Chimica Acta*, 140, 99-113. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)95456-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)95456-X).
- ☞ Saito, M.y Moffett, J. (2001). Complexation of cobalt by natural organic ligands in the Sargasso Sea as determined by a new high-sensitivity electrochemical cobalt speciation method suitable for open ocean work. *Marine Chemistry*, 75, 49-68.
- ☞ Salih S. S., Ghosh T. K.(2018). Adsorption of Zn(II) ions by chitosan coated diatomaceous earth. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 602-610. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.053>.
- ☞ Sari, A., Çıtak, D., Tuzen, M.(2010). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite. *Chemical Engineering Journal*, 162(2), 521-527. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.054>.
- ☞ Sarikaya, Y., Önal, M., Baran, B. y Alemdaroğlu, T. (2000). The Effect of Thermal Treatment on Some of the Physicochemical Properties of a Bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 48, 557–562. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2000.0480508>.
- ☞ Scarazzato, T., Panossian, Z., Tenório, J. A. S., Pérez-Herranz, V., Espinosa, D. C. R. (2017). A review of cleaner production in electroplating industries using electro dialysis. *Journal of Cleaner Production*, Volume 168, 1590-1602. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.152>.
- ☞ Scarponi, G., Capodaglio, G, Barbante, C, Cescon, P. (1996.). The anodic stripping voltammetric titration procedure for study of trace metal complexation in seawater. . En Caroli, *Element speciation in bioinorganic chemistry*. Wiley-Interscience.
- ☞ Scatchard, G. (1949). The attractions of proteins for small molecules and ions. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51, 660-672. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1949.tb27297.x>.

- ☞ Schulze, D. (2002). An Introduction to Soil Mineralogy. En J. B. Dixon, *In Soil Mineralogy with Environmental Applications*, 1–35. Soil Science Society of America. <https://doi.org/10.2136/sssabookser7.c1>.
- ☞ Sha, H., Wu, Y. y Fan, Y. (2018). Utilization of industrial waste as a novel adsorbent: Mono/competitive adsorption of chromium(VI) and nickel(II) using diatomite waste modified by EDTA. *Applied Organometallic Chemistry*, 32, 3977. <https://doi.org/10.1002/aoc.3977>.
- ☞ Shariful, M., Sepehr, T., Mehrali, M., Ang, B.C., & Amalina, M.A.(2018). Adsorption capability of heavy metals by chitosan/poly(ethylene oxide)/activated carbon electrospun nanofibrous membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 135, 45851. <https://doi.org/10.1002/app.45851>.
- ☞ Sheng, G., Wang, S., Hu, J., Lu, Y., Li, J., Dong, Y., Wang, X.(2009). Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159-166, ISSN 0927-7757, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.02.016>.
- ☞ Shuman, M. S. y Woodward, G. P. (1973). Chemical constants of metal complexes from a complexometric titration followed with anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*, 45 (12), 2032-2035. <https://doi.org/10.1021/ac60334a003>.
- ☞ Sips, R. (1948). The Structure of a Catalyst Surface. . *The Journal of Chemical Physics*, 16, 490-495. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1746922>.
- ☞ Sogut, E. G.y Caliskan, N. (2017). Isotherm and kinetic studies of Pb(II) adsorption on raw and modified diatomite by using non-linear regression method. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26(4), 2721-2729, .
- ☞ Sosa, G.L., Zalts, A. y Ramírez, S.A. (2016). Complexing capacity of electroplating rinsing baths—a twist to the resolution of two ligand families of similar strength. *Journal of Analytical Science and Technology*, 7(7). <https://doi.org/10.1186/s40543-016-0088-3>.
- ☞ Sriram, G., Kigga, M., Uthappa, U. T., Richelle M. Rego, Venkatachalam Thendral, Tushar Kumeria, Jung,H-Y., Kurkuri, M. (2020). Naturally available diatomite and their surface modification for the removal of hazardous dye and metal ions: A review. . *Advances in Colloid and Interface Science*, 282, 102198. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102198>.
- ☞ Su, H., Chong, Y., Wang, J., Long, D., Qiao, W., & Ling, L. (2018). Nanocrystalline celluloses-assisted preparation of hierarchical carbon monoliths for hexavalent chromium removal. *Journal of colloid and interface science*, 510, 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.019>.
- ☞ Sulpizi, M., Gaignot, M. P. y Sprik, M (2012). The silica–water interface: how the silanols determine the surface acidity and modulate the water properties. *Journal of chemical theory and computation*, 8(3), 1037-1047. <https://doi.org/10.1021/ct2007154>.
- ☞ Survey, U. G. (2017). *Mineral Commodity Summaries 2017*. U.S. Geological Survey, 202. <https://doi.org/10.3133/70180197>.
- ☞ Temkin, M. y Pyzhev, V. (1940). Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 12, 327-356. <https://doi.org/10.12691/ijebb-4-2-4>.

