



# **ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

## **CARACTERIZACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE CROMO TRIVALENTE EN EFLUENTES PERTENECIENTES A CURTIDURÍA SERRANO MEDIANTE EL USO DE MINERALES ARCILLOSOS NATURALES Y MODIFICADOS**

**ANGÉLICA LIZETH CHUGÑAY CARGUA**

Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo,  
presentado ante el Instituto de Posgrado y Educación Continua de la ESPOCH,  
como requisito parcial para la obtención del grado de:

**MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA APLICADA**

Riobamba - Ecuador

Noviembre 2019

**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL CHIMBORAZO**  
**CERTIFICACIÓN:**

EL TRIBUNAL DE TRABAJO DE TITULACIÓN CERTIFICA QUE:

El **Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo**, titulado “Caracterización de la capacidad de remoción de cromo trivalente en efluentes pertenecientes a Curtiduría Serrano, mediante el uso de minerales arcillosos naturales y modificados”, de responsabilidad de la Ing. Angélica Lizeth Chugñay Cargua, ha sido prolijamente revisado y se autoriza su presentación.

Tribunal:

Ing. Paúl Gustavo Palmay Paredes; MSc.

**PRESIDENTE**

\_\_\_\_\_  
**FIRMA**

Dr. Juan Marcelo Ramos Flores; Ms.

**DIRECTOR**

\_\_\_\_\_  
**FIRMA**

Ing. Mabel Mariela Parada Rivera; MSc.

**MIEMBRO**

\_\_\_\_\_  
**FIRMA**

Ing. Daniel Antonio Chuquín Vasco; MSc.

**MIEMBRO**

\_\_\_\_\_  
**FIRMA**

Riobamba, Noviembre 2019

## **DERECHOS INTELECTUALES**

Yo, ANGÉLICA LIZETH CHUGÑAY CARGUA, declaro que soy responsable de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en el Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo, y que el patrimonio intelectual generado por la misma pertenece exclusivamente a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

---

**ANGÉLICA LIZETH CHUGÑAY CARGUA**

No. Cédula: 060579079-9

## **DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD**

Yo, ANGÉLICA LIZETH CHUGÑAY CARGUA, declaro que el presente **Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo**, es de mi autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos constantes en el documento que provienen de otra fuente están debidamente citados y referenciados.

Como autor, asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este proyecto de investigación de maestría.

Riobamba, Noviembre 2019

---

**ANGÉLICA LIZETH CHUGÑAY CARGUA**

C.I. 060579079-9

## **DEDICATORIA**

El presente trabajo de investigación dedico de forma especial a mis padres: Tnlgo. Francisco Marcelo Chugñay Cargua y Sra. Olga Lucía Cargua Pilataxi, por su apoyo incondicional durante todo el trayecto de mi formación académica de posgrado.

De igual manera a mis hermanos: Fabián Chugñay, Manfredy Chugñay, Daysy Chugñay y Vanesa Chugñay, a mi tía Norma Chugñay y abuelita Rosario Remache, por sus ánimos, oraciones y apoyo moral para enfrentar cualquier adversidad.

**Angélica**

## **AGRADECIMIENTO**

A Dios por todas sus bendiciones y protección durante todo el trayecto de mi formación académica, por la salud y vida de mi familia.

A mis padres por su apoyo y amor entregado en cada etapa de mi vida estudiantil.

Al Dr. Juan Marcelo Ramos por compartir sus conocimientos, ser mi mentor y guía durante el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Al Dr. Rafael Uribe por brindarme su apoyo durante mi estancia en el laboratorio de Cerámica de la EPN.

A la BQ. Alicia Zabala por su amistad y su apoyo brindado en mi estancia en el Laboratorio de Bromatología y Nutrición Animal de la ESPOCH.

**Angélica**

## TABLA DE CONTENIDOS

	<b>Páginas</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>xiii</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xiv</b>
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1. Problema de investigación .....	1
1.1.1. Planteamiento del problema .....	1
1.1.2. Formulación del problema .....	2
1.1.3. Sistematización del problema.....	2
1.1.4. Justificación de la investigación.....	3
1.1.4.1. Justificación teórica.....	3
1.1.4.2. Justificación práctica .....	3
1.1.5. Objetivos .....	4
1.1.5.1. Objetivo general .....	4
1.1.5.2. Objetivos específicos.....	4
1.1.6. Hipótesis.....	5
1.1.6.1. Hipótesis general .....	5
1.1.6.2. Hipótesis específicas .....	5
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>2. MARCO DE REFERENCIA</b> .....	<b>6</b>
2.1. Antecedentes del problema .....	6
2.2. Bases teóricas .....	8
2.2.1. Proceso tecnológico del cuero.....	8
2.2.1.1. Ribera .....	8
2.2.1.2. Curtido.....	10
2.2.1.3. Post-curtido .....	12
2.2.1.4. Acabados .....	13
2.2.2. Adsorción .....	13

2.2.2.1. Química de superficies y adsorción.....	13
2.2.3. Mineral de arcilla .....	15
2.2.3.1. Estructura de la arcilla.....	15
2.2.3.2. Clasificación.....	17
2.2.3.3. Propiedades físico-químicas.....	18
2.2.3.4. Aplicaciones .....	19
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>3. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>20</b>
3.1. Parte experimental.....	20
3.1.1. Pre-tratamiento del mineral arcilloso .....	20
3.1.2. Aplicación de modificación ácida a las muestras de mineral arcilloso .....	20
3.1.3. Tratamiento de efluente de curtido.....	20
3.1.4. Lecturas de cromo trivalente por absorción atómica.....	21
3.2. Hipótesis y especificación de las variables .....	21
3.2.1. Hipótesis general .....	21
3.2.2. Hipótesis específicas .....	21
3.2.3. Identificación de las variables .....	21
3.2.3.1. Variables independientes.....	21
3.2.3.2. Variables dependientes.....	22
3.2.4. Matriz de consistencia.....	22
3.3. Tipo y diseño de investigación.....	24
3.3.1. Tipo de investigación .....	24
3.3.2. Diseño de investigación .....	24
3.4. Métodos de investigación.....	24
3.5. Enfoque de la investigación .....	25
3.6. Alcance de la investigación.....	25
3.7. Población de estudio.....	25
3.8. Unidad de análisis .....	25
3.9. Selección de la muestra.....	25



3.10.	Tamaño de la muestra .....	26
3.11.	Técnica de recolección de datos primarios y secundarios.....	26
3.11.1.	Diseño experimental.....	26
3.12.	Instrumentos de recolección de datos primarios y secundarios.....	30
3.13.	Instrumentos para procesar datos recopilados.....	30

## **CAPÍTULO IV**

<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>31</b>
4.3.	Caracterización del mineral arcilloso.....	31
4.3.1.	Morfología y composición química .....	31
4.3.1.1.	Morfología y tamaño de partícula .....	31
4.3.1.2.	Composición química.....	33
4.3.2.	Área superficial .....	37
4.4.	Adsorción de cromo trivalente .....	38
4.4.1.	Análisis físico químico del agua de curtido de Curtiduría Serrano.....	38
4.4.2.	Lecturas de concentración y grado de remoción de cromo trivalente según el tipo de mineral arcilloso.....	38
4.4.3.	Análisis del diseño experimental.....	41
4.4.4.	Prueba de hipótesis.....	45
	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>47</b>
	<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>48</b>

## **BIBLIOGRAFÍA**

## **ANEXOS**

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Páginas</b>
<b>Tabla 1-3:</b> Niveles de tratamiento .....	27
<b>Tabla 2-3:</b> Hipótesis de trabajo .....	28
<b>Tabla 3-3:</b> Tabla ANOVA.....	29
<b>Tabla 1-4:</b> Composición química del mineral arcilloso natural .....	33
<b>Tabla 2-4:</b> Composición mineralógica del mineral arcilloso .....	34
<b>Tabla 3-4:</b> Composición elemental del mineral arcilloso .....	37
<b>Tabla 4-4:</b> Área superficial del mineral arcilloso natural y modificado .....	38
<b>Tabla 5-4:</b> Remoción de cromo trivalente por aplicación de mineral arcilloso natural .....	39
<b>Tabla 6-4:</b> Remoción de cromo trivalente por aplicación de mineral arcilloso modificado .....	40
<b>Tabla 7-4:</b> Resumen del diseño factorial.....	41
<b>Tabla 8-4:</b> Análisis de Varianza.....	42
<b>Tabla 9-4:</b> Resumen del modelo .....	42
<b>Tabla 10-4:</b> Coeficientes del análisis de varianza .....	43
<b>Tabla 11-4:</b> Resultados de prueba de hipótesis .....	45

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Páginas</b>
<b>Figura 1-2.</b> A. Poliedros de catión coordinados tetraédricamente, B. poliedros catiónicos coordinados octaédricamente, C. poliedros octaédricos y tetraédricos unidos .....	16
<b>Figura 2-2.</b> Disposición hexagonal de tetraedros de borde unido .....	17
<b>Figura 1-4.</b> Forma (2D) y tamaño de partícula del mineral arcilloso natural.....	31
<b>Figura 2-4.</b> Forma (2D) y tamaño de partícula del mineral arcilloso modificado.....	32
<b>Figura 3-4:</b> Micrografía mineral arcilloso natural .....	35
<b>Figura 4-4:</b> Micrografía mineral arcilloso modificado .....	36

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

	<b>Páginas</b>
<b>Gráfico 1-4:</b> Comparativa de resultados de XRF .....	34
<b>Gráfico 2-4:</b> Difractograma de mineral arcilloso natural .....	34
<b>Gráfico 3-4:</b> Composición elemental mineral arcilloso natural .....	35
<b>Gráfico 4-4:</b> Composición elemental mineral arcilloso modificado .....	36
<b>Gráfico 5-4:</b> Comparativa de resultados de composición elemental.....	37
<b>Gráfico 6-4:</b> Porcentaje de remoción, por aplicación de mineral natural.....	39
<b>Gráfico 7-4:</b> Porcentaje de remoción, por aplicación de mineral modificado (ácido) .....	41
<b>Gráfico 8-4:</b> Diagrama de Pareto de efectos de factores .....	44
<b>Gráfico 9-4:</b> Residuos .....	44

## RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue caracterizar la capacidad de remoción de cromo trivalente en efluentes pertenecientes a Curtiduría Serrano, mediante el uso de minerales arcillosos naturales y modificados de la Parroquia de Cacha de la ciudad de Riobamba. El tratamiento de metales pesados presentes en aguas residuales por el proceso de adsorción, ha demostrado ser una técnica efectiva y prometedora para alcanzar la remoción de cromo a partir de una solución acuosa. La morfología y tamaño de partícula se determinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), composición química por fluorescencia de rayos X (XRF), composición mineralógica por difracción de rayos X (XRD) y área superficial por análisis BET. Las lecturas de cromo trivalente antes y después de la aplicación de los minerales arcillosos se realizaron por espectroscopia de absorción atómica (AA). Como resultado de la caracterización se determinó que el mineral arcilloso natural presenta una leve morfología laminar; tamaños de partícula entre 3,674 y 9,299  $\mu\text{m}$ ; a través de XRF y XRD se determinó que el componente mayoritario es el óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) con un valor del 52,14 y 68% respectivamente; la remoción máxima se obtuvo al trabajar con un pH neutro y una dosis del 2% de adsorbente compuesto por mineral arcilloso en estado natural. El estudio realizado evidenció el potencial del mineral arcilloso para la remoción de Cr III en efluentes de curtido.

**Palabras claves:** < INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA>, <TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES>, <CARATERIZACIÓN DE MINERAL ARCILLOSO>, <ADSORCIÓN>, <REMOCIÓN DE CROMO III>, <QUÍMICA DE SUPERFICIES>, <CACHA (PARROQUIA)>

## SUMMARY

The objective of this research was to characterize the ability to remove trivalent chromium in effluents belonging to Serrano Curtiduría, through the use of natural and modified clay minerals from the Parish of Cacha natural and modified from the Cacha Parish, Riobamba city. The treatment of heavy metals present in wastewater by the adsorption process has proven to be an effective and promising technique for achieving chromium removal from an aqueous solution. The morphology and particle size was determined by scanning electron microscopy (SEM), chemical composition by X-ray fluorescence (XRF), mineralogical composition by X-ray diffraction (XRD) and surface area by BET analysis. Trivalent chromium readings before and after the application of clay minerals were performed by atomic absorption spectroscopy (AA). As a result of the characterization it was determined that the natural clay mineral has a mild laminar morphology; particle sizes between 3,674 and 9,299  $\mu\text{m}$ ; through XRF and XRD it was determined that the major component is silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ) with a value of 52.14% and 68% respectively; The maximum removal was obtained when working with a neutral pH and a 2% dose of absorbent composed of clay minerals in the natural state. The study showed the potential of clay ore for the removal of Cr III in tanning effluents.

**KEYWORDS:** <CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY>, <TREATMENT OF WASTEWATER>, <CHARACTERIZATION OF ARCILLOSUS MIENRAL>, <ADSORPTION>, <CHROME REMOVAL III>, <CHEMISTRY ON SURFACES>, <CACHA (PARISH)>.

# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Problema de investigación

#### 1.1.1. *Planteamiento del problema*

La contaminación ambiental por metales pesados representa una grave amenaza para la salud humana. A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales pesados no son biodegradables y tienen la capacidad de acumularse en organismos vivos. El límite inferior permisible de la concentración de los contaminantes en el agua residual disminuye año tras año (Babel & Kurniawan, 2003).

Metales y metaloides como Cu, Cd, Al, Cr, Zn, Fe, Hg, As y Pb a menudo se liberan en grandes cantidades durante o después de la actividad industrial (curtiembres, minería) y pueden conducir a la destrucción de ecosistemas acuáticos (Gundersen y Steinnes, 2003).

La obtención de cuero como un producto inalterable e imputrescible requiere de varias operaciones mecánicas y químicas que involucran productos químicos tales como: ácidos, álcalis, sales de cromo, taninos, solventes, auxiliares, surfactantes, colorantes, agentes curtientes naturales o sintéticos, aceites sulfonados y sales. Durante la operación de curtido, donde se estabiliza la estructura de la piel, el 15% de los agentes curtientes agregados no se fija y se descarga con el efluente (Doble M. & Kumar A., 2005). El efluente generado por esta industria es objeto de estudio debido a su alto contenido de cromo generado en la etapa de curtido, pues amenaza gravemente la calidad ambiental y la salud humana, siendo un compuesto altamente tóxico por sus notables efectos carcinógenos, teratogénicos y mutagénicos en organismos vivos, Doble M. & Kumar (2005) mencionan que la cantidad de efluente generado está alrededor de 30 litros por cada kilogramo de piel procesada.

Existen diferentes alternativas para tratar el problema del cromo en los efluentes acuosos, así se tiene: la sustitución parcial o total por otros agentes curtientes, la disminución de concentración de cromo mediante técnicas de fijación de este en el cuero, reutilización del cromo contenido en

los baños agotados y la remoción de cromo con sustancias adsorbentes. La remoción mediante sólidos adsorbentes es una práctica muy extendida para el control de sustancias tóxicas, entre los adsorbentes que se destacan son los minerales arcillosos naturales y modificados, la adsorción se reconoce como un método prometedor para tal efecto frente a otros métodos físicos y químicos como el intercambio iónico, precipitación química, electrólisis y filtración por membrana (Tahir S. & Naseem R., 2007).

En el Ecuador la industria de curtiembre se concentra en la provincia de Tungurahua, siendo una de las actividades productivas más representativas de Ambato, capital de la mencionada provincia. Se ha determinado que los efluentes de esta industria, en el entorno ecuatoriano, poseen alto contenido de cromo trivalente, ocurriendo que solo el 65% del agente curtiente (sulfato básico de cromo (III)) se fija en el cuero, mientras que el 35% se descarga a los vertidos de los baños de curtido. Por otra parte, el tratamiento más utilizado para la remoción de cromo trivalente de los efluentes es su sedimentación con hidróxido de calcio (López, 2011).

Según Uribe, R. A. (2015), la provincia de Chimborazo cuenta con fuentes de minerales arcillosos no metálicos constituidos por extensos depósitos de ceniza volcánica con componentes feldespáticos y material amorfo, materiales que podrían usarse como adsorbentes de metales pesados de efluentes de curtiembres, razón por la cual, el presente proyecto de titulación busca realizar la *Caracterización de la capacidad de remoción de cromo trivalente en efluentes pertenecientes a Curtiduría Serrano, mediante el uso de minerales arcillosos naturales y modificados.*

### **1.1.2. Formulación del problema**

¿Es posible caracterizar la capacidad de remoción de cromo trivalente en efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano” mediante el uso de minerales arcillosos naturales y modificados?

### **1.1.3. Sistematización del problema**

- ¿Qué propiedades fisicoquímicas presentan los minerales arcillosos ubicados en la parroquia Cacha de la ciudad de Riobamba?
- ¿Qué influencia tienen el tipo de arcilla, las condiciones de pH y dosis de adsorbente en la remoción de cromo trivalente proveniente de efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”?
- ¿Qué combinación de condiciones aplicadas a los minerales arcillosos es la que logra una capacidad máxima de remoción de cromo trivalente en los efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”?



#### ***1.1.4. Justificación de la investigación***

##### *1.1.4.1. Justificación teórica*

Para el tratamiento de metales pesados presentes en aguas residuales, el proceso de adsorción ha demostrado ser una técnica efectiva y prometedora para alcanzar el objetivo de remoción de cromo a partir de una solución acuosa, dada la viabilidad tecnológica y la rentabilidad económica (Ahluwalia & Goval, 2005; Adjeroud et al., 2018; Gao et al., 2017; De Freitas et al., 2018; Teodoro et al., 2017).