- ☞ Thomas, F., Michot, L. J., Vantelon, D., Montargès, E., Prélot, B., Cruchaudet, M. y Delon, J. F. (1999). Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159(2–3), 351–358. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00291-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00291-5).
- ☞ Tran, H.N., Chao, H. P. (2018). Adsorption and desorption of potentially toxic metals on modified biosorbents through new green grafting process. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 12808–12820. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1295-9>.
- ☞ Tschapek M., Wasowski C. y Torres Sánchez R.M. (1979). The PZC of SiO₂ + Al₂O₃ mixtures. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 38, 589–589.
- ☞ Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438–462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>.
- ☞ Vakili, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P., Liu, D., & Yu, G. (2019). Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review. *Separation and Purification Technology*, 224, 373–387. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.040>.
- ☞ Van Leeuwen H., Cleven R., Buffle J. (1989). Voltammetric techniques for complexation measurements in natural aquatic media. *Pure Applied Chemistry*, 61(255), 74. <https://doi.org/10.1515/iupac.61.0030>
- ☞ van Leeuwen, H. P., Town, R. M., Buffle, J., Cleven, R. F., Davison, W., Puy, J., van Riemsdijk, W. H. y Sigg, L. (2005). Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems. *Environmental science & technology*, 39(22), 8545–8556. <https://doi.org/10.1021/es050404x>.
- ☞ van Veen, E., Burton, N., Comber, S., Gardner, M. (2002). Speciation of copper in sewage effluents and its toxicity to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21, 275–280. <https://doi.org/10.1002/etc.5620210208>.
- ☞ Vidu, R., Matei, E., Predescu, A. M., Alhalaili, B., Pantilimon, C., Tarcea, C., y Predescu, C. (2020). Removal of Heavy Metals from Wastewaters: A Challenge from Current Treatment Methods to Nanotechnology Applications. *Toxics*, 8(4), 101. <https://doi.org.103390/toxics8040101>.
- ☞ Viipsi, K., Sjöberg, S., Tõnsuaadu, K., Shchukarev, A. (2013). Hydroxy- and fluorapatite as sorbents in Cd(II)–Zn(II) multi-component solutions in the absence/presence of EDTA. *Journal of Hazardous Materials*, 252–253, 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.034>.
- ☞ Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K. y Velan, M. (2006). Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1–3), 304–308. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.016>.
- ☞ Vullo, D.L., Ceretti, H.M., Daniel, M.A., Ramirez, S.A.M. and Zalts, A. Cadmium, Zinc and Copper Biosorption Mediated by *Pseudomonas veronii* 2E. *Bioresource Technology*, 99, 5574–5581, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.060>.
- ☞ Wang, J. (2006). *Analytical Electrochemistry, 3rd Edition*. Wiley-VCH, ISBN: 978-0-471-67879-3.

- Wang, J., Zhang, D., Liu, S. y Wang, C. (2020). Enhanced removal of chromium(III) for aqueous solution by EDTA modified attapulgite: Adsorption performance and mechanism. *The Science of the total environment*, 720, 137391. <https://doi.org/10.1016/j.scitot>.
- Weber, T.W. y Chakravorti, R.K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *American Institute of Chemical Engineers Journals*, 20, 228-238. <https://doi.org/10.1002/aic.690200204>.
- Workman, J. y Weyer, L. (2007). *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy (1st. ed.)*. USA: CRC Press, Inc.
- Wu, G. M., Lu, H. Y., Wang, J., Shen, J., Zhou, B., Zhang, Q. Y. y Deng, Z. S. (2002). Ambient pressure preparation and strengthening of silica aerogel films. *Acta Physica Sinica*, 51(1), 104-110. <https://doi.org/10.1038/375431b0>.
- Wu, J. y Luther, G. W. (1995). Complexation of Fe(III) by natural organic ligands in the Northwest Atlantic Ocean by a competitive ligand equilibration method and a kinetic approach. *Marine Chemistry*, 50(1-4), 159-177. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00033-N](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00033-N).
- Wu, J., Zhou, J., Zhang, S., Alsaedi, A., Hayat, T., Li, L. y Song, Y. (2019). Efficient removal of metal contaminants by EDTA modified MOF from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 555, 403-412. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.108>.
- Wu, R. X., Zheng, G. F., Li, W. W., Zhong, L. B., & Zheng, Y. M. (2018). Electrospun Chitosan Nanofiber Membrane for Adsorption of Cu(II) from Aqueous Solution: Fabrication, Characterization and Performance. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 18(8), 5624-5635. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15433>.
- Yariv, S. (2004). The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview. *Applied Clay Science*, 24(3-4), 225-236. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.04.002>.
- Yavuz, O., Altunkaynak, Y., Güzel, F. (2003). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research*, 37(4), 948-952. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00409-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00409-8).
- Ye, X., Kang, S., Wang, H., Li, H., Zhang, Y., Wang, G., Zhao, H. (2015). Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 289, 210-218. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.052>.
- Yuan, P., Wu, D. Q., He, H. P. y Lin, Z. Y. (2004). The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study. *Applied Surface Science*, 227(1-4), 30-39. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.10.031>.
- Yücel, M. y Yücel, E. (2019). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies removal of silver from aqueous solution by the Mint extract. *Biological Diversity and Conservation* 12(3), 119-124. <https://doi.org/10.5505/biodicon.2019.35220>.
- Zeng, L., Liu, Q., Luo, L., Liu, L., Tang, K. (2019). Enhancement mechanism of an improved liquid membrane using selective permeation retardant for heavy metal

-
- ions separation. *Chemical Engineering Science*, 201(1-14). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.02.017>.
- ☞ Zhao, F., Repo, E., Yin, D., Chen, L., Kalliola, S., Tang, J., Iakovleva, E., Tam, K., & Mika Sillanpää (2017). One-pot synthesis of trifunctional chitosan-EDTA- β -cyclodextrin polymer for simultaneous removal of metals and organic micropollutants. *Scientific Reports*, 7, 15811. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16222-7>.
- ☞ Zhao, Y., Tian, G., Duan, X., Liang, X., Meng, J., Liang, J. (2019). Environmental Applications of Diatomite Minerals in Removing Heavy Metals from Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(27), 11638-11652. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01941>.
- ☞ Zhou, Q., Liao, B., Lin, L., Qiu, W., & Song, Z. (2018). Adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide-biochar composites. *The Science of the Total Environment*, 615, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017>.
- ☞ Zhou, Z., Kong, D., Zhu, H., Wang, N., Wang, Z., Wang, Q., Liu, W., Li, Q., Zhang, W., Ren, Z. (2018). Preparation and adsorption characteristics of an ion-imprinted polymer for fast removal of Ni(II) ions from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 341, 355-364. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.010>.

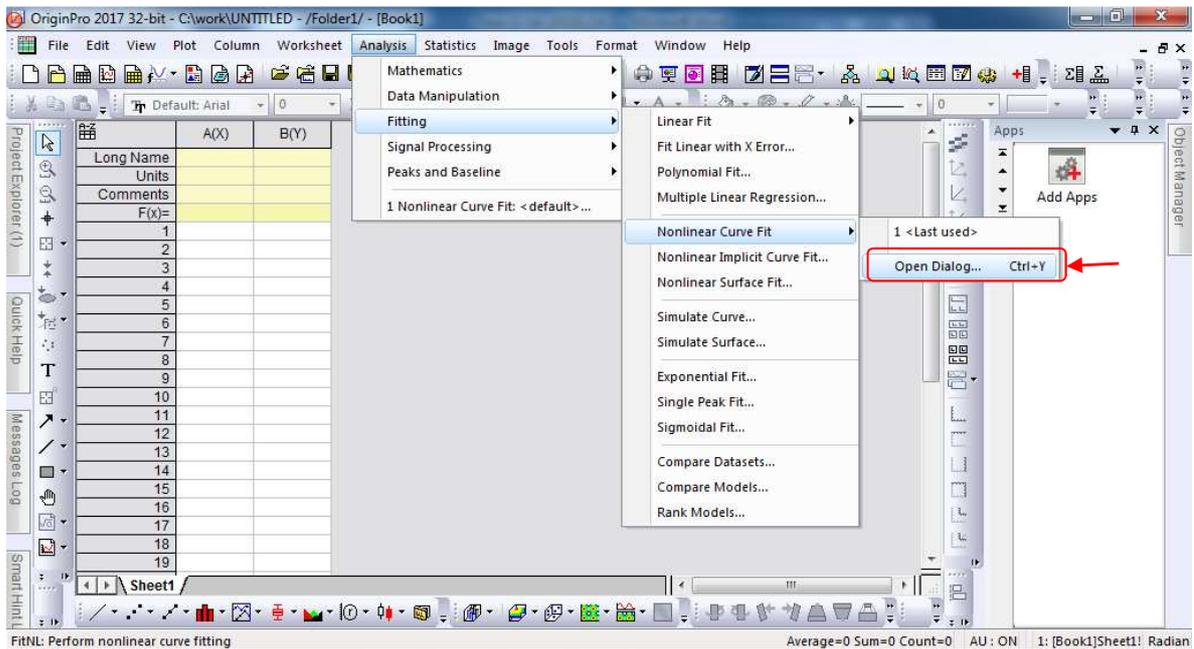


Figura A2.1 Primer paso de la creación ecuación de ajuste no lineal. Analysis<Nonlinear Curve Fit<Open Dialog