La idoneidad de los minerales de arcilla para la remoción de cromo trivalente surge de sus características importantes como área superficial, porosidad, carga superficial y grupos funcionales de superficie (Yuan & Wada, 2012). Los minerales de arcilla son adsorbentes asequibles para la eliminación de contaminantes industriales, en la última década han sido probados minerales como la bentonita, caolín y montmorilonitas para evaluar su capacidad de inmovilizar metales pesados como el cromo (Zhang et al., 2004; Vega et al., 2004; Grafe et al., 2007; Malferrari et al., 2007; Ghorbel-Abid & Trabelsi-Ayadi, 2015).

No se dispone a nivel nacional estudios suficientes que proporcionen información sobre las propiedades fisicoquímicas de los minerales arcillosos disponibles, se desconoce su capacidad de adsorción frente a metales pesados en efluentes provenientes de curtiembres. De allí que el presente trabajo de investigación busca determinar las características fisicoquímicas que poseen los minerales arcillosos de la ciudad de Riobamba y su empleo en la remoción de cromo trivalente de aguas residuales.

##### *1.1.4.2. Justificación práctica*

La creciente industrialización ha puesto en evidencia el problema del tratamiento de aguas residuales y la necesidad de desarrollar materiales y métodos para eliminar los contaminantes que sean eficientes, baratos y amigables con el ambiente. Existen varios adsorbentes para la adsorción de iones metálicos del agua residual, algunos de ellos son el carbón activado, fibras poliméricas, minerales y resinas. El proceso de adsorción ha demostrado ser un proceso relativamente reciente adecuado para la remoción de cromo trivalente en soluciones acuosas y aguas residuales.

En lo que se refiere a Curtiduría Serrano, ubicada en el cantón Ambato provincia de Tungurahua, la remoción de cromo trivalente del efluente generado en la etapa de curtido, se lo lleva a cabo bajo la operación de sedimentación con hidróxido de calcio, por lo que ha despertado el interés

de implementar otra alternativa de remoción que involucre otras sustancias adsorbentes y genere menos impactos negativos al ambiente que lo rodea.

Múltiples autores afirman que los minerales arcillosos pueden remover cromo, dado a que el Fe (II) contenido en su estructura podría estimular la reacción de reducción de este contaminante (Guan X. et al., 2011; Jiang D. et al., 2018; Zhang J. et al., 2017; Kiser J. & Manning B., 2010).

En vista del potencial de los minerales arcillosos en Riobamba como fuentes de adsorbentes naturales para metales pesados, que los efluentes generados en la operación de curtido deben estar sujetos a un tratamiento por sus impactos ambientales, los costos asociados a la disposición final de efluentes, y la necesidad de contar con materiales adsorbentes alternativos para aguas residuales, se plantea el presente proyecto titulado *Caracterización de la capacidad de remoción de cromo trivalente en efluentes pertenecientes a Curtiduría Serrano, mediante el uso de minerales arcillosos naturales y modificados*. Considerando además que, la caracterización de la capacidad adsorbente de remoción de cromo trivalente de efluentes de la industria de curtiembre con el uso de minerales de arcilla, garantizará los derechos de la naturaleza y la sostenibilidad ambiental, territorial y global que se encuentra dentro del Plan Nacional para el Buen Vivir, en el área de ciencias tecnológicas.

### **1.1.5. Objetivos**

#### *1.1.5.1. Objetivo general*

- Caracterizar la capacidad de remoción de cromo trivalente en efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”, mediante el uso de minerales arcillosos naturales y modificados.

#### *1.1.5.2. Objetivos específicos*

- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los minerales arcillosos ubicados en la parroquia Cacha de la ciudad de Riobamba.
- Determinar la influencia que tienen el tipo de arcilla, las condiciones de pH y dosis de adsorbente en la remoción de cromo trivalente proveniente de los efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”.
- Determinar la combinación de condiciones que, aplicadas a los minerales arcillosos, logren una capacidad máxima de remoción del cromo trivalente en los efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”.

### ***1.1.6. Hipótesis***

#### *1.1.6.1. Hipótesis general*

El uso de minerales arcillosos naturales y modificados remueve cromo trivalente de los efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”.

#### *1.1.6.2. Hipótesis específicas*

- Las propiedades fisicoquímicas de los minerales arcillosos de la ciudad de Riobamba son similares a otros minerales arcillosos reportados en bibliografía.
- El tipo de arcilla, las variaciones de pH y dosis de adsorbente influyen en la remoción de cromo trivalente proveniente de los efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”.
- Existe una combinación de condiciones que, aplicadas a los minerales arcillosos, logra una capacidad máxima de remoción del cromo trivalente en los efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”.

## CAPÍTULO II

### 2. MARCO DE REFERENCIA

#### 2.1. Antecedentes del problema

Ghorbel Abid et al. (2009), efectuaron la caracterización de un mineral arcilloso del África del Norte, cuya composición mineralógica y química de los minerales se determinaron por difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja (IR) y mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP), el área específica del material se midió en base al cálculo aplicando la ecuación BET, determinando que se trató de una esmectita con una pequeña proporción de caolinita. Se encontró que, en el caso de arcilla modificada con sodio, la retención de cromo trivalente a pH 4 es muy rápida, con un tiempo de contacto de 15 minutos después de la mezcla. En el caso de arcilla natural la mayor eliminación cromo trivalente se dio en una hora. La cantidad adsorbida fue de 117,5 mg de cromo por gramo de arcilla natural y 61,4 mg de cromo por gramo de arcilla modificada con sodio. Además, la investigación demostró que la adsorción aumentó con el pH en un rango de 3 a 5.

Volzone & Garrido (2008), estudiaron la retención de cromo (III) presentes en efluentes de curtiembre a un pH 4.5, utilizando bentonitas modificadas (bentonitas OH-Al) como adsorbentes. La bentonita modificada se preparó mediante una mezcla de arcilla con una solución de clorohidroxido de aluminio hidrolizada. La retención de cromo obtenida con la bentonita modificada aumentó con el tiempo, logrando una retención de 100 mg de cromo por un gramo de bentonita modificada. La capacidad máxima de adsorción fue de 24 mg de cromo por un gramo de mineral arcilloso, debido a las interferencias y diferentes especies de cromo en el efluente industrial.

Ghorbel-Abid et al. (2010) en su investigación correspondiente a el tratamiento de cromo trivalente, afirman que la adsorción por medio de materiales como los minerales arcillosos, es un proceso fisicoquímico eficiente y de bajo costo. Caracterizaron el mineral arcilloso mediante técnicas como difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía infrarroja (IR). Analizaron el proceso de adsorción de la arcilla natural y purificada con respecto al cromo trivalente, obteniendo como resultado que la arcilla natural elimina mayor cantidad de iones cromo (III) con respecto a la arcilla purificada.

Los minerales arcillosos además de ser útiles para tratar cromo trivalente, también han demostrado ser adsorbentes potenciales para la remoción de cromo hexavalente, un ion mucho más tóxico; así lo indica Alemu A. et al. (2018), quienes estudiaron la adsorción de cromo hexavalente a partir de una solución acuosa empleando un mineral de roca volcánica, misma que fue caracterizada utilizando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X en polvo (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Encontraron que la eficacia de eliminación de cromo hexavalente disminuía al aumentar el pH y la fuerza iónica. El proceso fue óptimo a pH 2, la capacidad máxima de adsorción fue de  $79.20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  a una concentración inicial de  $5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y dosificación de adsorbente de  $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . El estudio demostró que el mineral tiene el potencial de eliminar el cromo hexavalente del agua contaminada.

Dultz S. et al. (2012), estudiaron las propiedades de adsorción de los minerales arcillosos montmorillonita y vermiculita modificadas con hexadecilpiridinio, hexadeciltrimetilamonio y bencetonio a pH 3-9, determinaron que las capas de las organovermonulitas eran de tipo parafínico, mientras que las organomonitoritas eran pseudotrimoleculares. Para todas las organoarcillas la cantidad adsorbida de cromo hexavalente disminuyó al aumentar el pH, para la organovermiculitas se observó una porción más alta de los sitios de adsorción de aniones, que estaba ubicada en el espacio de la capa intermedia, por lo que concluyeron que las organovermiculitas y organobentonitas son prometedores adsorbentes de cromo hexavalente en los métodos de purificación de agua.

Gładysz-Płaska A. et al. (2012), en su investigación para evaluar las propiedades de adsorción de la arcilla roja, encontraron que este mineral adsorbe cantidades considerables de cromo hexavalente y fenol al ser modificada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio. Las propiedades de adsorción de la arcilla roja modificada se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XDR) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la adsorción se probó en función de temperatura, pH, fuerza iónica así como las concentraciones iniciales de cromo y fenol en las soluciones. El rango de pH óptimo fue de 4 a 6,5 para Cr VI y  $\text{pH} > 8$  para el fenol. La máxima adsorción lograda fue de  $0,086 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  y  $0,012 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  para cromo hexavalente y fenol respectivamente.

Kwak S. et al. (2018), en su investigación encontraron que minerales de arcilla podrían reducir el cromo hexavalente a cromo trivalente bajo la hipótesis de que el Fe (II) liberado de los minerales de arcilla o adsorbido en la superficie de la arcilla cumple un papel importante en la reducción de cromo hexavalente. Determinaron que el Fe (II) liberado de los minerales de arcilla redujo rápidamente al cromo hexavalente durante la fase acuosa en la etapa inicial, los análisis de XPS

confirmaron el cambio de especiación de Fe en la superficie de los minerales de arcilla. De ello se concluyó que la reducción del cromo por parte de los minerales de arcilla se debió a la presencia de hierro.

Li, W. et al. (2012), en su estudio para eliminar iones de cromo hexavalente de la solución acuosa, utilizaron un mineral de arcilla activada con tanino inmovilizador. Los datos de adsorción obtenidos definieron la máxima capacidad de adsorción en  $24,09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  con un pH inicial de 2.5. Los resultados obtenidos sugirieron que la arcilla activada con un tanino inmovilizador es un adsorbente barato y eficiente para eliminar iones cromo de una solución acuosa.

## **2.2. Bases teóricas**

### **2.2.1. *Proceso tecnológico del cuero***

La piel de los animales como materia prima para la obtención de cuero, en general, está compuesta por grasas, minerales y proteína (colágeno). El proceso tecnológico que lleva a la obtención de cuero, como un producto inalterable, está comprendido por cinco etapas que son: ribera, curtido, post-curtido, secado y acabado.

#### **2.2.1.1. *Ribera***

La sección de ribera está conformada por operaciones de remojo, pelambre, depilado, descarnado y dividido.

##### ***Remojo***

El remojo es la primera operación a la que se someten las pieles en la transformación, y consiste en tratarlas con agua dentro de un recipiente como tina, molineta o bombo. El objetivo del remojo es limpiar las pieles de todas las materias extrañas y devolverlas al estado de hidratación que tenían cuando eran pieles frescas. La complejidad de la operación depende fundamentalmente del método de conservación, las pieles frescas no necesitan un remojo propiamente dicho, sino más bien un lavado a fondo para eliminar sangre, linfa y excrementos (Lefebvre O. & Moletta R., 2006).

### *Pelambre*

Luego de que la piel ha sido hidratada, limpiada y con parte de sus proteínas eliminadas en el remojo, pasa a las operación de pelambre, cuyo objetivo consiste en eliminar del corium la epidermis con el pelo y producir un aflojamiento de la estructura fibrosa del colágeno con el fin de prepararla adecuadamente para los proceso de curtición. Los métodos empleados para lograr el aflojamiento del pelo son de tipo químico o enzimático, en la mayoría de ellos se aprovecha la mencionada escasa resistencia de las proteínas de la capa basal de la epidermis frente a los enzimas y a los álcalis o sulfuros. La degradación hidrolítica de las proteínas protoplasmáticas, las células del folículo piloso ligeramente cornificadas, destruye la unión natural entre el corium y la epidermis, al mismo tiempo que se ablanda la raíz del pelo; con ello se produce el aflojamiento de la inserción del pelo en la piel y puede separarse fácilmente en el depilado mecánico (Pampín R., 2007 & Amerling C., 2001).

### *Depilado (Encalado)*

El objetivo del depilado es la separación de la epidermis con el pelo y del tejido conjuntivo subcutáneo con los tejidos adiposos. El depilado por vía mecánica es indispensable cuando se trabaja por embadurnado, por resudado, por procedimiento enzimático o por pelambre en tina sin acción mecánica y empleo de soluciones de moderada concentración. Se puede realizar la operación de depilado de forma manual con la ayuda de una cuchilla. Todas las máquinas de depilado se basan en el principio donde el pelo es separado de la piel extendida sobre un adecuado soporte mediante un cilindro rotatorio de cuchillas romas dispuestas en espiral, el cual puede desplazarse o permanecer fijo en su posición según sea el tipo de máquina (Pampín R., 2007 & Amerling C., 2001).

### *Descarnado*

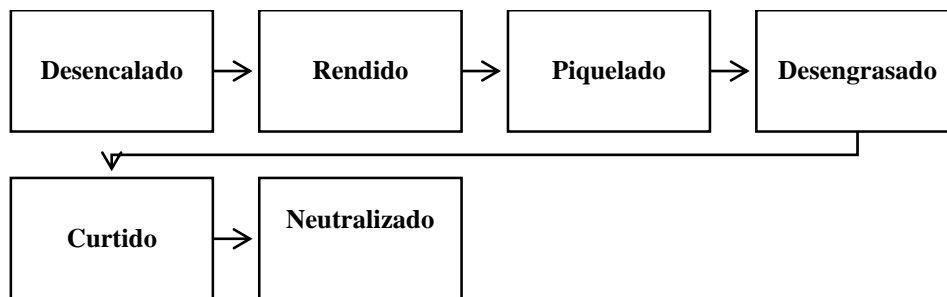
Esta operación tiene como objetivo la limpieza de la piel eliminando el tejido subcutáneo y adiposo, dichos tejidos deben quitarse en las primeras etapas de la transformación para la penetración de los productos químicos aplicados en fases posteriores y tener un espesor de lo más regular posible. El estado de la piel adecuada para el descarnado es la piel en tripa, debido al grosor y consistencia que posee (Pampín R., 2007 & Amerling C., 2001).

### *Dividido*

Esta operación tiene como misión obtener una piel con un espesor regular y proporcional al que debe tener el cuero terminado. Se realiza siempre que el espesor final deseado en el cuero es bastante menor que el que se obtendría con la piel solo sometida a la operación de rebajado, se realiza también para regularizar el grosor de toda la piel. La operación complementaria del dividido es el rebajado que ajusta el grosor del cuero al valor deseado (Pampín R., 2007 & Amerling C., 2001).

#### *2.2.1.2. Curtido*

La sección de curtido consta de las siguientes operaciones:



### *Desencalado*

El desencalado es la operación que sirve para eliminar la cal y productos alcalinos del interior del cuero, y por lo tanto permite eliminar el hinchamiento alcalino de la piel apelambrada. En esta operación un incremento de la temperatura favorece la reducción de la resistencia de las fibras hinchadas que oponen a la tensión natural del tejido fibroso, esto hace que disminuya la histéresis del hinchamiento. El desinchamiento se logra por la acción conjunta de la neutralización con el incremento de temperatura y efecto mecánico (Pampín R., 2007 & Amerling C., 2001).

### *Rendido*

La operación de rendido tiene como propósito por medio de enzimas proteolíticas un aflojamiento y ligera peptización de la estructura del colágeno, al mismo tiempo que se produce una limpieza de la piel de restos de epidermis, pelo y grasa como efecto secundario que no han sido eliminadas en operaciones anteriores. La acción de los enzimas proteolíticos sobre el colágeno consiste en una degradación interna o hidrólisis topoquímica de las fibras colagénicas sin producirse productos de solubilización (Pampín R., 2007 & Amerling C., 2001).



### *Piquelado*

Es una operación complementaria al desencalado y rendido, es importante en lo que respecta a la operación posterior de curtición, ya que si la piel no estuviera piquelada, el pH sería elevado, las sales del agente curtiente mineral adquirirían una elevada basicidad reaccionando rápidamente con las fibras de colágeno, lo que produciría una sobrecurtición en las capas más exteriores, que dificultaría la difusión del curtiente en las capas internas, produciendo una contracción de la capa de flor y una precipitación sobre la flor del agente mineral hidrolizado (Pampín R., 2007 & Amerling C., 2001).

### *Desengrasado*

Surge la necesidad de esta operación en la transformación de la piel, puesto que si el contenido en grasa es muy alto, la eliminación o disminución de esta provocará un vacío en la piel que no es deseable. Además, está dada para evitar inconvenientes que se reportan en la calidad deficiente que se obtiene en el cuero terminado (Pampín R., 2007 & Amerling C., 2001).

### *Curtido*

En esta operación se fija el colágeno de la piel mediante el uso de agentes curtientes, transformándola en cuero. El sulfato básico de cromo es el curtiente más usado, es una sal de cromo trivalente utilizada para obtener el wet blue. El nombre wet blue se debe al color que adquiere la piel curtida húmeda después de haber estado en contacto con las sales de cromo. En esta etapa se producen grandes cantidades de residuos líquidos, además de poseer uno de los contaminantes peligrosos para la salud, el cromo trivalente es conocido por ser un compuesto tóxico (Haro F., 2016).

La operación de curtido puede llevarse a cabo mediante productos orgánicos e inorgánicos. La curtición con productos orgánicos hace uso de extractos vegetales y sintéticos, diversos aldehídos y quinonas, así como parafinas sulfocloradas y múltiples resinas. Por otra parte, la curtición con productos inorgánicos ha venido utilizando sales de cromo, sales de aluminio y zirconio, además de sales de sílice y polifosfatos (Pampín R., 2007 & Amerling C., 2001).

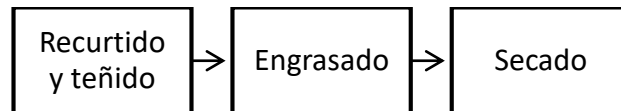
### *Neutralizado*

Los fenómenos de corrosión y deterioro se limitan considerablemente si el cuero se neutraliza, de forma que el extracto acuoso del cuero al cromo tenga un valor de pH comprendido entre 3,4 y

4,5; no debe sobrepasar un valor de 5,5 ya que entonces pueden haber problemas de descurtición, por rotura de las uniones de coordinación entre las moléculas de cromo y los grupos carboxílicos de la piel (Pampín R., 2007 & Amerling C., 2001).

### 2.2.1.3. *Post-curtido*

Esta etapa del proceso tecnológico del cuero comprende de las siguientes operaciones:



#### *Recurtido*

La recurtición de cuero al cromo es el tratamiento de dicho cuero con uno o más productos, en determinadas fases de la fabricación, con el objeto de obtener unas cualidades del cuero terminado. Entre una variedad de productos existentes para la recurtición, se pueden mencionar los productos catiónicos, productos aniónicos, resinas (aniónicas, cationicas anfoterias, prepolimerizados, polimerizados, monoméricas, de base urea, melamina y acrílicas) y recurtientes como el silicato, aldehidos, polifosfatos, azufre, aceites curtientes y rellenanates de varios tipos (Pampín R., 2007 & Amerling C., 2001).

#### *Tintura*

La tintura del cuero comprende del conjunto de operaciones cuyo objetivo es contribuir a la piel curtida una coloración determinada, sea superficial, parcial o totalmente atravesada. Para una adecuada tinturación se debe considerar las propiedades intrínsecas del cuero que se desea teñir (Pampín R., 2007 & Amerling C., 2001).

#### *Engrase*

La operación de engrase tiene como objetivo obtener un cuero más suave, flexible, lo cual se logra por la incorporación de materias grasas, cuya función es la de mantener las fibras separadas y lubricarlas para que se se puedan deslizar facilmente en relación a otras. Mediante el engrase se aumenta la resistencia al desgaste y roturas de fibras (Pampín R., 2007 & Amerling C., 2001).

## *Secado*

El secado es una operación física que consiste en evaporar el agua de la piel con el objetivo de conservar características del cuero acabado (Pampín R., 2007 & Amerling C., 2001).

### *2.2.1.4. Acabados*

El acabado es un conjunto de operaciones y tratamientos, esencialmente de superficie que se aplica a las pieles como parte final de todo el proceso de fabricación. El acabado del cuero tiene una incidencia fundamental en el aspecto, clasificado, el toque y las propiedades físicas. El acabado debe mejorar el clasificado sin perjudicar el quiebre o soltura de flor, disimulando los defectos superficiales y rasguños, eliminando los bajos de flor y reflejos de poro, proporcionando a la piel en el mayor grado posible, el brillo adecuado y uniforme, igualación de color, efecto justo de sombra o contraste y en cualquier caso conservar o devolver el aspecto natural de la piel (Pampín R., 2007 & Amerling C., 2001).

## *2.2.2. Adsorción*

### *2.2.2.1. Química de superficies y adsorción*

La adsorción en una interfaz ocurre cuando las moléculas de soluto establecen interacciones con el sustrato sin establecer enlaces covalentes. La adsorción a una superficie sólida puede ocurrir desde una fase gaseosa o desde una fase líquida, los principales parámetros de control son la presión parcial o la concentración de la solución, pero la temperatura también juega un papel importante debido a la cinética promedio de las moléculas y su frecuencia de colisión con la superficie aumenta con la temperatura (Rao, 2018).

La adsorción se puede medir mediante métodos de superficie directos como método ópticos basados en la reflexión de la luz, métodos acústicos, métodos basados en cambios en la composición de la superficie (como la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X), cambios en la tensión interfacial en las interfaces de fluidos, etc., o por un método de agotamiento directo de la mayor parte de la solución; en la práctica este último solo puede aplicarse cuando la reducción en la concentración de la solución es mayor que el límite de cuantificación del método analítico utilizado (Rao, 2018).

En general, el proceso de adsorción sobre los adsorbentes se da en cuatro pasos consecutivos (Tien C., 2019):

1. Transporte del adsorbato o soluto en la fase líquida
2. Transporte a través de la película fija o capa superficial del líquido en el exterior del adsorbente.
3. Difusión del adsorbato dentro de los poros del adsorbente, que puede llevarse a cabo por difusión en el líquido dentro del poro y/o en sitios activos a lo largo de la superficie de las paredes del poro (difusión superficial).
4. Adsorción del soluto en la superficie interna del adsorbente.

Se conoce que las superficies, por más pulidas que se encuentren, desde un punto de vista microscópico no son completamente lisas, presentan irregularidades con hendiduras y protuberancias alternadas. Las superficies irregulares son especialmente susceptibles a los campos de fuerza residuales, en estos puntos los átomos superficiales del sólido pueden atraer a otros átomos o moléculas de la fase gaseosa o líquida circundante. De manera similar, las superficies de cristales puros tienen campos de fuerzas no uniformes debido a la estructura atómica del cristal, dichas superficies cuentan con centros activos más susceptibles a la adsorción. Se pueden presentar dos tipos de adsorción, la física y la química (Berk Z., 2018).

#### *Adsorción física*

Es un proceso similar a la condensación, las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida generalmente son débiles y el calor desprendido durante el proceso de adsorción es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación. El equilibrio entre la superficie sólida y las moléculas del gas se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son pequeños, la energía de activación de la adsorción física por lo general es inferior a 1 kcal/mol g. La adsorción física sirve para concentrar las moléculas de una sustancia en una superficie, pudiendo resultar importante en casos en los que se implique reacciones entre un reactante quimisorbido y un correactante que pueda ser adsorbido físicamente. En este tipo de sistema la reacción catalítica se verificará entre reactantes quimisorbidos y físicamente adsorbidos (Berk Z., 2018). Este mismo autor establece que el grado de adsorción física disminuye con rapidez a medida que la temperatura incrementa, habiendo una variación muy pequeña por encima de las temperaturas críticas del componente adsorbido. Estudios de adsorción física son útiles para la determinación de las propiedades de los catalizadores sólidos.

#### *Quimisorción*

La quimisorción es el segundo tipo de adsorción, involucra fuerzas mucho más potentes que la adsorción física. De acuerdo con el trabajo realizado por Langmuir, las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo que las que se presentan

entre átomos en las moléculas. La energía de activación para reacciones con moléculas quimisorbidas puede ser apreciablemente inferior a la de un proceso homogéneo, bajo estas condiciones, la quimisorción explica el efecto catalítico de las superficies sólidas (Berk Z., 2018).

Existen dos tipos de quimisorción, la de tipo activada y la no activada. La quimisorción activada significa que la velocidad varía con la temperatura, de acuerdo con una energía de activación finita en la ecuación de Arrhenius. Por otra parte, en algunos sistemas la quimisorción se verifica con gran rapidez, lo que sugiere una energía de activación cercana a cero, a ésta se le denomina quimisorción no activada.

### **2.2.3. Mineral de arcilla**

Los minerales arcillosos son considerados por Huggett J. (2019) un grupo diverso de aluminosilicatos de capa hidratada que constituyen la mayor parte de la familia de minerales de filosilicato. Geólogos definen comúnmente como aluminosilicatos de capa hidratada a las partículas con un tamaño  $< 2$  mm, mientras que ingenieros y científicos del suelo definen la arcilla como cualquier partícula mineral  $< 4$  mm. Su pequeño tamaño y gran proporción de superficie a volumen dan a los minerales arcillosos un conjunto de propiedades únicas, como su alta capacidad de intercambio de cationes, propiedades catalíticas y comportamiento del plástico cuando están húmedos.

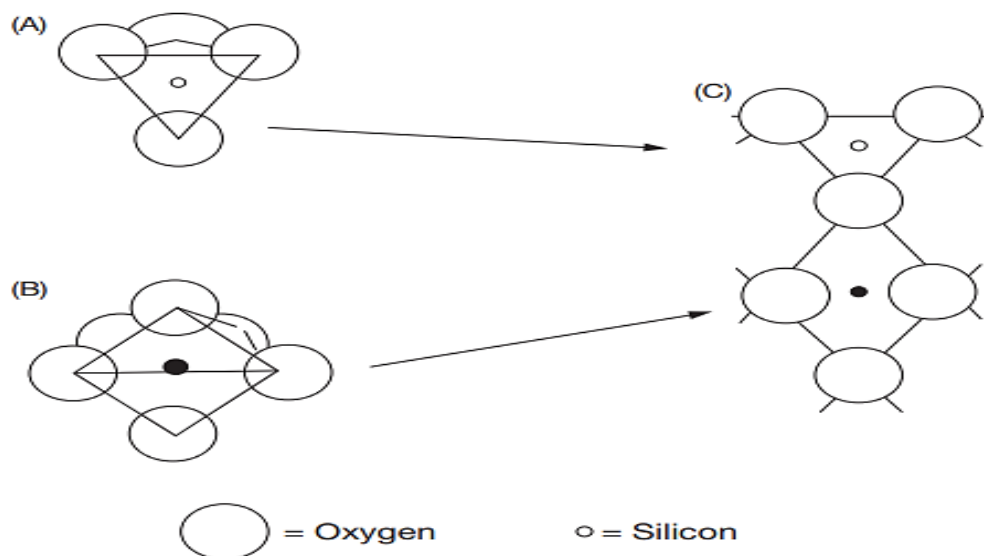
Los minerales arcillosos son el principal constituyente de los sedimentos y rocas de grano fino, están presentes en casi todas las rocas sedimentarias, cuyos afloramientos cubren aproximadamente el 75% de la superficie terrestre de la Tierra. La mayor parte de la arcilla en sedimentos y rocas sedimentarias es reelaborada a partir de sedimentos más antiguos que contienen arcilla y muchos son metaestables en la superficie de la Tierra, las arcillas ricas en hierro se forman en la superficie de la Tierra, estas son indicadores ambientales útiles (Huggett J., 2019).

#### **2.2.3.1. Estructura de la arcilla**

Huggett J. (2019), sostiene que las arcillas comprenden de láminas de tetraedros y láminas de octaedros, la fórmula general para los tetraedros es  $T_2O_5$ , donde T es principalmente  $Si^{4+}$ , pero también puede ser  $Al^{3+}$  con frecuencia y  $Fe^{3+}$  con menos frecuencia, los tetraedros tienen una disposición hexagonal si no se distorsionan mediante la sustitución de cationes. La lámina octaédrica comprende dos planos de iones de oxígeno compactos con cationes que ocupan los sitios octaédricos resultantes entre los dos planos, los cationes más comunes son  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Mg^{2+}$ .

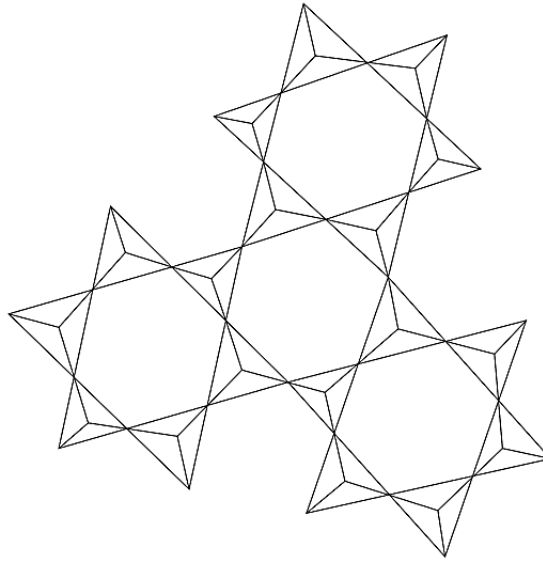
La capa compuesta formada al unir una lámina tetraédrica y una octaédrica se conoce como una capa 1:1, en tales capas el plano superior no compartido de aniones en la lámina octaédrica consiste completamente en grupos OH. Una capa compuesta por una capa octaédrica intercalada entre dos capas tetraédricas se conoce como una capa 2:1. Las arcillas 2:1 de las familias de mica y clorita tienen múltiples politipos, si las capas 1:1 o 2:1 no son electrostáticamente neutras, la carga de la capa se neutraliza con materiales de capa intermedia, estos pueden ser cationes, cationes hidratados o láminas individuales de grupos octaédricos de hidróxido.

Los diferentes tipos de catión de capa intermedia tendrán un efecto directo sobre el grosor de la celda unitaria de arcilla en la dimensión 001, esta propiedad junto con la facilidad con la que los cationes de la capa intermedia se hidratan o interactúan con los compuestos orgánicos, se usa en Difracción de Rayos X (XRD) para identificar los minerales de arcilla. Las principales propiedades físicas de la arcilla de interés son la capacidad de intercambio catiónico y la interacción con el agua. Los minerales de arcilla tienen cargas en superficies de capa y en sitios de borde de enlace no satisfechos, cuya consecuencia es que los iones y las moléculas comúnmente el agua, se atraen y se unen débilmente a las partículas minerales de arcilla. Si la carga de la capa intermedia es baja, los cationes entre 1:1 se pueden intercambiar por otros cationes y estos cationes se pueden hidratar hasta en dos capas de agua. La intercambiabilidad de los cationes se mide como la capacidad de intercambio de cationes. Esta técnica es usada para caracterizar la reactividad de la arcilla y cada mineral de arcilla tiene un rango característico de valores (Huggett J., 2019).



**Figura 1-2.** A. Poliedros de catión coordinados tetraédricamente, B. poliedros catiónicos coordinados octaédricamente, C. poliedros octaédricos y tetraédricos unidos

Fuente: Huggett J., 2019



**Figura 2-2.** Disposición hexagonal de tetraedros de borde unido  
Fuente: Huggett J., 2019

#### 2.2.3.2. Clasificación

Los minerales arcillosos se clasifican según su tipo de capa con la carga de capa utilizada para definir subdivisiones. Los minerales de arcilla de acuerdo con su estructura reticular se disponen en tres grandes grupos: caolinitas, montmorillonitas e illitas. Las caolinitas están formadas por una lámina silícica y otra alumínica que se superponen indefinidamente, la unión entre todas las retículas es lo suficientemente firme para no permitir la penetración de moléculas de agua entre ellas, en consecuencia las arcillas caoliníticas serán relativamente estables en presencia del agua, su fórmula química es  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ , es un filosilicato dioctaédrico 1:1 formado por superposición de láminas tetraédricas de silicio-oxígeno y láminas octaédricas de aluminio-oxígeno. Las capas adyacentes están unidas por fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno. Los grupos funcionales más reactivos en la caolinita son los grupos hidroxilo, que son capaces de participar en muchas reacciones químicas, así como en procesos de intercambio iónico (Cheng H. et al., 2019).

Las montmorillonitas están formadas por una lámina alumínica entre dos silícicas superponiéndose indefinidamente, en ese caso la unión entre las retículas del mineral es débil dado que las moléculas de agua pueden introducirse en la estructura con relativa facilidad, debido a las fuerzas eléctricas generadas por su naturaleza dipolar. Estas arcillas en presencia de agua presentan una fuerte tendencia a la inestabilidad. Las bentonitas son minerales arcillosos del grupo montmorillonítico originadas por la descomposición química de las cenizas. Las montmorillonitas tienen un área superficial interna alta, buena capacidad de intercambio catiónico, capacidad de adsorción eficiente y baja toxicidad (Ul Haque S. et al., 2018).

Las illitas están estructuradas análogamente que las montmorilonitas, pero su estructura interna manifiesta una tendencia a formar grumos de materia que reducen el área expuesta al agua por unidad de volumen, es por ello que su expansividad es menor que la de las montmorillonitas, en lo general se comportan mecánicamente en forma más favorable para el ingeniero (Ul Haque S. et al., 2018).

#### *2.2.3.3. Propiedades físico-químicas*

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales arcillosos radican en sus propiedades físico-químicas, dichas propiedades derivan de su tamaño de partícula, morfología, sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar. Como consecuencia de estos factores los minerales de arcilla presentan un valor elevado de área superficial y una gran cantidad de superficie activa con enlaces no saturados; es por ello que pueden interactuar con diversas sustancias, en especial con compuestos polares, por lo que presentan un comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido. De allí que en algunos casos son capaces de hincharse, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas (Bravo N., 2004). Además, según lo menciona Bergaya F. & Lagaly G. (2013), los minerales de arcilla pueden ser modificados por adsorción, intercambio iónico o injerto, presentan un endurecimiento por secado o cocción, sus partículas presentan un tamaño coloidal, alto grado de desorden de apilamiento de capas, pequeña capacidad de intercambio catiónico dependiente del pH, posee propensión a intercalar dos sustancias extrañas incluidas las orgánicas o macromoléculas y en condiciones óptimas las partículas pueden deslaminarse y exfoliarse por completo.

El área específica se define como la relación entre el área total del mineral (área de la superficie externa más el área de la superficie interna) por unidad de masa; se expresa en  $m^2/g$ . Las arcillas poseen una elevada área específica, importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad (Bravo N., 2004).

La capacidad de intercambio iónico que hace referencia a la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Las esmectitas, grupo al que pertenecen las bentonitas, son capaces de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares u otros espacios interiores de la estructura, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes (Bravo N., 2004).