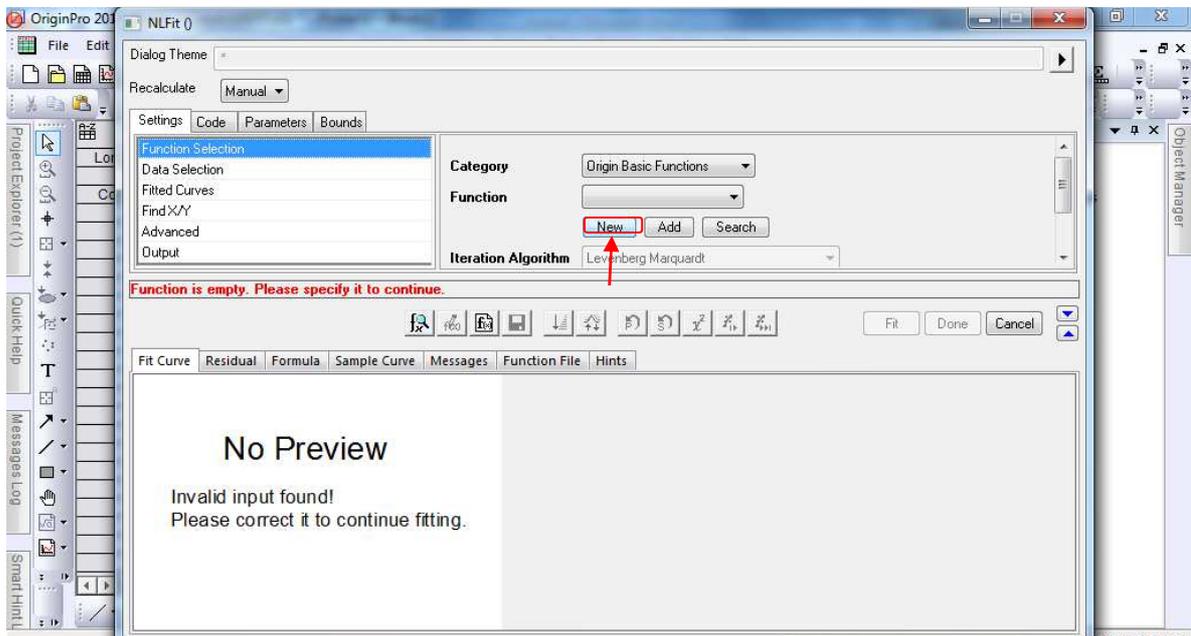


Figura A2.2 Segundo paso de la creación ecuación de ajuste no lineal >New

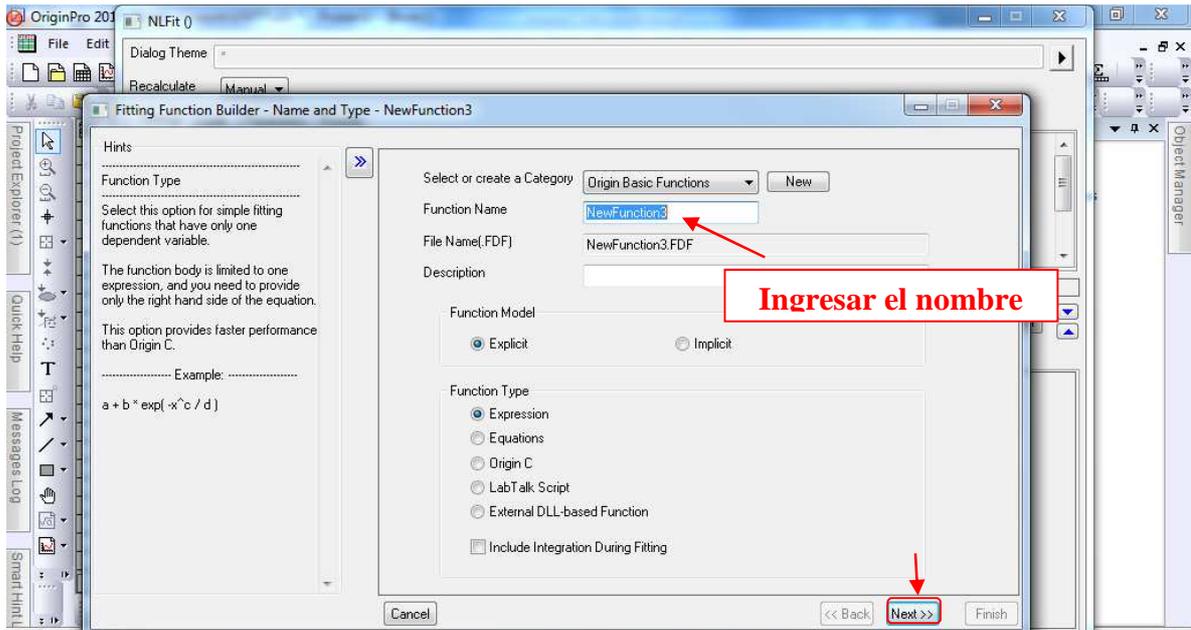