La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales, área específica y porosidad. Con respecto a la adsorción de aniones, estudios demuestran que el proceso fundamental es debido a la formación de complejos superficiales, en los cuales los aniones se unen a la superficie por mecanismos electrostáticos con amplia dependencia de las condiciones del medio (Bravo N., 2004).

#### *2.2.3.4. Aplicaciones*

Como intercambiadores de cationes, los minerales de arcilla son efectivos para el control de los cationes en solución. Sin embargo, los minerales de arcilla son más útiles para el control de contaminantes catiónicos cuando el mecanismo de captación se extiende más allá del simple intercambio de cationes. Este es particularmente el caso de los cationes de metales pesados, el control de los aniones de metales pesados por los minerales de arcilla está relacionado con el de los aniones en general (Bravo N., 2004).

Los minerales arcillosos presentan enormes aplicaciones en la remediación de sistemas ambientales contaminados, sus características hacen que tiendan a controlar e influir en los procesos de remediación que están en gran medida relacionados con la superficie, por lo que, las propiedades superficiales de los minerales arcillosos desempeñan un papel fundamental en la remediación. Minerales arcillosos con una alta capacidad de intercambio catiónico como las esmectitas (especialmente la montmorillonita) son muy útiles en la biorremediación del ambiente contaminado con hidrocarburos o la biodegradación de contaminantes orgánicos (Ugochukwu U., 2019).

Los minerales de arcilla pueden eliminar eficazmente los metales pesados y otros contaminantes hidrofílicos mediante adsorción. Para la eliminación de compuestos orgánicos hidrofóbicos el mineral debe modificarse a organoarcilla para una mayor adsorción, las organoarcillas tienen mucho éxito en la eliminación de estos compuestos. Minerales arcillosos como la nontronita con ión férrico estructural facilitan la descomposición de los compuestos clorados refractarios. La aplicación en el campo de minerales arcillosos para la biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos necesitaría una atención seria, ya que esto promete ser rentable y de naturaleza verde (Ugochukwu U., 2019).

## CAPÍTULO III

### 3. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN

#### 3.1. Parte experimental

La ejecución del trabajo de investigación estuvo comprendida por varias partes:

##### 3.1.1. *Pre-tratamiento del mineral arcilloso*

La muestra de mineral arcilloso fue sometida a operaciones de trituración manual, molienda y tamizado (luz de malla <150  $\mu\text{m}$ ). Posterior a ello, el mineral arcilloso fue purificado, eliminando carbonatos y materia orgánica, los primeros por lavado con HCl 1 M y la segunda por lavado con disolución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 25% en masa.

##### 3.1.2. *Aplicación de modificación ácida a las muestras de mineral arcilloso*

El mineral arcilloso libre de carbonatos y materia orgánica, fue sometido a modificación ácida mediante la adición de HCl 0,2 M con agitación continua. Luego se eliminó el sobrenadante ácido y el mineral fue lavado con agua destilada hasta pH constante, para finalmente ser secado a 60°C.

Las condiciones de modificación ácida se determinaron por análisis bibliográfico de las investigaciones de (Arfaoui S. et. Al., 2008).

##### 3.1.3. *Tratamiento de efluente de curtido*

El efluente de curtido, previamente filtrado, fue sujeto a experimentación aplicando variaciones de factores (tipo de arcilla, pH y dosis de adsorbente) con agitación continua durante tres horas. Para la lectura de concentración de Cr III, el efluente tratado fue diluido hasta el 0,01% en volumen. Este valor de dilución se definió en base a validación del método de medida con patrones estándar del equipo de absorción atómica.

### **3.1.4. Lecturas de cromo trivalente por absorción atómica**

La concentración de cromo trivalente del efluente tratado fue medida mediante absorción atómica (AA) utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer AANALYST 400.

Las operaciones unitarias de trituración, molienda y tamizado, para obtener un tamaño de partícula <150 um, se realizaron en el Laboratorio de Cerámica de la Escuela Politécnica Nacional. Los procesos de purificación (eliminación de carbonatos y materia orgánica), modificación ácida, tratamiento de efluente de curtido y medición de cromo trivalente antes y después de la aplicación del adsorbente se realizaron en el laboratorio de Bromatología y Nutrición Animal de la facultad de Ciencias Pecuarias de la ESPOCH.

## **3.2. Hipótesis y especificación de las variables**

### **3.2.1. Hipótesis general**

El uso de minerales arcillosos naturales y modificados remueve cromo trivalente de los efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”.

### **3.2.2. Hipótesis específicas**

1. Las propiedades fisicoquímicas de los minerales arcillosos de la ciudad de Riobamba son similares a otros minerales arcillosos reportados en bibliografía.
2. El tipo de arcilla, las variaciones de pH y dosis de adsorbente influyen en la remoción de cromo trivalente proveniente de los efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”.
3. Existe una combinación de condiciones que, aplicadas a los minerales arcillosos, logran una capacidad máxima de remoción del cromo trivalente en los efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”.

### **3.2.3. Identificación de las variables**

#### **3.2.3.1. Variables independientes**

- ✓ Tipo de mineral arcilloso
- ✓ Condiciones de pH y dosis de adsorbente
- ✓ Combinación de condiciones de operación

#### *3.2.3.2. Variables dependientes*

- ✓ Propiedades físico químicas de los minerales arcillosos
- ✓ Remoción de cromo trivalente
- ✓ Capacidad máxima de remoción de cromo trivalente

#### *3.2.4. Matriz de consistencia*

ASPECTOS GENERALES						
FORMULACIÓN DEL PROBLEMA GENERAL	OBJETIVO GENERAL	HIPÓTESIS GENERAL	VARIABLES	INDICADORES	TÉCNICAS	INSTRUMENTOS
¿Es posible caracterizar la capacidad de remoción de cromo trivalente en efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano” mediante el uso de minerales arcillosos naturales y modificados?	Caracterizar la capacidad de remoción de cromo trivalente en efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”, mediante el uso de minerales arcillosos naturales y modificados.	El uso de minerales arcillosos naturales y modificados remueve cromo trivalente de los efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”	<b>Independientes</b> Propiedades de minerales arcillosos naturales y modificados <b>Dependiente</b> Remoción de cromo trivalente	% de remoción de cromo trivalente	Ensayos de laboratorio	Análisis inferencial
ASPECTOS ESPECÍFICOS						
FORMULACIÓN DE PROBLEMAS ESPECÍFICOS	OBJETIVO ESPECÍFICO	HIPÓTESIS ESPECÍFICAS	VARIABLES	INDICADORES	TÉCNICAS	INSTRUMENTOS
¿Qué propiedades fisicoquímicas presentan los minerales arcillosos ubicados en la parroquia Cacha de la ciudad de Riobamba?	Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los minerales arcillosos ubicados en la parroquia Cacha de la ciudad de Riobamba.	Las propiedades fisicoquímicas de los minerales arcillosos de la ciudad de Riobamba son similares a otros minerales arcillosos reportados en bibliografía	<b>Independientes</b> Tipo de mineral de arcilla <b>Dependiente</b> Propiedades fisicoquímicas de los minerales arcillosos.	Composición química Área superficial Superficie específica	Técnicas de caracterización	Difractómetro de rayos X, espectrómetro de fluorescencia de rayos X, espectrómetro infrarrojo.
¿Qué influencia tienen el tipo de arcilla, las condiciones de pH y dosis de adsorbente en la remoción de cromo trivalente proveniente de efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”?	Determinar la influencia que tienen el tipo de arcilla, las condiciones de pH y dosis de adsorbente en la remoción de cromo trivalente proveniente de los efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”.	El tipo de arcilla, las variaciones de pH y dosis de adsorbente influyen en la remoción de cromo trivalente proveniente de los efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”	<b>Independientes</b> Tipo de arcilla, condiciones de pH y dosis de adsorbente <b>Dependiente</b> Remoción de cromo trivalente	(1-14) pH (g/L) dosis de adsorbente Tipo de arcilla	Ensayos de laboratorio	Instrumentos de laboratorio (pH-metros, termómetros, cronómetros)
¿Qué combinación de condiciones aplicadas a los minerales arcillosos es la que logra una capacidad máxima de remoción de cromo trivalente en los efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”?	Determinar la combinación de condiciones que, aplicadas a los minerales arcillosos, logren una capacidad máxima de remoción del cromo trivalente en los efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”.	Existe una combinación de condiciones que, aplicadas a los minerales arcillosos, logren una capacidad máxima de remoción del cromo trivalente en los efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”	<b>Independientes</b> Combinación de condiciones de operación <b>Dependiente</b> Capacidad máxima de remoción	(mg de adsorbente / g de cromo trivalente )	Ensayos de laboratorio Análisis de data	Herramientas informáticas

### 3.3. Tipo y diseño de investigación

#### 3.3.1. Tipo de investigación

**Según el nivel:** El proyecto de investigación es de tipo *correlacional*, luego de cuantificar la cantidad de cromo trivalente removido con el empleo del mineral arcilloso, se estableció relaciones entre las variables de pH, dosis de adsorbente y tipo de arcilla.

**Según el diseño:** El proyecto de titulación es de tipo *experimental*, la muestra de mineral arcilloso fue sometido a operaciones de trituración, molienda y tamizado, para su posterior purificación y tratamiento ácido. El efluente de curtido fue tratado con el mineral arcilloso, (solución con cierta dosis de adsorbente, tipo de mineral arcilloso y ajuste de pH) y luego se cuantificó la cantidad de cromo trivalente existente por espectroscopia de absorción atómica.

**Según el propósito:** El proyecto de titulación es de tipo *aplicada*, puesto que los resultados obtenidos son de importancia para la industria del cuero con el empleo del mineral arcilloso en la remoción de cromo trivalente de efluentes de curtido.

#### 3.3.2. Diseño de investigación

El proyecto de titulación es de tipo *experimental*, se analizó el efecto de las variables independientes (tipo de arcilla, pH, y dosis de adsorbente) sobre la cantidad máxima removida de cromo trivalente del efluente perteneciente a “Curtiduría Serrano”.

De manera general, la investigación contempló las siguientes etapas:

- Toma de muestras de mineral arcilloso, del sector de Cacha
- Caracterización del mineral arcilloso
- Aplicación de tratamiento ácido a las muestras de mineral arcilloso
- Experimentación aplicando variaciones de factores (tipo de arcilla, pH, dosis de adsorbente) tomando en referencia publicaciones afines, con el fin de determinar la combinación de factores que logre la mejor remoción

### 3.4. Métodos de investigación

El método de investigación correspondiente al presente proyecto es el *deductivo*, los ensayos experimentales para tratar el efluente de curtido, con la variación de los factores tipo de mineral

arcilloso, pH y dosis de adsorbente permitió establecer relaciones para la máxima remoción de cromo trivalente del efluente.

### **3.5. Enfoque de la investigación**

La investigación posee un enfoque *cuantitativo*, con la caracterización del mineral arcilloso se obtuvo información acerca de su estructura. Además, con el tratamiento dado al mineral arcilloso y los ensayos experimentales con la variando pH y dosis de adsorbente se determinó la combinación de condiciones para la máxima adsorción de cromo trivalente.

### **3.6. Alcance de la investigación**

El proyecto de investigación se enfoca en la caracterización del mineral arcilloso de la parroquia rural Cacha de la ciudad de Riobamba, su empleo en la remoción de cromo trivalente de efluentes pertenecientes a Curtiduría Serrano y la determinación de la combinación de Tipo de arcilla, pH, y dosis de adsorbente que propician una máxima remoción de cromo trivalente en los efluentes. En base a los resultados obtenidos se puede plantar un primer esquema de lo que podría ser la planta de tratamiento de agua de curtido en la industria de curtiembre.

### **3.7. Población de estudio**

Está conformada por el mineral arcilloso de la parroquia rural Cacha de la ciudad de Riobamba provincia de Chimborazo.

### **3.8. Unidad de análisis**

Efluente de curtido de Curtiduría Serrano

### **3.9. Selección de la muestra**

En el afloramiento del mineral arcilloso considerado por su facilidad de acceso y cantidad de material disponible, la selección de la muestra se realizó bajo el muestreo por conglomerados, tomando como referencia la NTE INEN 695:2010.

Para la toma de muestras de efluente de curtido de Curtiduría Serrano se tomó como referencia la NTE INEN 2169:2013.

### 3.10. Tamaño de la muestra

Se realizaron 6 tomas de 2 kg del afloramiento de Cacha, para ser sometidas a homogenización mediante trituración, molienda y tamizado, para obtener partículas con un tamaño < 150um.

El tratamiento del efluente con dos tipos de mineral arcilloso (natural y con modificación ácido), cuatro niveles de pH, cuatro niveles de dosis de adsorbente y con tres repeticiones, dio como resultado 96 ensayos en total. Para lo cual se necesitó 10 L de efluente de curtido aproximadamente.

### 3.11. Técnica de recolección de datos primarios y secundarios

Tratándose de un proyecto de tipo experimental, para la recolección de datos primarios se realizó análisis de laboratorio, entre ellos:

- Concentración de Cr, Espectroscopia de absorción atómica AA
- pH de efluente
- Difractometría de rayos X, XRD
- Morfología y tamaño de partícula, SEM
- Área superficial, BET

En cuanto a los datos secundarios, estos se recolectaron mediante revisión bibliográfica en libros, revistas científicas, artículos científicos y bases de datos (Sciencedirect, Scopus, Web of Knowledge).

#### 3.11.1. Diseño experimental

Corresponde a un diseño factorial con 3 factores: Tipo de arcilla, pH, y dosis de adsorbente.

El modelo estadístico es el siguiente:

$$y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\alpha\beta\gamma)_{ijk} + e_{ijkl}$$

Dónde:

- $\mu$  es la media general
- $\alpha_i$  es el efecto debido al i-ésimo nivel del factor Tipo (de Arcilla)
- $\beta_j$  es el efecto debido al j-ésimo nivel del factor pH
- $\gamma_k$  es el efecto debido al k-ésimo nivel del factor Dosis (de adsorbente)
- $(\alpha\beta)_{ij}$  es el efecto combinado de la interacción Tipo-pH al aplicar el tratamiento ij



- $(\alpha\gamma)_{ik}$  es el efecto combinado de la interacción Tipo-Dosis al aplicar el tratamiento ik
- $(\beta\gamma)_{jk}$  es el efecto combinado de la interacción pH-Dosis al aplicar el tratamiento jk
- $(\alpha\beta\gamma)_{ijk}$  es el efecto combinado de la interacción Tipo-pH-Dosis al aplicar el tratamiento ijk
- $e_{ijkl}$  representa el error aleatorio que, se supone, sigue una distribución normal con media 0 y varianza constante  $\sigma^2$ , y son independientes

#### *Factores de tratamiento*

Corresponden a las condiciones de operación: Tipo de arcilla, pH del medio, y dosis de adsorbente (mineral arcilloso) utilizado.

#### *Niveles de tratamiento*

**Tabla 1-3:** Niveles de tratamiento

Tipo de arcilla	pH (adimensional)	Dosis de adsorbente
Natural	3	0,1 %
Modificada	5	1 %
	7	2 %
	9	5 %

Realizado por: Angélica Chugñay, 2019

En base a la revisión bibliográfica de investigaciones afines, se definieron los niveles para pH de 3 (Kalhori E. et al., 2013), 5 (Arfaoui S. et al., 2008), 7 (Ghnimi S. & Frini Srasra N., 2018) y 9 (Ji M. et al., 2015), debido a que estos resultaron ser los óptimos para la máxima remoción de cromo trivalente para cada uno de los investigadores antes mencionados y de igual forma la dosis de adsorbente del 0.1%, 1%, 2% y 5% (Arfaoui S. et al., 2008; Ji M., 2015; Zhao Y. et al., 2015).

#### *Tratamientos*

Los tratamientos se definirán en base a la combinatoria de los niveles de tratamiento definidos en base a la prospección bibliográfica de investigaciones afines.

### *Variable respuesta*

La variable respuesta es el grado de remoción de Cr III de los efluentes pertenecientes a la Curtiduría Serrano, determinándose dicha remoción como una relación proporcional calculada por:

$$\text{grado de remoción} = \left| \frac{C_f \text{ CrIII} - C_i \text{ CrIII}}{C_i \text{ CrIII}} \right|$$

De la ecuación se desprende que el grado de remoción puede presentar valores comprendidos entre 0 -ninguna remoción- y 1 -remoción completa.

### *Unidad experimental*

Corresponden a las muestras de efluente, con presencia de Cr III, pertenecientes a Curtiduría Serrano.

### *Hipótesis*

Las hipótesis de trabajo son las siguientes:

**Tabla 2-3:** Hipótesis de trabajo

H <sub>0</sub> : el tipo de arcilla no tiene efecto en la remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	vs	H <sub>a</sub> : el tipo de arcilla tiene efecto en remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano
H <sub>0</sub> : el pH del medio no tiene efecto en la remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	vs	H <sub>a</sub> : el pH del medio tiene efecto en remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano
H <sub>0</sub> : la dosis de adsorbente no tiene efecto en la remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	vs	H <sub>a</sub> : la dosis de adsorbente tiene efecto en remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano
H <sub>0</sub> : la combinación de factores Tipo-pH no tiene efecto en la remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	vs	H <sub>a</sub> : la combinación de factores Tipo-pH tiene efecto en remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano

H <sub>0</sub> : la combinación de factores pH-Dosis no tiene efecto en la remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	vs	H <sub>a</sub> : la combinación de factores pH-Dosis sí tiene efecto en remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano
H <sub>0</sub> : la combinación de factores Tipo-Dosis no tiene efecto en la remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	vs	H <sub>a</sub> : la combinación de factores Tipo-Dosis tiene efecto en remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano
H <sub>0</sub> : la combinación de factores Tipo-pH-Dosis no tiene efecto en la remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	vs	H <sub>a</sub> : la combinación de factores Tipo-pH-Dosis tiene efecto en la remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano

**Realizado por:** Angélica Chugñay, 2019

**Tabla 3-3:** Tabla ANOVA

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F
Factor A (Tipo)	SC <sub>Tipo</sub>	1	CM <sub>Tipo</sub>	CM <sub>Tipo</sub> /CM <sub>Error</sub>
Factor B (pH)	SC <sub>pH</sub>	3	CM <sub>pH</sub>	CM <sub>pH</sub> /CM <sub>Error</sub>
Factor C (Dosis)	DC <sub>Dosis</sub>	3	CM <sub>Dosis</sub>	CM <sub>Dosis</sub> /CM <sub>Error</sub>
Efecto Tipo-pH	SC <sub>Tipo-pH</sub>	(1)(3)=3	CM <sub>Tipo-pH</sub>	CM <sub>Tipo-pH</sub> /CM <sub>Error</sub>
Efecto Tipo-Dosis	SC <sub>Tipo-Dosis</sub>	(1)(3)=3	CM <sub>Tipo-Dosis</sub>	CM <sub>Tipo-Dosis</sub> /CM <sub>Error</sub>
Efecto pH-Dosis	SC <sub>pH-Dosis</sub>	(3)(3)=9	CM <sub>pH-Dosis</sub>	CM <sub>pH-Dosis</sub> /CM <sub>Error</sub>
Efecto Tipo-pH-Dosis	SC <sub>Tipo-pH-Dosis</sub>	(1)(3)(3)=9	CM <sub>Tipo-pH-Dosis</sub>	CM <sub>Tipo-pH-Dosis</sub> /CM <sub>Error</sub>
Error	SC <sub>Error</sub>	32 (96-1)=3040	CM <sub>Error</sub>	
Total	SC <sub>Total</sub>	(2*4*4*96)-1=3071	CM <sub>Total</sub>	

**Realizado por:** Angélica Chugñay, 2019

### **3.12. Instrumentos de recolección de datos primarios y secundarios**

Para la obtención de datos primarios se utilizó equipos como espectrofotómetros de absorción atómica, pH-metros, termómetros, cronómetros difractómetro de rayos x, espectrómetro de fluorescencia de rayos x, espectrómetro FTIR, equipo de adsorción de gases. Además de métodos de química analítica clásica, según fuese necesario.

La recolección de datos secundarios se realizó mediante software y aplicaciones informáticas como navegadores web (Chrome, Firefox), software de gestión de referencias bibliográficas (Mendeley), lectores y editores de documentos (Foxit Reader, MS. Word).

### **3.13. Instrumentos para procesar datos recopilados**

Para procesar los datos relacionados con tipo de arcilla, pH y dosis de adsorbente:

- ✓ Excel
- ✓ Minitab
- ✓ Origin

Se aplicará test estadísticos como ANOVA para diseño factorial, t de Student para comparación de medias; ambos con un nivel de significancia del 0,5.

## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

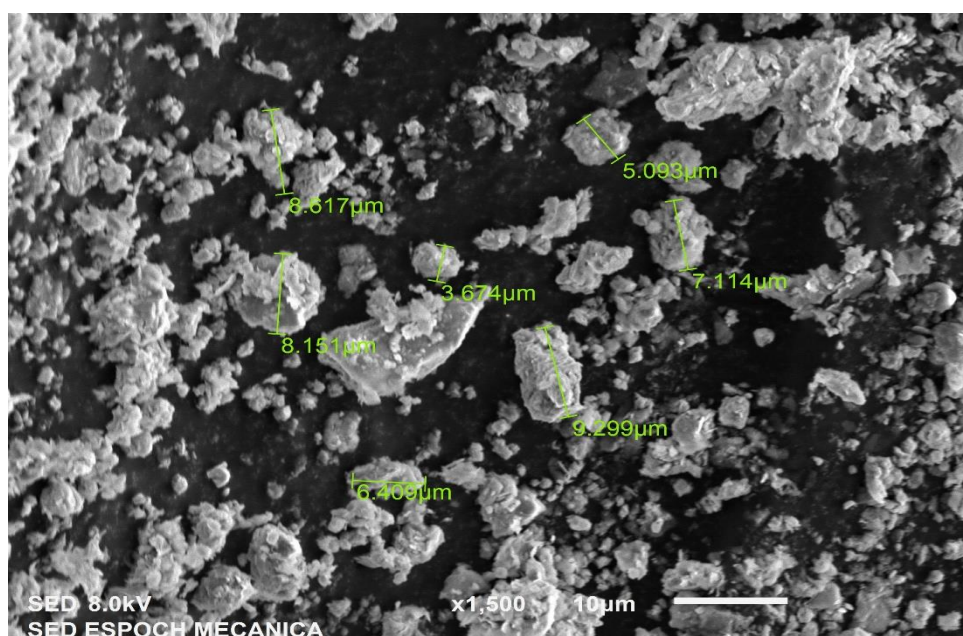
#### 4.3. Caracterización del mineral arcilloso

##### 4.3.1. Morfología y composición química

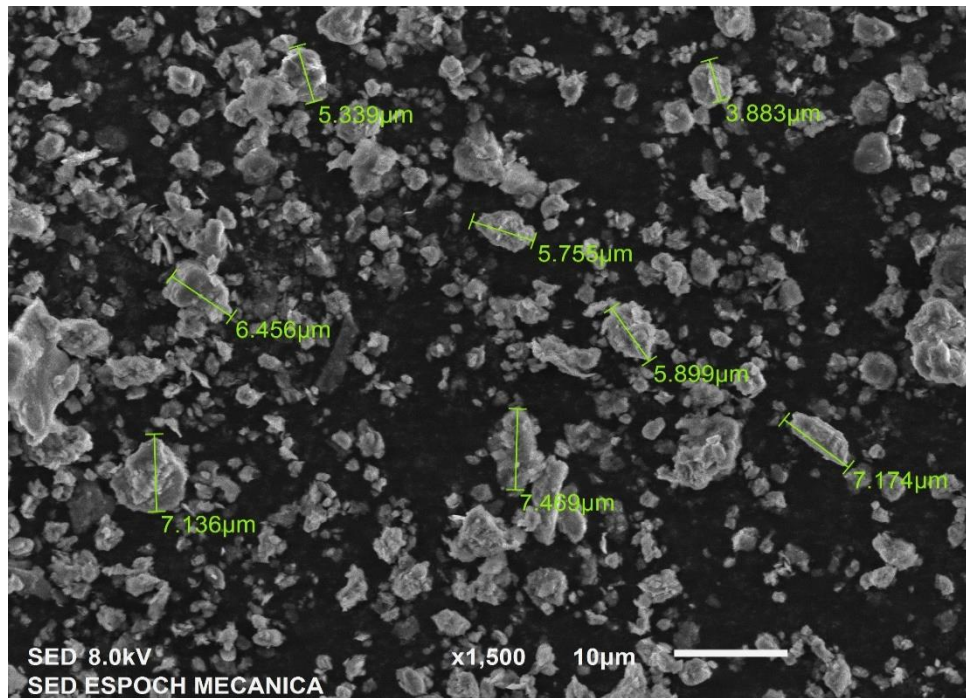
##### 4.3.1.1. Morfología y tamaño de partícula

El análisis SEM realizado utilizando el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-IT100 de la Facultad de Mecánica de la ESPOCH, exhibió imágenes de la morfología, tamaño de partícula y composición elemental del mineral.

La morfología y tamaño del mineral arcilloso natural como del modificado se muestra en la figura 1-4 y figura 2-4 respectivamente.



**Figura 1-4.** Forma (2D) y tamaño de partícula del mineral arcilloso natural  
Realizado por: Angélica Chugñay, 2019



**Figura 2-4.** Forma (2D) y tamaño de partícula del mineral arcilloso modificado  
Realizado por: Angélica Chugñay, 2019

Las imágenes muestran una leve morfología laminar del mineral arcilloso en estado natural, la que varió luego de la modificación ácida, observándose la reducción de formas laminares y aumento de formas particuladas. En comparación con el mineral arcilloso natural, se observa que la modificación ácida produce una desagregación de las láminas de filosilicatos (similar a escamas u hojuelas) por hinchamiento y separación de éstas. Sin embargo, en ambos casos se observa tamaños de partículas similares que oscilan entre 3,674 – 9,299 μm. Estudios realizados por Daza C. et al. (2011) reportan morfología similar y tamaño de partícula entre 4 -18 μm, resultados concordantes con los obtenidos en el presente trabajo.

En la micrografía del mineral arcilloso natural se observa que los granos presentan bordes afilados e irregulares, forma amorfa en la mayoría de partículas, tamaños entre 3,674 y 9,299 μm y los granos se encuentran formando aglomeraciones. Por otra parte, la micrografía del mineral arcilloso modificado muestra que los granos poseen bordes afilados más regulares, formas regulares, tamaño entre 3,883 μm y 7,469 μm y los granos se encuentran más desagregados que los del mineral arcilloso natural.

#### 4.3.1.2. Composición química

### Composición química

La composición química del mineral arcilloso natural obtenida a través de XRF, se presenta en la tabla 1-4 expresada en porcentaje de óxidos metálicos.

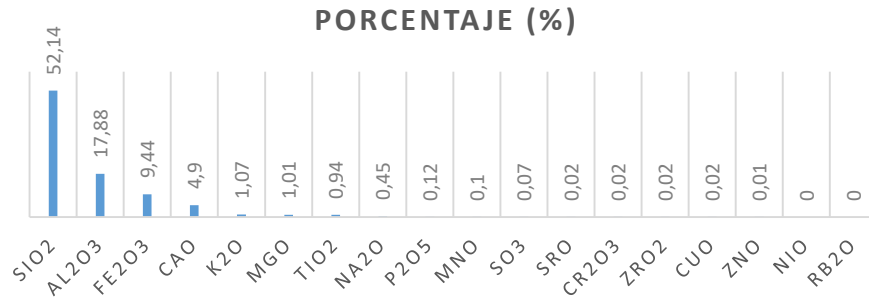
**Tabla 1-4:** Composición química del mineral arcilloso natural

<b>Óxidos</b>	<b>Porcentaje (%)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	52,14
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17,88
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9,44
<b>CaO</b>	4,90
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,07
<b>MgO</b>	1,01
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,94
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,45
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,12
<b>MnO</b>	0,10
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,07
<b>SrO</b>	0,02
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,02
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,02
<b>CuO</b>	0,02
<b>ZnO</b>	0,01
<b>NiO</b>	87 ppm
<b>Rb<sub>2</sub>O</b>	48 ppm

**Fuente:** Danilo Jara (2018)

**Realizado por:** Angélica Chugñay

La tabla 1-4 muestra que el componente mayoritario es el óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) con un valor del 52,14 %, seguido del óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con un valor del 17,88%. Los otros óxidos oscilan entre valores del 9,44% y 48 ppm.



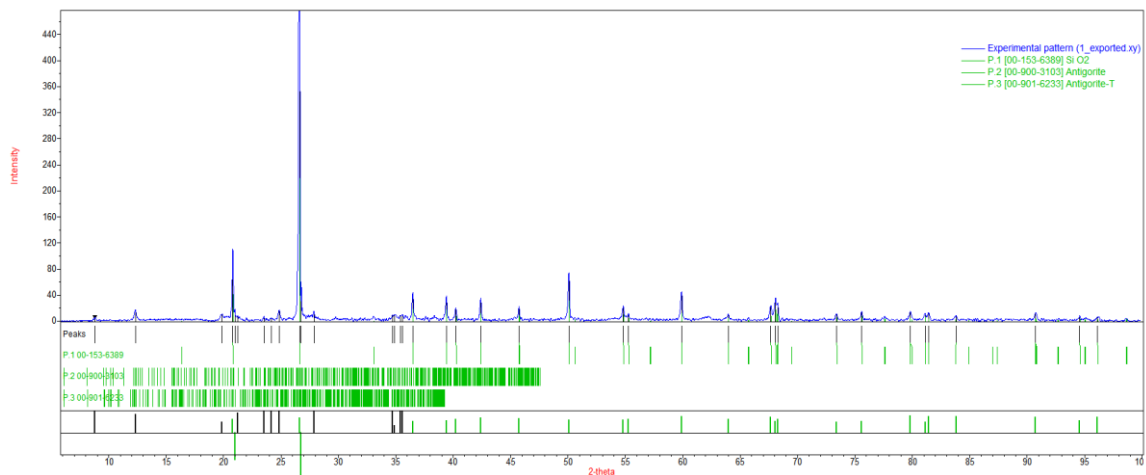
**Gráfico 1-4:** Comparativa de resultados de XRF

Fuente: Danilo Jara, 2018

Realizado por: Angélica Chugñay, 2019

### Composición mineralógica

La composición mineralógica del mineral arcilloso natural, determinada por difracción de rayos X (XRD) se muestra a continuación:



**Gráfico 2-4:** Difractograma de mineral arcilloso natural

Fuente: Andrés Lara, 2018

**Tabla 2-4:** Composición mineralógica del mineral arcilloso

Óxidos	Porcentaje %
Sílice SiO <sub>2</sub>	68
Antigorite-T	22,2
Antigorite	9,7

Fuente: Andrés Lara, 2018

Realizado por: Angélica Chugñay, 2019

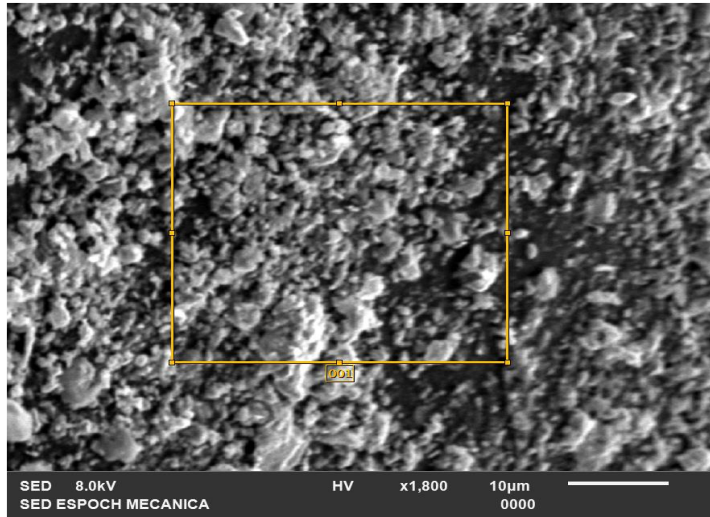
Al igual que el análisis XRF, el difractograma muestra que el componente mayoritario es el óxido de silicio con un valor del 68%.



## Composición Elemental

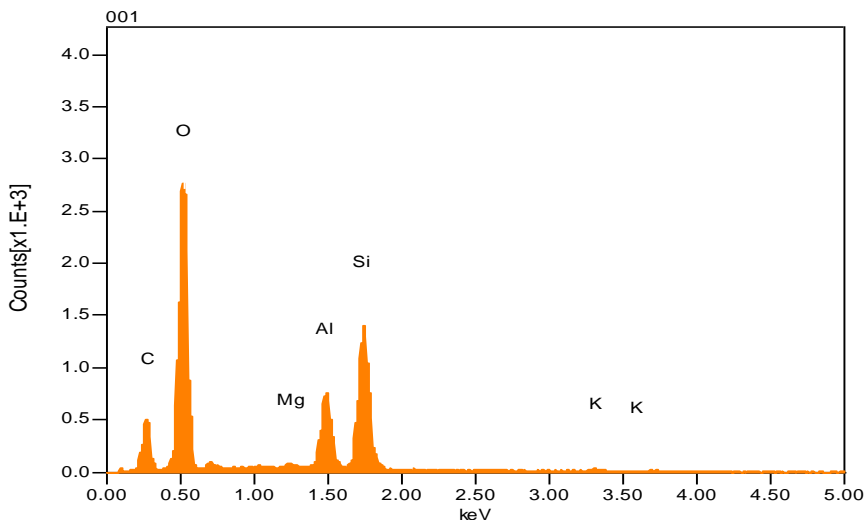
El modelo integrado EDS del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-IT100, permitió un análisis elemental del mineral arcilloso natural y modificado como se muestra a continuación:

Mineral arcilloso natural



Volt : 8.00 kV  
Mag. : x 1,800  
Date : 2019/07/08  
Pixel : 640 x 480

**Figura 3-4:** Micrografía mineral arcilloso natural  
Realizado por: Angélica Chugñay, 2019

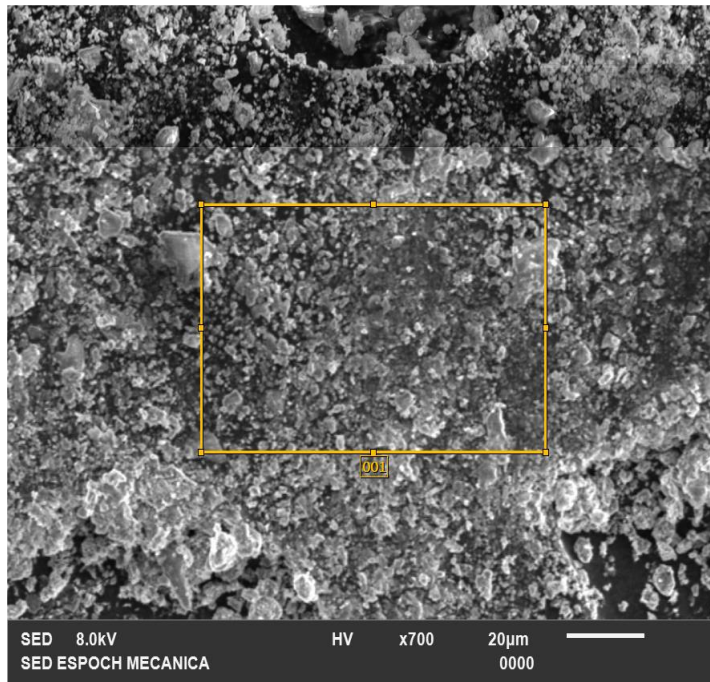


Acquisition Condition  
Instrument : IT100LA  
Volt : 8.00 kV  
Current : ---  
Process Time : T4  
Live time : 40.00 sec.  
Real Time : 41.24 sec.  
DeadTime : 3.00 %  
Count Rate : 1486.00  
CPS