Figura A2.3 Tercer paso de la creación ecuación de ajuste no lineal

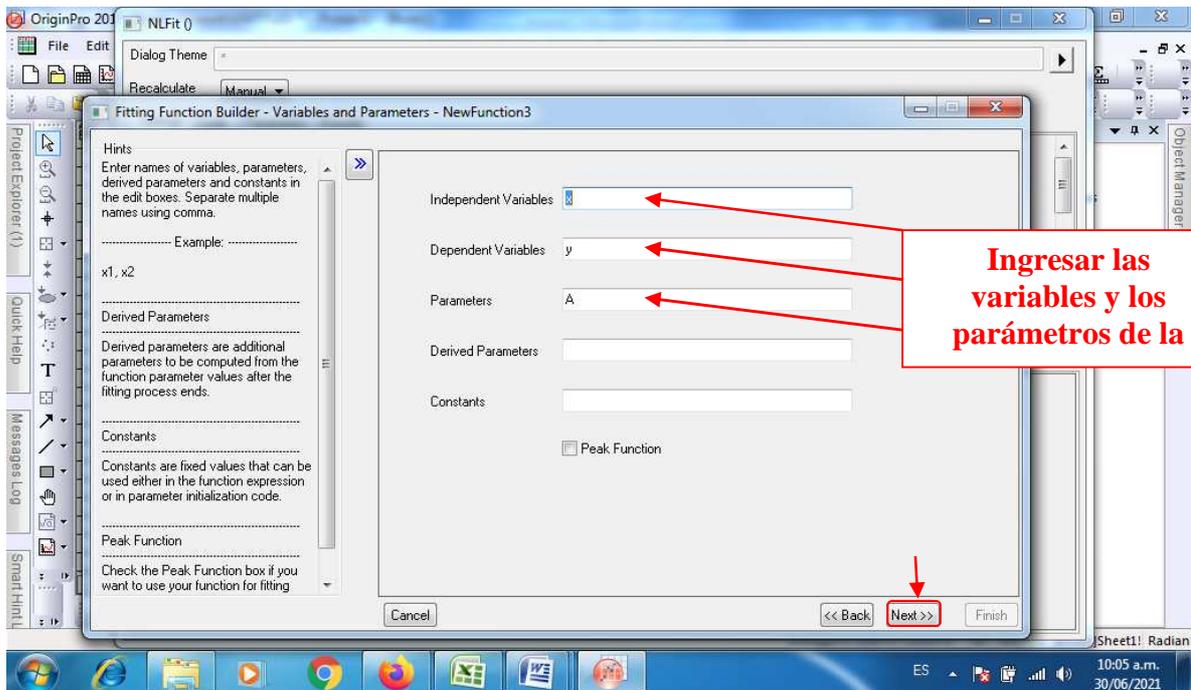


Figura A2.4 Cuarto paso de la creación ecuación de ajuste no lineal

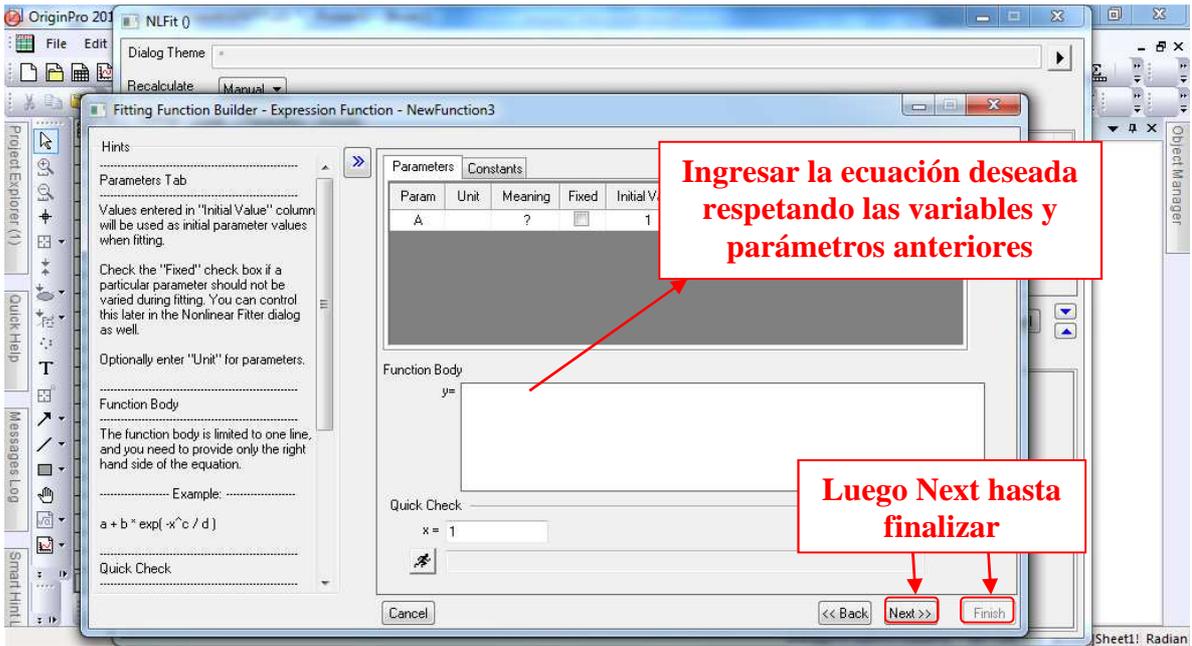
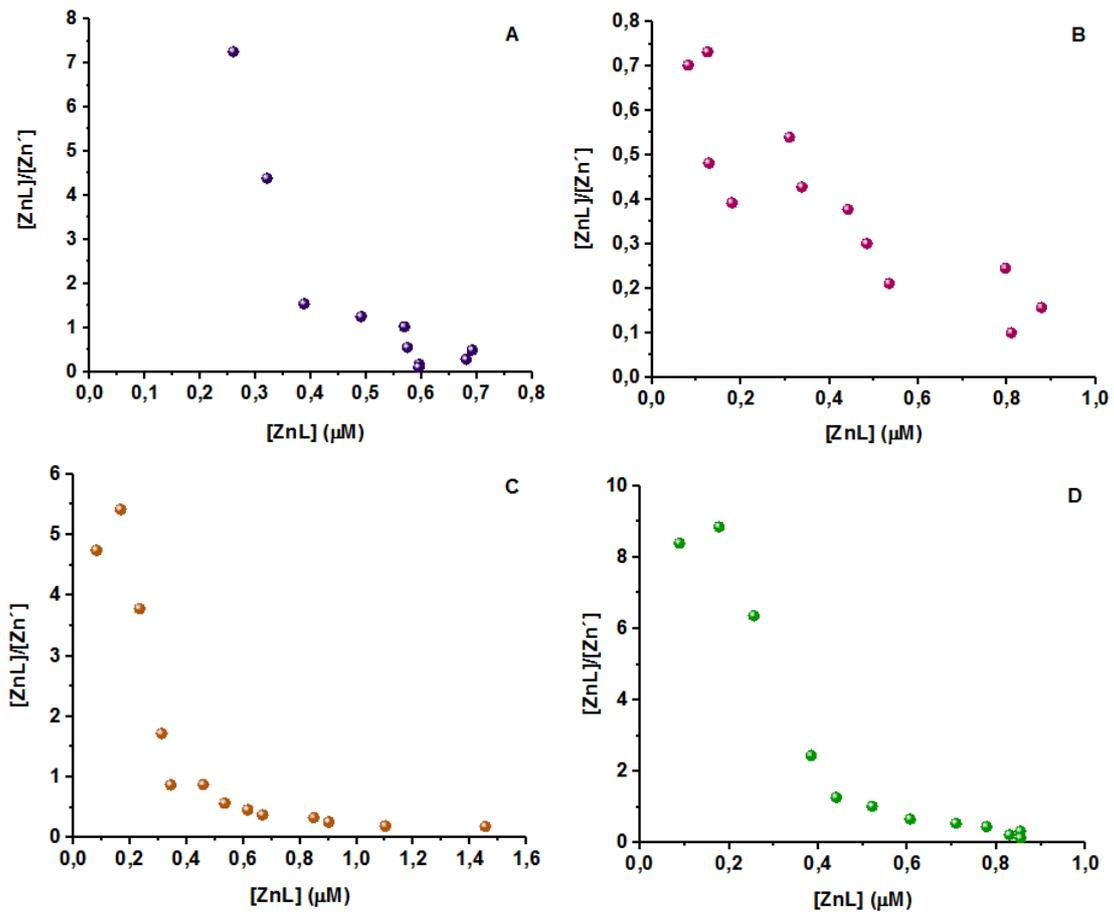