**Gráfico 3-4:** Composición elemental mineral arcilloso natural  
Realizado por: Angélica Chugñay, 2019

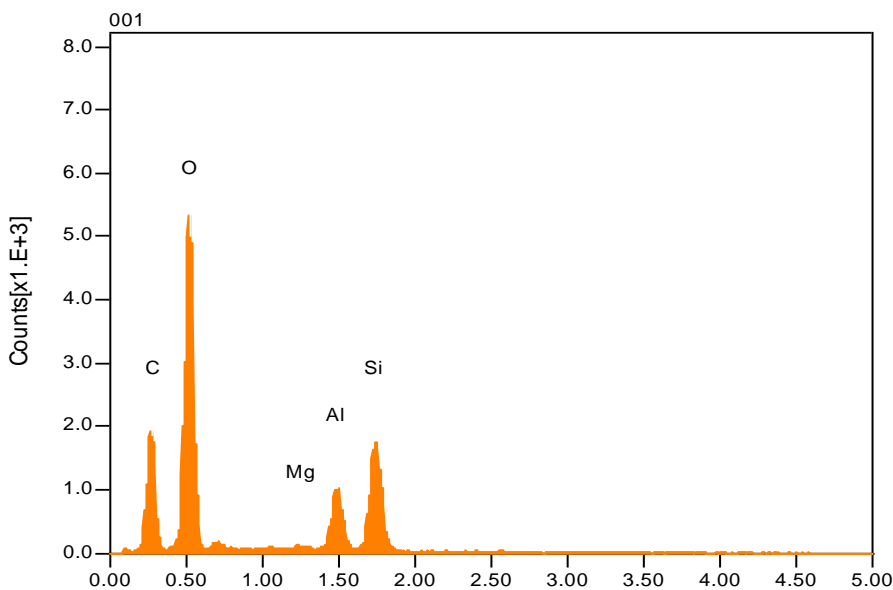
Formula	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio	Line
C	13.01	26.21	0.17	2430	0.0365784	K
O	33.40	50.50	0.17	15258	0.2188143	K
Mg	0.41	0.41	0.04	289	0.0023340	K
Al	7.92	7.10	0.10	5313	0.0461922	K
Si	17.64	15.19	0.15	10781	0.1068203	K
K	0.94	0.58	0.09	209	0.0047773	K
Total	73.32	100.00				

## Mineral arcilloso modificado



Volt : 8.00 kV  
 Mag. : x 700  
 Date : 2019/07/08  
 Pixel : 1280 x 960

**Figura 4-4: Micrografía mineral arcilloso modificado**  
 Realizado por: Angélica Chugñay, 2019



Acquisition Condition  
 Instrument : IT100LA  
 Volt : 8.00 kV  
 Current : ---  
 Process Time : T4  
 Live time : 40.00 sec.  
 Real Time : 41.81 sec.  
 DeadTime : 4.00 %  
 Count Rate : 2469.00  
 CPS

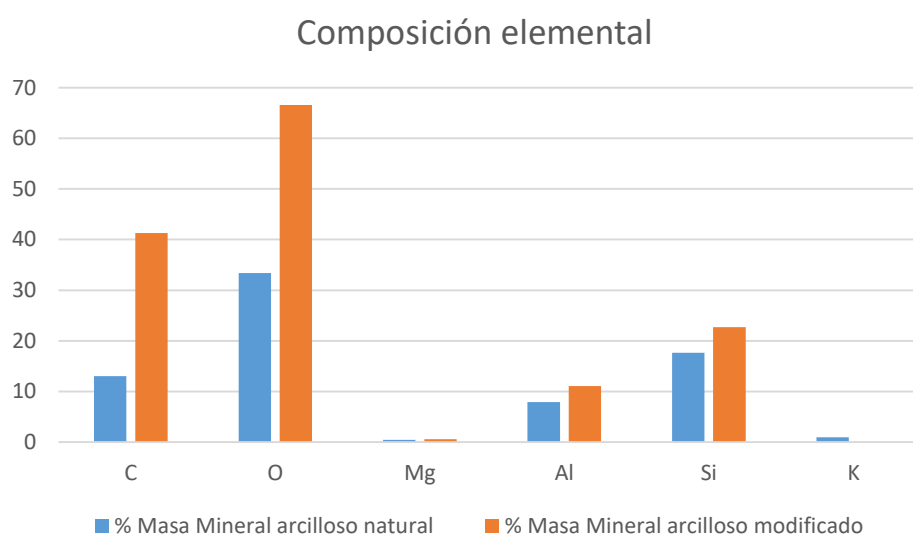
**Gráfico 4-4: Composición elemental mineral arcilloso modificado**  
 Realizado por: Angélica Chugñay, 2019

Formula	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio	Line
C	41.27	38.88	0.26	9571	0.1440855	K
O	66.56	47.07	0.24	28532	0.4091726	K
Mg	0.56	0.26	0.05	390	0.0031534	K
Al	11.09	4.65	0.12	7383	0.0641879	K
Si	22.68	9.14	0.18	13807	0.1368109	K
Total	142.17	100.00				

**Tabla 3-4:** Composición elemental del mineral arcilloso

Elemento	% Masa Mineral arcilloso natural	% Masa Mineral arcilloso modificado
C	13,01	41,27
O	33,40	66,56
Mg	0,41	0,56
Al	7,92	11,09
Si	17,64	22,68
K	0,94	-

Realizado por: Angélica Chugñay, 2019



**Gráfico 5-4:** Comparativa de resultados de composición elemental

Realizado por: Angélica Chugñay, 2019

Como se muestra en el gráfico 3-4, los porcentajes en masa de los elementos C, O, Mg, Al y Si incrementan con la modificación ácida, con la sustitución total del elemento K.

Las proporciones encontradas mediante el integrado EDS, se corresponden filosilicato, tal como lo sostienen Bravo N. (2004) & Huggett J. (2019).

#### 4.3.2. Área superficial

Los ensayos de área superficial BET realizados a las muestras de mineral arcilloso, arrojaron los siguientes resultados:

**Tabla 4-4:** Área superficial del mineral arcilloso natural y modificado

<b>Muestra</b>	<b>Mineral Arcilloso Natural</b>	<b>Mineral Arcilloso Modificación Ácida</b>
Técnica	Área superficial (BET)	Área superficial (BET)
Parámetro	Superficie específica m <sup>2</sup> /g	Superficie específica m <sup>2</sup> /g
Método	Fisorción de N <sub>2</sub>	Fisorción de N <sub>2</sub>
Resultado	18,2665	18,5057

**Realizado por:** Angélica Chugñay, 2019

Los resultados del análisis BET evidencian que el tratamiento ácido produjo un leve incremento del área superficial, del orden de 1,31%. Lo que sugiere que la efectividad de la remoción no está directamente relacionada con este incremento. Adicionalmente, según lo mencionado por Bravo N. (2004) & Mbey J. (2019) el área superficial de una caolinita de baja cristalinidad se encuentra entre 15 - 50 m<sup>2</sup>/g, de modo que los valores del área superficial del mineral arcilloso de 18,2665 y 18,5057 m<sup>2</sup>/g se ajustan a esta clasificación.

#### **4.4. Adsorción de cromo trivalente**

##### **4.4.1. Análisis físico químico del agua de curtido de Curtiduría Serrano**

Se realizó un análisis físico químico previo al agua de curtido que genera la etapa de curtido de Curtiduría Serrano, teniendo como resultado con respecto a la concentración de cromo presente en el efluente, un valor de 3564 mg L<sup>-1</sup> tal y como se muestra en el anexo D.

##### **4.4.2. Lecturas de concentración y grado de remoción de cromo trivalente según el tipo de mineral arcilloso.**

Se realizaron las lecturas de 96 muestras de efluente de curtido tratado, con variación de los factores tipo de arcilla, pH, dosis de adsorbente, mediante el espectrofotómetro de absorción atómica (AA), dando los resultados que se muestran en la tabla 3-4.

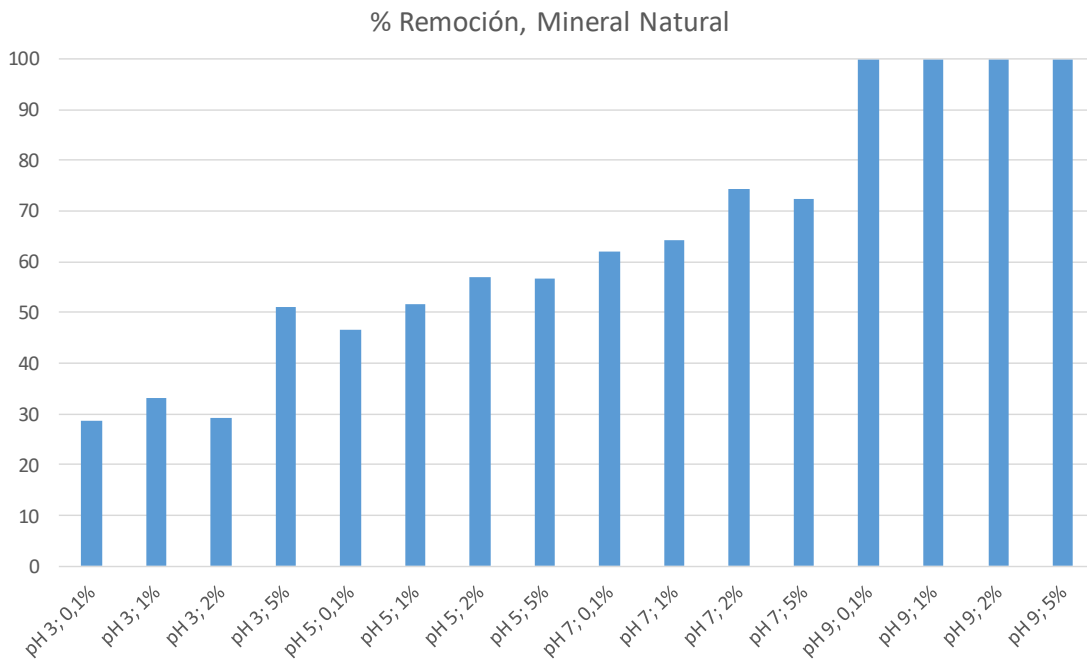
El porcentaje de remoción de cromo se determinó mediante la siguiente relación proporcional:

$$\text{grado de remoción} = \left| \frac{C_f \text{CrIII} - C_i \text{CrIII}}{C_i \text{CrIII}} \right| * 100\%$$

**Tabla 5-4:** Remoción de cromo trivalente por aplicación de mineral arcilloso natural

Mineral	pH	Dosis (% en masa)	Concentración inicial Cr III (mg/L)	Concentración final Cr III (mg/L)	% Remoción
Natural	3	0,1 %	3113,3333	2220,0000	28,69
Natural	3	1 %	3113,3333	2084,4444	33,05
Natural	3	2 %	3093,3333	2192,2222	29,13
Natural	3	5 %	3070,0000	1500,0000	51,14
Natural	5	0,1 %	3096,6667	1655,5556	46,54
Natural	5	1 %	3113,3333	1505,5556	51,64
Natural	5	2 %	3103,3333	1333,3333	57,04
Natural	5	5 %	3083,3333	1336,6667	56,65
Natural	7	0,1 %	3103,3333	1176,6667	62,08
Natural	7	1 %	3116,6667	1112,2222	64,31
Natural	7	2 %	3156,6667	806,6667	74,45
Natural	7	5 %	3080,0000	853,3333	72,29
Natural	9	0,1 %	3106,6667	5,2333	99,83
Natural	9	1 %	3123,3333	5,7444	99,82
Natural	9	2 %	3086,6667	7,0778	99,77
Natural	9	5 %	3110,0000	3,3444	99,89

Realizado por: Angélica Chugñay, 2019



**Gráfico 6-4:** Porcentaje de remoción, por aplicación de mineral natural

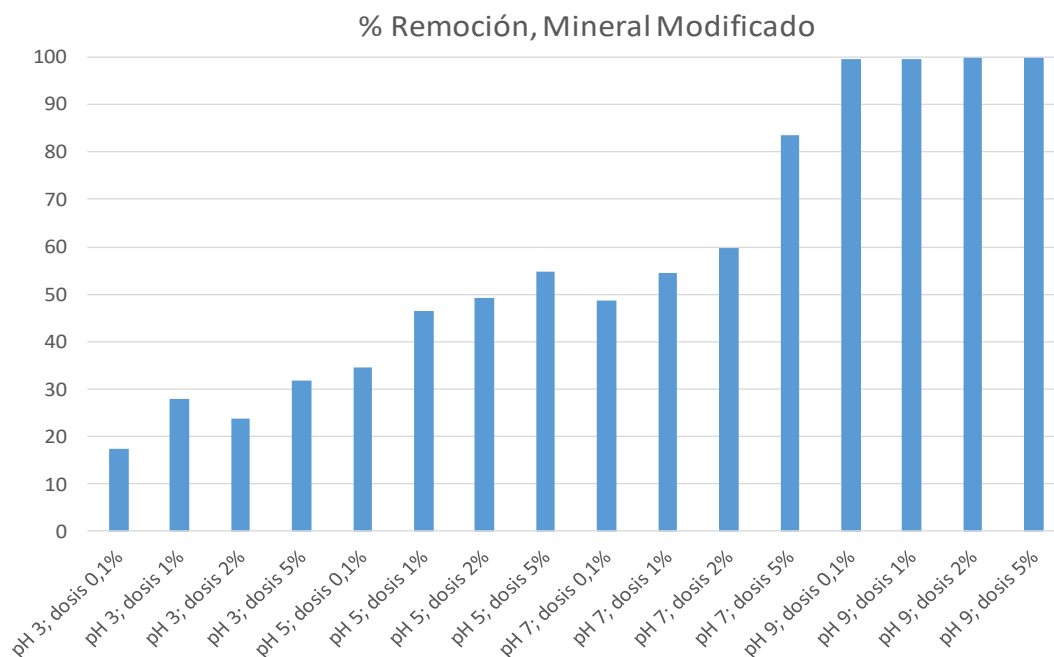
Realizado por: Angélica Chugñay, 2019

En el caso del mineral arcilloso en estado natural, se observa que todos los tratamientos producen disminución de la concentración de cromo III, con valores que van desde 28,69 hasta 74,45 %. Un aspecto relevante es el salto que se observa cuando se pasa de pH neutro a básico; llegando a un 99,89% de remoción. Este comportamiento no se puede atribuir a efecto de adsorción, sino a la precipitación del ion cromo que, en medios básicos, reacciona con los oxidrilos de medio, formando hidróxidos insolubles. Por esto último, se considera que la remoción máxima se logró con un pH neutro y una dosis del 2% de adsorbente.

**Tabla 6-4:** Remoción de cromo trivalente por aplicación de mineral arcilloso modificado

Mineral	pH	Dosis	Concentración inicial Cr III	Concentración final Cr III	% Remoción
Modificación ácida	3	0,1 %	3123,3333	2577,7778	17,47
Modificación ácida	3	1 %	3136,6667	2257,7778	28,02
Modificación ácida	3	2 %	3133,3333	2391,1111	23,69
Modificación ácida	3	5 %	3100,0000	2115,5556	31,76
Modificación ácida	5	0,1 %	3123,3333	2046,6667	34,47
Modificación ácida	5	1 %	3103,3333	1665,5556	46,33
Modificación ácida	5	2 %	3080,0000	1562,2222	49,28
Modificación ácida	5	5 %	3070,0000	1387,7778	54,80
Modificación ácida	7	0,1 %	3086,6667	1585,5556	48,63
Modificación ácida	7	1 %	3116,6667	1415,5556	54,58
Modificación ácida	7	2 %	3136,6667	1264,4444	59,69
Modificación ácida	7	5 %	3103,3333	510,0000	83,57
Modificación ácida	9	0,1 %	3136,6667	12,4111	99,60
Modificación ácida	9	1 %	3113,3333	11,5556	99,63
Modificación ácida	9	2 %	3123,3333	8,2889	99,73
Modificación ácida	9	5 %	3146,6667	4,4778	99,86

Realizado por: Angélica Chugñay, 2019



**Gráfico 7-4:** Porcentaje de remoción, por aplicación de mineral modificado (ácido)  
Realizado por: Angélica Chugñay, 2019

En el caso del mineral arcilloso modificado con ácido, se observa que todos los tratamientos reducen la concentración de cromo III, con valores que van desde 17,47 hasta 83,57 %. De manera similar a lo ocurrido con el mineral natural, hay un aumento drástico cuando se trabaja a pH 9 (básico) llegando hasta un 99,86% de remoción; comportamiento que se atribuye al incremento de oxidrilos en el medio, que precipitan al ion cromo. A diferencia del caso del mineral natural, hay un aumento gradual del porcentaje de remoción, que indicaría que en el caso del mineral modificado, la dosis de adsorbente tiene una mayor importancia que el pH del medio.