Figura A2.5 Quinto paso de la creación ecuación de ajuste no lineal



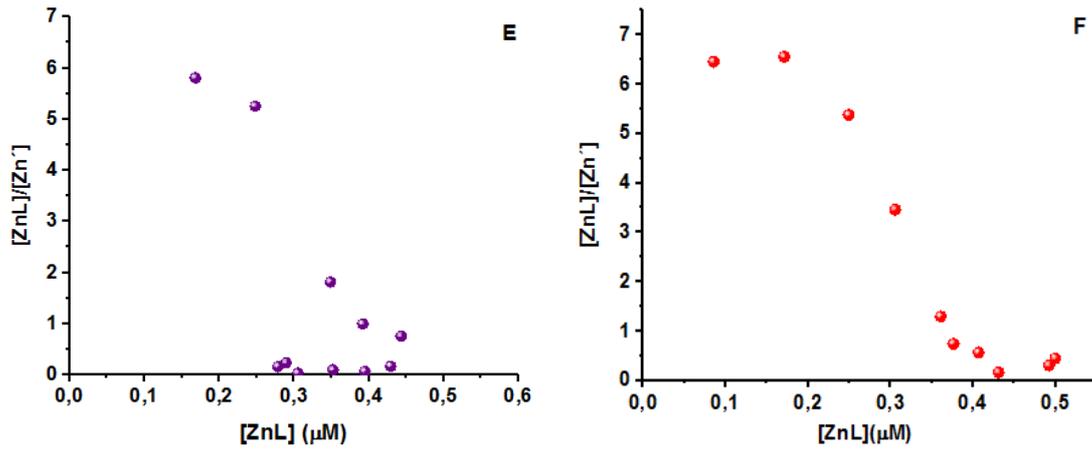


Figura A2.6 Gráficos de Scatchard para (A) T₂, (B) T₃, (C) T₅, (D) T₆, (E) T₇ y (F) T₈.

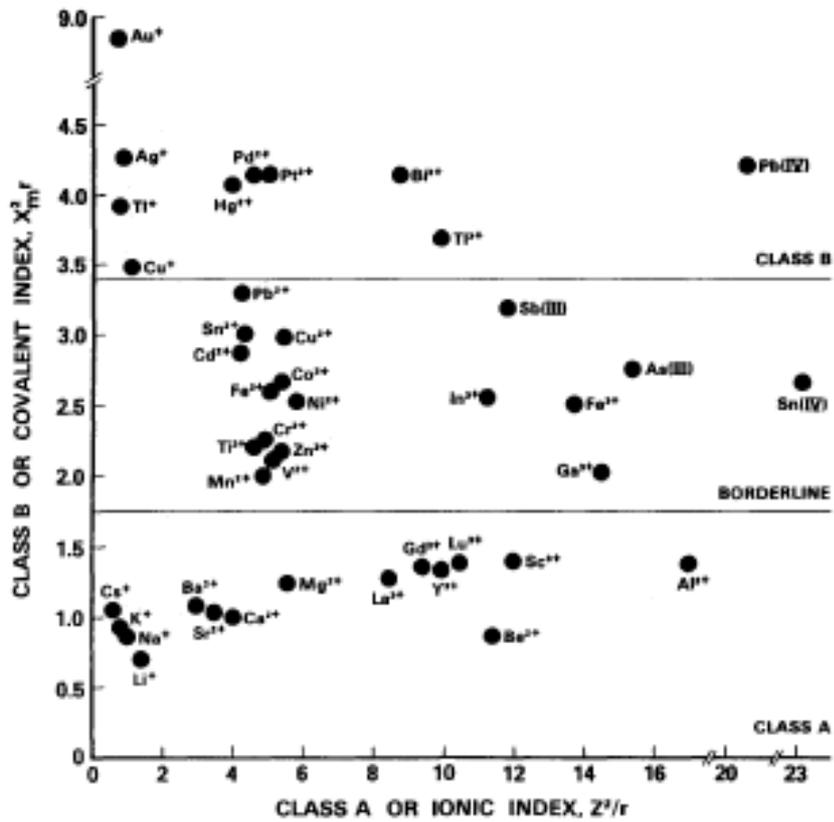


Figura A3.1 Clasificación ambiental de metales de Nieboer y Richardson (1980)

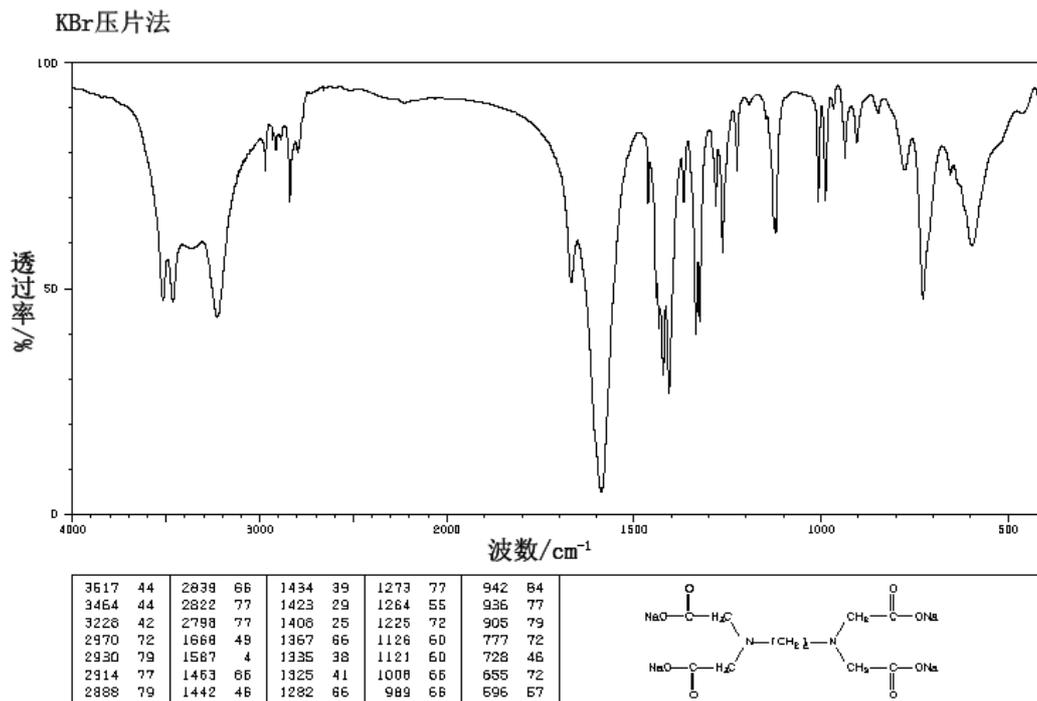


Figura A4.1 Espectro FTIR del EDTA (Chemical Book 1)

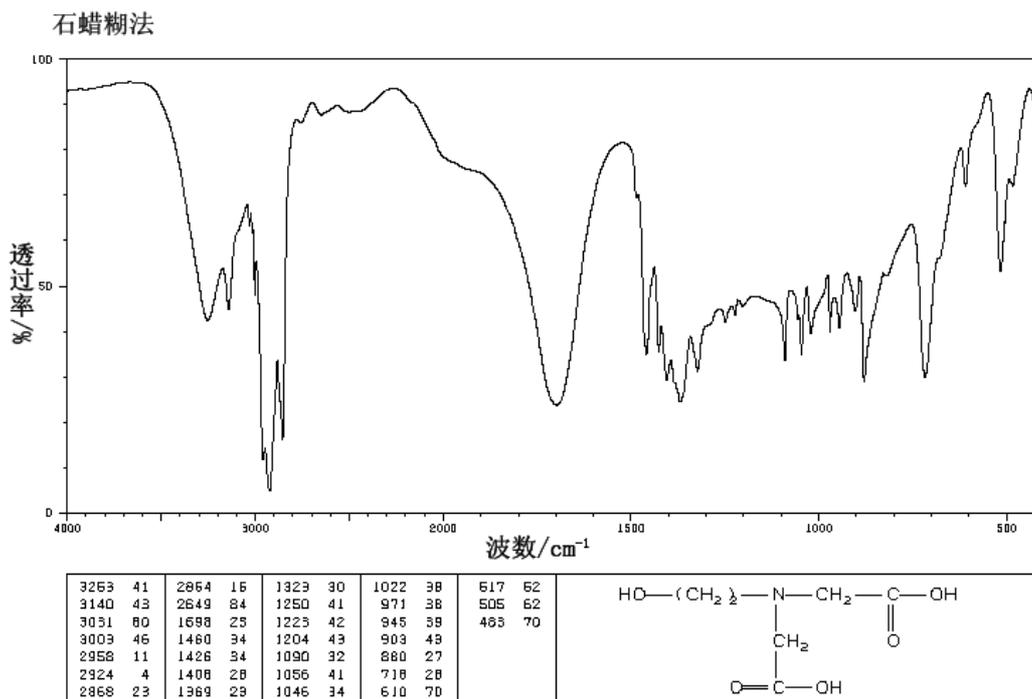


Figura A4.2 Espectro FTIR HIDA (Chemical Book 2)