#### 4.4.3. Análisis del diseño experimental

El diseño experimental se evaluó utilizando el software estadístico Minitab ® 18.1 en su versión de prueba. Obteniéndose los siguientes resultados:

**Tabla 7-4:** Resumen del diseño factorial

Factores:	3	Réplicas:	3
Corridas base:	32	Total de corridas:	96
Bloques base:	1	Total de bloques:	1
Número de niveles:	2; 4; 4		

Realizado por: Angélica Chugñay, 2019

**Tabla 8-4:** Análisis de Varianza

<b>Fuente</b>	<b>GL</b>	<b>SC Ajust.</b>	<b>MC Ajust.</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor p</b>
Modelo	31	38358,3	1237,36	87,17	0,00000000
<i>Lineal</i>	7	36952,5	5278,93	371,90	0,00000000
Tipo	1	3392,6	3392,57	239,00	0,00000000
pH	3	29792,0	9930,67	699,61	0,00000000
Dosis	3	3768,0	1255,98	88,48	0,00000000
<i>Interacciones de 2 términos</i>	15	632,3	42,15	2,97	0,00000741
Tipo*pH	3	54,8	18,25	1,29	0,48920615
Tipo*Dosis	3	309,5	103,18	7,27	0,00004232
pH*Dosis	9	268,0	29,78	2,10	0,00017512
<i>Interacciones de 3 términos</i>	9	773,5	85,94	6,05	0,00533175
Tipo*pH*Dosis	9	773,5	85,94	6,05	0,00533175
Error	64	908,5	14,19		
Total	95	39266,8			

Realizado por: Angélica Chugñay, 2019

Se observa que todos los efectos son estadísticamente significativos, con un valor p menor que el nivel de significancia, de 0,05.

Respecto al efecto individual (lineal), se evidencia que los tres factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la remoción de cromo trivalente, con un p-value de cero en todos los casos.

El análisis de los efectos por interacción de dos factores (dos términos), indica que el efecto combinado “Tipo-Dosis” tiene un efecto con mayor relevancia estadística que la interacción “pH-Dosis”. Por otro lado, el efecto combinado “Tipo-pH” no tiene un efecto estadísticamente significativo.

El efecto combinado de los tres factores, si bien es estadísticamente significativo, su p-value es menor al de los efectos de dos factores y, todos los anteriores, menores a los de los efectos los factores individuales.

**Tabla 9-4:** Resumen del modelo

<b>S</b>	<b>R-cuad.</b>	<b>R-cuad. (ajustado)</b>	<b>R-cuad. (pred)</b>
3,76758	97,69%	96,57%	94,79%

Realizado por: Angélica Chugñay, 2019



El valor  $R^2$  indica que el modelo explica el 97,69% de la varianza de los grados de remoción obtenidos. Lo que indica que el modelo se ajusta adecuadamente a los datos.

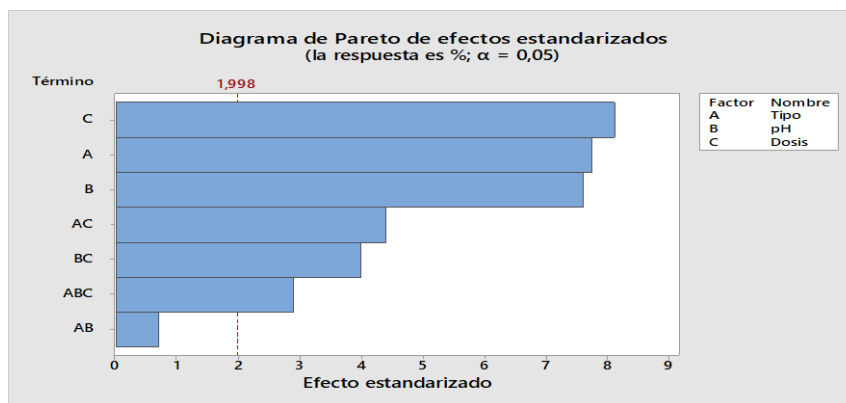
**Tabla 10-4:** Coeficientes del análisis de varianza

<b>Término</b>	<b>Coef.</b>	<b>EE del coef.</b>	<b>Valor T</b>	<b>Valor p</b>	<b>FIV</b>
Constante	52,077	0,385	135,43	0,000	
Tipo					
A	-5,945	0,385	-15,46	0,000	1,00
pH					
3	-25,091	0,666	-37,67	0,000	1,50
5	-6,885	0,666	-10,34	0,000	1,50
7	10,832	0,666	16,26	0,000	1,50
Dosis					
0,1	-7,762	0,666	-11,65	0,000	1,50
1,0	-2,675	0,666	-4,02	0,000	1,50
2,0	1,027	0,666	1,54	0,128	1,50
Tipo*pH					
A 3	0,520	0,666	0,78	0,438	1,50
A 5	0,940	0,666	1,41	0,163	1,50
A 7	-0,556	0,666	-0,84	0,407	1,50
Tipo*Dosis					
A 0,1	-2,222	0,666	-3,34	0,001	1,50
A 1,0	-1,303	0,666	-1,96	0,055	1,50
A 2,0	1,607	0,666	2,41	0,019	1,50
pH*Dosis					
3 0,1	1,17	1,15	1,01	0,316	2,25
3 1,0	0,19	1,15	0,17	0,868	2,25
3 2,0	0,42	1,15	0,36	0,719	2,25
5 0,1	-1,90	1,15	-1,65	0,104	2,25
5 1,0	2,05	1,15	1,78	0,080	2,25
5 2,0	1,59	1,15	1,38	0,174	2,25
7 0,1	-1,99	1,15	-1,73	0,089	2,25
7 1,0	-0,20	1,15	-0,18	0,861	2,25
7 2,0	0,15	1,15	0,13	0,900	2,25
Tipo*pH*Dosis					
A 3 0,1	3,02	1,15	2,62	0,011	2,25
A 3 1,0	1,20	1,15	1,04	0,303	2,25
A 3 2,0	2,17	1,15	1,88	0,065	2,25
A 5 0,1	-3,09	1,15	-2,68	0,009	2,25
A 5 1,0	1,84	1,15	1,59	0,116	2,25
A 5 2,0	0,95	1,15	0,83	0,411	2,25
A 7 0,1	1,60	1,15	1,38	0,171	2,25
A 7 1,0	-2,42	1,15	-2,09	0,040	2,25
A 7 2,0	-4,34	1,15	-3,76	0,000	2,25

Realizado por: Angélica Chugñay, 2019

El valor FIV, factor de inflación de la varianza, es un indicativo de cuánto varía la varianza de un coeficiente por las correlaciones los predictores del modelo. Este valor es pequeño para el factor “Tipo”, lo que indica que estos términos en el modelo no están correlacionados. En cambio, para los términos pH, dosis, tipo-dosis, tipo-pH indican la presencia de correlación entre estos factores. Para los términos pH-dosis y tipo-pH-dosis se tienen valores altos, que es indicativo de una fuerte correlación entre el efecto de estos factores.

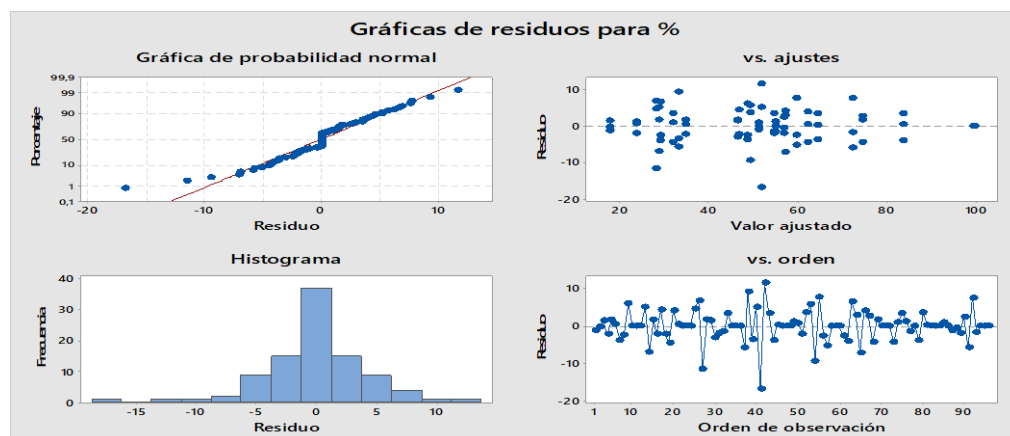
### Diagrama de Pareto



**Gráfico 8-4:** Diagrama de Pareto de efectos de factores  
Realizado por: Angélica Chugñay, 2019

Para identificar visualmente los efectos importantes y realizar una comparación visual de la magnitud relativa de los diversos efectos se recurrió al diagrama de Pareto. Se evidencia los factores de mayor significancia estadística corresponden a los efectos individuales de dosis, tipo de mineral arcilloso y pH, respectivamente, seguidos de los efectos combinados tipo-dosis, pH-dosis y tipo-pH-dosis. Igualmente, se evidencia que la interacción tipo-pH no tiene un efecto estadísticamente significativo.

### Análisis de Residuos



**Gráfico 9-4:** Residuos  
Realizado por: Angélica Chugñay, 2019

Las gráficas de residuos indican un buen ajuste a una distribución normal de sus valores, por lo que se considera que el modelo no presenta problemas.

#### 4.4.4. Prueba de hipótesis

**Tabla 11-4:** Resultados de prueba de hipótesis

Hipótesis Nula		Hipótesis Alternativa	Resultado	Conclusión
H <sub>0</sub> : el tipo de arcilla no tiene efecto en la remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	vs	H <sub>a</sub> : el tipo de arcilla tiene efecto en remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	p-value < $\alpha$ 0,0000 < 0,05	Se rechaza H <sub>0</sub> y se acepta H <sub>a</sub>
H <sub>0</sub> : el pH del medio no tiene efecto en la remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	vs	H <sub>a</sub> : el pH del medio tiene efecto en remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	p-value < $\alpha$ 0,0000 < 0,05	Se rechaza H <sub>0</sub> y se acepta H <sub>a</sub>
H <sub>0</sub> : la dosis de adsorbente no tiene efecto en la remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	vs	H <sub>a</sub> : la dosis de adsorbente tiene efecto en remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	p-value < $\alpha$ 0,0000 < 0,05	Se rechaza H <sub>0</sub> y se acepta H <sub>a</sub>
H <sub>0</sub> : la combinación de factores Tipo-pH no tiene efecto en la remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	vs	H <sub>a</sub> : la combinación de factores Tipo-pH tiene efecto en remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	p-value > $\alpha$ 0,4892 > 0,05	Se acepta H <sub>0</sub> y se rechaza H <sub>a</sub>
H <sub>0</sub> : la combinación de factores pH-Dosis no tiene efecto en la remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	vs	H <sub>a</sub> : la combinación de factores pH-Dosis sí tiene efecto en remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	p-value < $\alpha$ 0,00018 < 0,05	Se rechaza H <sub>0</sub> y se acepta H <sub>a</sub>
H <sub>0</sub> : la combinación de factores Tipo-Dosis no tiene efecto en la remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	vs	H <sub>a</sub> : la combinación de factores Tipo-Dosis tiene efecto en remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	p-value < $\alpha$ 0,00004 < 0,05	Se rechaza H <sub>0</sub> y se acepta H <sub>a</sub>
H <sub>0</sub> : la combinación de factores Tipo-pH-Dosis no tiene efecto en la remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	vs	H <sub>a</sub> : la combinación de factores Tipo-pH-Dosis tiene efecto en la remoción de Cr III del efluente perteneciente a Curtiduría Serrano	p-value < $\alpha$ 0,00533 < 0,05	Se rechaza H <sub>0</sub> y se acepta H <sub>a</sub>

Realizado por: Angélica Chugñay, 2019

De lo anterior, los resultados llevan a la confirmación de la hipótesis general del proyecto de investigación. Demostrando, a nivel estadístico que “el uso de minerales arcillosos naturales y modificados SÍ remueve cromo trivalente de los efluentes pertenecientes a “Curtiduría Serrano”

## CONCLUSIONES

- El uso de minerales arcillosos de la localidad de Cacha, tanto en estado natural como modificado son efectivos para la remoción de cromo trivalente en efluentes pertenecientes a la Curtiduría Serrano. Los resultados, en general, apuntan a la potencialidad del uso de minerales arcillosos para la remoción de cromo trivalente de la industria de la curtiembre.
- Se determinó que los minerales arcillosos de la Parroquia Cacha, ciudad de Riobamba, presentan una morfología levemente laminar; tamaños de partícula entre 3,674 y 9,299  $\mu\text{m}$ ; con una composición mayoritaria de óxido de silicio, entre 52 a 68% ( $\text{SiO}_2$ ) determinada por XRF y XRD, respectivamente. El análisis BET determinó que el tratamiento ácido tuvo un leve efecto sobre el área superficial del mineral, que paso de 18,2665  $\text{m}^2/\text{g}$  en el mineral natural a 18,5057  $\text{m}^2/\text{g}$  en el mineral modificado.
- Los tres factores estudiados, tipo de mineral, pH del medio y dosis de adsorbente, demostraron tener un efecto estadísticamente significativo en la remoción de cromo trivalente. La interacción de factores tipo-dosis, pH-dosis y el efecto combinado de los tres factores es estadísticamente significativo en la remoción de cromo trivalente.
- De manera general, y desde un punto de vista tanto de la eficiencia como del consumo de adsorbente, para la remoción de cromo trivalente de las aguas residuales de Curtiduría Serrano la aplicación sería el uso de mineral en estado natural a un pH 5 y con una dosis de 2 %. Estas condiciones permitirían una remoción de aproximadamente 57%.

## RECOMENDACIONES

- Es recomendable el uso de papel filtro grado analítico en la operación de filtrado, especialmente cuando se trabaja con tamaños de partícula  $<150\ \mu\text{m}$ ; con la finalidad de evitar pérdidas de material.
- Tomar en consideración el manejo y conservación de la muestra de efluente, esta debe ser conservada a temperaturas entre  $2^{\circ}\text{C}$  y  $5^{\circ}\text{C}$ , en un lugar oscuro. El enfriamiento no se debe considerar como un método de almacenamiento de largo plazo, puesto que al tratarse de un análisis de cromo trivalente como máximo su tiempo de conservación es de 72 horas.
- Para realizar las lecturas de cromo trivalente en el espectrofotómetro de absorción atómica las muestras deben estar diluidas y previamente filtradas, de tal manera que reduzcan a un mínimo las interferencias por turbidez o color.
- Para prevenir que la oxidación del cromo trivalente es recomendable realizar las lecturas inmediatamente después del tratamiento.
- Se recomienda articular esta investigación con nuevas respecto al uso del material aluminosilicato luego de realizada la adsorción. Un uso sugerido es como materia prima para la elaboración de ladrillos con una posible desorción térmica del contaminante durante la etapa de cocción.

## BIBLIOGRAFÍA

- Adjeroud, N., Elabbas, S., Merzouk, B., Hammoui, Y., Felkai-Haddache, L., Remini, H., & Madani, K. (2018). Effect of *Opuntia ficus indica* mucilage on copper removal from water by electrocoagulation-electroflotation technique. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 811, 26-36. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.12.081>
- Ahluwalia, S. S., & Goyal, D. (2005). Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution. *Engineering in life Sciences*, 5(2), 158-162. <https://doi.org/10.1002/elsc.200420066>
- Alemu, A., Lemma, B., Gabbiye, N., Tadele, M., & Teferi, M. (2018). Removal of chromium (VI) from aqueous solution using vesicular basalt: A potential lowcost wastewater treatment system. *Heliyon*, 4(7). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00682>
- Amerling, C. (2001). *Tecnología de la carne: antología*. Euned.
- Arfaoui, S., Frini-Srasra, N., & Srasra, E. (2008). Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. *Desalination*, 222(1-3), 474-481. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.03.014>
- Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 97(1-3), 219-243. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7)
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). General introduction. *Handbook of Clay Science*, 1-19. doi:10.1016/b978-0-08-098258-8.00001-8
- Berk, Z. (2018). Adsorption and ion Exchange. *Food Process Engineering and Technology*, 311-327. doi:10.1016/b978-0-12-812018-7.00012-9
- Bravo, N. P. (2004). Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos (Doctoral dissertation, Universidad de Belgrano. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.).

- Cheng, H., Zhou, Y., & Liu, Q. (2019). Kaolinite Nanomaterials: Preparation, properties and functional applications. *Nanomaterials from Clay Minerals*, 285-334. doi:10.1016/b978-0-12-814533-3.00006-5
- Daza, C. E., Guaqueta, S. M., & Gallego, R. M. (2011). Estudio morfológico y estructural de una arcilla colombiana pilarizada en presencia de ultrasonido y microondas. *Scientia et technical*, 3(49), 292-297. <http://dx.doi.org/10.22517/23447214.1547>
- De Freitas, E. D., de Almeida, H. J., de Almeida Neto, A. F., & Vieira, M. G. A. (2018). Continuous adsorption of silver and copper by Verde-lodo bentonite in a fixed bed flow-through column. *Journal of Cleaner Production*, 171, 613-621. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.036>
- Doble, M. & Kumar, A. (2005). Tannery Effluent. Biotreatment of industrial effluents. 133-143. <https://doi.org/10.1016/B978-075067838-4/50013-0>
- Dultz, S., An, J. H., & Riebe, B. (2012). Organic cation exchanged montmorillonite and vermiculite as adsorbents for Cr (VI): effect of layer charge on adsorption properties. *Applied Clay Science*, 67, 125-133. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.05.004>
- Gao, X., Dai, Y., Zhang, Y., & Fu, F. (2017). Effective adsorption of phenolic compound from aqueous solutions on activated semi coke. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 102, 142-150. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2016.11.023>
- Ghnimi, S. M., & Frini.Srasra, N. (2018). A comparison of single and mixed pillared clays for zinc and chromium cations removal. *Applied Clay Science*, 158, 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.019>
- Ghorbel-Abid, I., & Trabelsi-Ayadi, M. (2015). Competitive adsorption of heavy metal son local landfill clay. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(1), 25-31. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.02.030>
- Ghorbel-Abid, I., Galai, K., & Trabelsi-Ayadi, M. (2010). Retention of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solution by illitic clay as a low-cost adsorbent. *Desalination*, 256(1-3), 190-195. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.079>



- Ghorbel-Abid, I., Jrad, A., Nahdi, K., & Trabelsi-Ayadi, M. (2009). Sorption of chromium (III) from aqueous solution using bentonitic clay. *Desalination*, 246(1-3), 595-604. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.05.029>
- Gładysz-Płaska, A., Majdan, M., Pikus, S., & Sternik, D. (2012). Simultaneous adsorption of chromium (VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. *Chemical Engineering Journal*, 179, 140-150. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.071>
- Grafe, M., Singh, B., & Balasubramanian, M. (2007). Surface speciation of Cd (II) and Pb (II) on kaolinite by XAFS spectroscopy. *Journal of colloid and interface science*, 315 (1), 21-32. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.022>
- Guan, X., Dong, H., Ma, J., Lo, I. M., & Dou, X. (2011). Performance and mechanism of simultaneous removal of chromium and arsenate by Fe (II) from contaminated groundwater. *Separation and purification technology*, 80(1), 179-185. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.04.034>
- Gundersen, P., & Steinnes, E. (2003). Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd, and Al speciation in rivers. *Water Research*, 37(2), 307-318.
- Haro Figueroa, C. M. (2016). Tratamiento de efluentes industriales de tenerías para la remoción de Cr (III) (Bachelors Thesis, Quito: UCE).
- Huggett, J. M. (2019). Clay Minerals. 2da edición. London: Encyclopedia of Geology.
- Ji, M., Su, X., Zhao, Y., Qi, W., Wang, Y., Chen, G., & Zhang, Z. (2015). Effective adsorption of Cr (VI) on mesoporous Fe- functionalized Akadama clay: optimization, selectivity, and mechanism. *Applied Surface Science*, 334, 128-136. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.006>
- Jara Echeverría, H. D. (2018). Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de minerales arcillosos de la provincia de Chimborazo y propuesta de potenciales aplicaciones industriales (Bachelor's thesis, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo).
- Jiang, D., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zeng, G., Wan, J., & Hu, T. (2018). Difunctional chitosan stabilized Fe/Cu bimetallic nanoparticles for removal of hexavalent chromium wastewater. *Science of The Total Environment*, 644, 1181-1189. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.367>

- Kalhari, E. M., Yetilmeszooy, K., Uygur, N., Zarrabi, M., & Shmeis, R. M. A. (2013). Modeling of adsorption of toxic chromium on natural and surface modified lightweight expanded clay aggregate (LECA). *Applied Surface Science*, 287, 428-442. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.175>
- Kiser, J. R., & Manning, B. A. (2010). Reduction and immobilization of chromium (VI) by iron (II)-treated faujasite. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 167-174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.032>
- Kwak, S., Yoo, J. C., Moon, D. H., & Baek, K. (2018). Role of clay minerals on reduction of Cr (VI). *Geoderma*, 312, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.001>
- Lefebvre, O., & Moletta, R. (2006). Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review. *Water research*, 40(20), 3671-3682. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.027>
- Li, W., Tang, Y., Zeng, Y., Tong, Z., Liang, D., & Cui, W. (2012). Adsorption behavior of Cr (VI) ions on tannin-immobilized activated clay. *Chemical Engineering Journal*, 193, 88-95. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.084>
- López, P. (2011). Los costos ambientales y el desarrollo sustentable del sector curtiembre de la ciudad de Ambato provincia de Tungurahua. Ambato, Ecuador: Universidad Técnica de Ambato.
- Malferrari, D., Brigatti, M. F., Laurora, A., Pini, S., & Medici, L. (2007). Sorption kinetics and chemical forms of Cd (II) sorbed by thiol-functionalized 2:1 clay minerals. *Journal of hazardous materials*, 143(1-2), 73-81. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.069>
- Mbey, J. A., Thomas, F., Razafitianamaharavo, A., Caillet, C., & Villiérás, F. (2019). A comparative study of some kaolinites surface properties. *Applied Clay Science*, 172, 135-145. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.005>
- Pampín, R. M. (2007). Producción limpia en la industria de curtiembre. *Universidad Santiago de Compostela*.

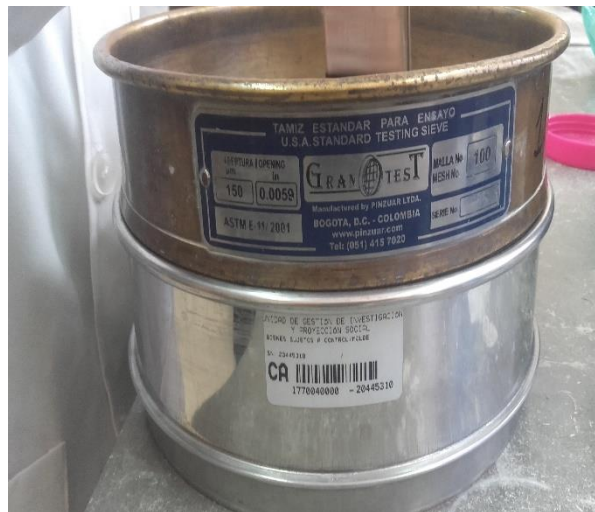
- Rao S. N. (2018). Adsorption. *Interface Science and Technology* ,21, 251-331. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801970-2.00005-7>
- Teodoro, F. S., Adarme, O. F. H., Gil, L. F., & Gurgel, L. V. A. (2017). Synthesis and application of a new carboxylated cellulose derivative. Part II: Removal of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from bicomponent spiked aqueous solution. *Journal of colloid and interface science*, 487, 266-280. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.10.043>
- Tien, C. (2019). Adsorbate uptake and equations describing adsorption processes. Introduction to adsorption, 87-118. doi:10.1016/b978-0-12-816446-4.00004-x
- Ugochukwu, U. C. (2019). Characteristics of clay minerals relevant to bioremediation of environmental contaminated systems. *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials*, 219-242. doi:10.1016/b978-0-12-814617-0.00006-2
- Ul Haque, S., Nasar, A., & Inamuddin. (2018). Montmorillonite clay nanocomposites for drug delivery. *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery*, 633-648. doi:10.1016/b978-0-12-813741-3.00028-5
- Uribe, R. A. (2015). Investigaciones de Materias Primas Minerales No Metálicas en el Ecuador. *Revista Politécnica*, 36(3), 34.
- Vega, F. A. Covelo, E. F., Andrade, M. L., & Marcet, P. (2004). Relationships between heavy metals content and soil properties in minesoils. *Analytica Chimica Acta*, 524(1-2), 141-150. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.06.073>
- Volzone, C., & Garrido, L. B. (2008). Use of modified hydroxy-aluminum bentonites for chromium (III) removal from solutions. *Journal of environmental management*, 88(4), 1640-1648. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.08.003>
- Zhang, G., Yang, X., Liu, Y., Jia, Y., Yu, G., & Ouyang, S. (2004). Copper (II) adsorption on Carectorite, and effect of static magnetic field on the adsorption. *Journal of colloid and interface science*, 278(2), 265-269. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.05.046>
- Zhang, J., Zhang, C., Wei, G., Li, Y., Liang, X., Chu, W., & Zhu, R. (2017). Reduction removal of hexavalent chromium by zinc-substituted magnetite coupled with aqueous Fe (II) at neutral

pH value. *Journal of colloid and interface science*, 500, 20-29.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.103>

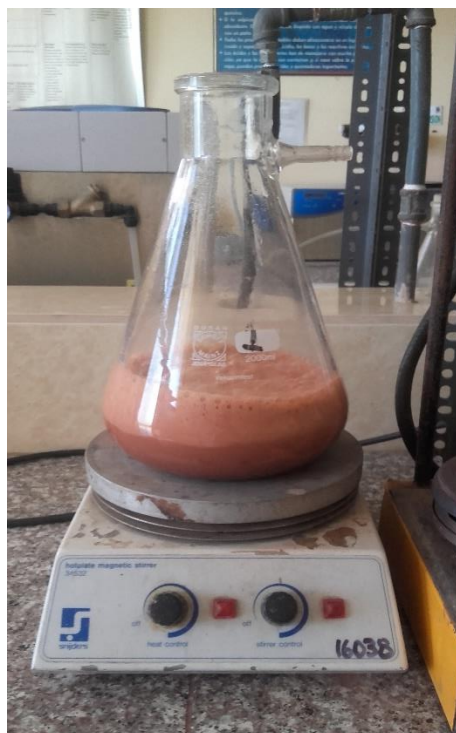
Zhao, Y., Qi, W., Chen, G., Ji, M., & Zhang, Z. (2015). Behavior of Cr (VI) removal from wastewater by adsorption onto HCl activated Akadama clay. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50, 190-197. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.12.016>

## ANEXOS

### ANEXO A: MUESTRA DE MINERAL ARCILLOSO



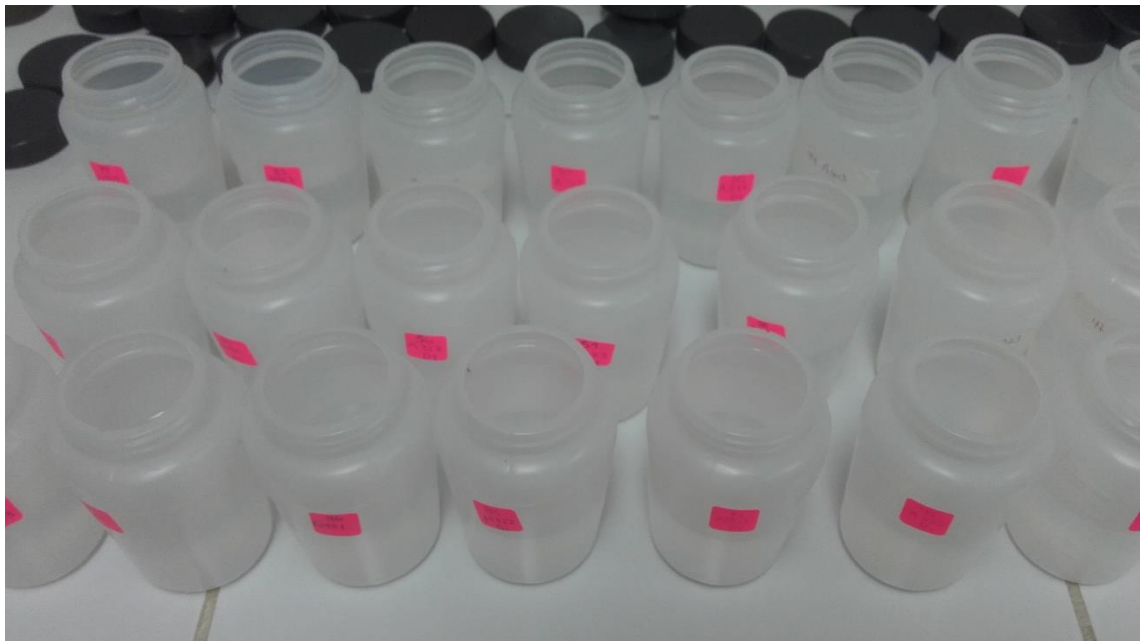
## ANEXO B: PURIFICACIÓN DE ARCILLA



## ANEXO C: TRATAMIENTO DE EFUENTE DE CURTIDO




## ANEXO D: LECTURAS DE CONCENTRACIÓN DE CROMO








# ANEXO E: RESULTADO DE ANÁLISIS FÍSICO QUÍMICO DEL AGUA DE CURTIDO

 <p><b>LABCESTTA</b> Tecnología &amp; Soluciones SGC</p>		<p align="center"><b>LABORATORIO DE ANÁLISIS AMBIENTAL E INSPECCIÓN</b></p> <p align="center">Panamericana Sur Km. 1 ½ Telefax: (03) 2998232 ESPOCH FACULTAD DE CIENCIAS RIOBAMBA - ECUADOR</p>		<p align="center">ACREDITADO</p> <p align="center">ENSAYOS No OAE LE 2C 06-008</p>	
<p><b>INFORME DE ENSAYO No:</b> ST:</p>			<p>0709 12 - 0359 ANÁLISIS DE AGUAS</p>		
<p><b>Nombre Peticionario:</b> Atm. Dirección:</p>			<p>CURTIDURIA SERRANO Washington Serrano Romero Parroquia Atahualpa / Sector San Vicente</p>		
<p><b>FECHA:</b> <b>FECHA Y HORA DE RECEPCIÓN EN LAB:</b> <b>FECHA DE MUESTREO:</b> <b>FECHA DE ANÁLISIS:</b> <b>TIPO DE MUESTRA:</b> <b>CÓDIGO LAB-CESTTA:</b> <b>CÓDIGO DE LA EMPRESA:</b> <b>PUNTO DE MUESTREO:</b> <b>ANÁLISIS SOLICITADO:</b> <b>PERSONA QUE TOMA LA MUESTRA:</b> <b>CONDICIONES AMBIENTALES DE ANÁLISIS:</b></p>			<p>28 de Junio del 2012 1 2012 / 06 / 20 - 11:30 2012 / 06 / 20 - 09:30 2012 / 06 / 12 - 2012 / 06 / 28 Descarga Proceso LAB-A 1097-12 A-2 Proceso Curtido Físico-Químico Ing. Rubén Choto T máx.: 25.0 °C. T mín.: 15.0 °C</p>		
<p align="center"><b>RESULTADOS ANALÍTICOS:</b></p>					
PARÁMETROS	MÉTODO /NORMA	UNIDAD	RESULTADO	VALOR LÍMITE PERMISIBLE	INCERTIDUMBRE (k=2)
Potencial de Hidrógeno	PEE/LABCESTTA/05 APHA 4500 H <sup>+</sup>	---	2,41	5-9	± 0,10
*Sólidos Sedimentables	PEE/LABCESTTA/56 APHA 2540 D	ml/L	300	20	-
Sulfatos	PEE/LABCESTTA/18 APHA 4500 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> E	mg/L	19130	400	± 14%
*Temperatura	PEE/LABCESTTA/04 APHA 2550 B	°C	29	<40	-
*Caudal	PEE/LABCESTTA/164	l/seg	2	1,5 veces el caudal promedio horario del sistema de alcantarillado	-
*Materia Flotante	PEE/LABCESTTA/165	-	Presencia	Ausencia	-
*Nitratos	PEE/LAB-CESTTA/16 APHA 4500- NO <sub>3</sub> - E	mg/L	< 2,3	-	-
*Color Real	PEE/LAB-CESTTA/61 APHA 2120 C	Unidades de Color	1262	-	-
*Carbonatos	PEE/LAB-CESTTA/43 Volumétrico	mg/L	< 10	0,1	-
*Cromo Hexavalente	PEE/LAB-CESTTA/32 APHA3111 B 3030 E	mg/L	0,055	0,5	-
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	PEE/LAB-CESTTA/46 APHA 5210 B	mg/L	4400	250	± 15%
Demanda Química de Oxígeno	PEE/LAB-CESTTA/09 APHA 5220 D	mg/L	7790	500	± 3%
Sólidos Suspendidos	PEE/LAB-CESTTA/13 APHA 2540 D	mg/L	1420	220	± 6%

 <p><b>LABCESTTA</b> Tecnología &amp; Soluciones SGC</p>		<p align="center"><b>LABORATORIO DE ANÁLISIS AMBIENTAL E INSPECCIÓN</b></p> <p align="center">Panamericana Sur Km. 1 ½ Telefax: (03) 2998232 ESPOCH FACULTAD DE CIENCIAS RIOBAMBA - ECUADOR</p>		<p align="center">ACREDITADO</p> <p align="center">ENSAYOS No OAE LE 2C 06-008</p>	
Totales					
Cromo Total	PEE/LAB-CESTTA/28 APHA 3030 B, 3111 B	mg/L	3564	-	± 6%
*Sulfuros	PEE/LAB-CESTTA/19 APHA 4500 S <sup>2-</sup>	mg/L	0,17	1,0	-
*Aceites y Grasas	PEE/LAB-CESTTA/42 APHA 5520 C	mg/L	8,6	100	-

**OBSERVACIONES:**

- Muestra transportada en refrigeración
- Límites de descarga al sistema de alcantarillado público. Tabla 11. ANEXO 1. TULAS
- Los ensayos marcados con (\*) no están incluidos en el alcance de acreditación del OAE

**RESPONSABLES DEL INFORME:**

  
**Dr. Mauricio Alvarez**  
 RESPONSABLE TÉCNICO

LABORATORIO DE ANÁLISIS AMBIENTAL  
 E INSPECCIÓN  
 LAB - CESTTA  
 ESPOCH

  
**Dra. Nancy Veloz M.**  
 JEFE DE LABORATORIO