



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Adsorción de cromo hexavalente en solución acuosa empleando un compuesto organoarcilla-alginato y su potencial aplicación en un efluente de curtiembre: caso de estudio municipio de Belén-Nariño

Mayra Ximena Muñoz Martínez

Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Manizales, septiembre de 2021

Adsorción de cromo hexavalente en solución acuosa empleando un compuesto organoarcilla-alginato y su potencial aplicación en un efluente de curtiembre: caso de estudio municipio de Belén-Nariño

Mayra Ximena Muñoz Martinez

Trabajo Final presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ingeniería – Ingeniería Ambiental

Directora:

Nancy Rocío Sanabria González, Dr Sc-Qca

Co-Directora:

Gloria Inés Giraldo Gómez, Dr Sc-Qca

Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Manizales, septiembre de 2021

Dedicatoria

Una profunda gratitud con la vida, por bendecirme y darme la oportunidad de realizar un sueño más.

A mi madre por ser la luz, mi motivación y la razón de vivir mi vida, a ella por regalarme unas alas tan grandes como su amor.

A mi padre mi ángel favorito quien me cuida siempre me da esperanzas y fuerzas para continuar.

A mis hermanos por su apoyo incondicional, sus consejos y por todo el esfuerzo que han invertido en mi constante crecimiento tanto en mi vida profesional como personal.

A mis pequeños y adorados sobrinos, que llegaron a la familia a alegrar nuestras vidas. Que este logro lo sientan como propio y sea de estímulo para que algún día cumplan sus más anheladas metas.

Agradecimientos

Parte de lo que soy se lo debo a mi Alma Máter, mi amada Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, por mostrarme lo diversos que podemos llegar a ser, por cultivar y sensibilizar mi lado humano frente a diferentes problemáticas del país, por ampliar mis conocimientos; pero sobre todo las cosas por mostrarme una perspectiva de ideales compartidos, puesto que en la Universidad pública no solo se lucha por cumplir el sueño de cada uno, si no por lograr los sueños de todos: “Luchar por una educación gratuita y de calidad”.

Este posgrado no se hubiese podido llevar a cabo sin el apoyo financiero de la Fundación CEIBA, que, mediante la modalidad de becas, permite a estudiantes continuar con estudios superiores, mi más profundo agradecimiento.

Mi respeto, admiración y gratitud a mis directoras, las profesoras Nancy Rocío Sanabria y Gloria Inés Giraldo, quienes durante todo este proceso estuvieron pendientes de mi trabajo, con su infinita paciencia, tiempo y dedicación que le colocan a su profesión como docentes. Al profesor Iván Fernando Macías que también estuvo presente en el desarrollo de mi trabajo investigativo, siempre presto a colaborarme; a él muchas gracias. Por último y no menos importante al profesor Alejandro Pérez, quien me colaboró en el proceso de la convocatoria de Becas CEIBA, mis más sinceros agradecimientos.

Finalmente, esta etapa académica de mi vida sin duda alguna fue más enriquecedora al haber compartido espacio de trabajo con mis compañero(a)s Karla, Daniela, Natalia, Luisa y Javier, quienes siempre estuvieron ahí si requería de su ayuda, a ellos gracias por toda su amabilidad y constante colaboración.

Resumen

Adsorción de cromo hexavalente en solución acuosa empleando un compuesto organoarcilla-alginato y su potencial aplicación en un efluente de curtiembre: caso de estudio municipio de Belén-Nariño

Los vertimientos de cromo hexavalente a las fuentes de agua generan problemas de contaminación en los ecosistemas acuáticos, debido a que esta especie se ha catalogado como mutagénica y carcinógena, es persistente en el medio y puede bioacumularse en los organismos vivos. Se han desarrollado diferentes tecnologías de tratamiento para la remoción de este metal pesado en el agua, cada una de ellas con ventajas y desventajas, y solo el análisis de las características químicas del metal, la carga en los vertimientos, las regulaciones ambientales y los costos de implementación de los procesos pueden determinar su aplicabilidad. La adsorción ha sido reconocida como un tratamiento adecuado para la remoción de metales en soluciones acuosas, debido a su alta eficiencia, simplicidad en las condiciones de operación y bajo costo. En los últimos años se ha incrementado el interés por adsorbentes naturales, con alta capacidad de adsorción, como los minerales arcillosos y sus derivados, los cuales son abundantes en la naturaleza, fácilmente modificables, biocompatibles con otros materiales como el alginato y altamente eficientes para la remoción de diversos compuestos orgánicos. En el presente trabajo final se evaluó el efecto de las variables que intervienen en el proceso de adsorción de cromo hexavalente en una columna de lecho empacado sobre compósitos de organoarcilla-alginato: concentración de fase activa en el adsorbente, pH, caudal de entrada, altura del lecho y concentración inicial de Cr (VI).

La organoarcilla se sintetizó a partir de una arcilla tipo bentonita que se modificó con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) y se encapsuló en una matriz de alginato. Los resultados indican que la eliminación de Cr(VI) dependen del pH, la cantidad de adsorbente en el lecho, la concentración inicial de Cr (VI) y el caudal. Los datos experimentales de las curvas de avance se ajustaron a los modelos de Log Thomas, Yan, dosis-respuesta modificado y Log Bohart-Adams, y se calcularon los parámetros característicos de cada modelo. Se encontró que los datos experimentales de las curvas de ruptura tienen una tendencia asimétrica y que los modelos que mejor describen su comportamiento son Log Thomas y Yan. A partir del ensayo de adsorción en una muestra de agua residual proveniente de una industria de curtiembres del municipio de Belén-Nariño, se evaluó la potencialidad de los compósitos para la remoción de cromo, obteniéndose remociones de Cr(III) y Cr(VI) superiores del 93.5 y 99.2%, respectivamente.

Palabras clave: adsorción, cromo, curtiembre, bentonita, alginato.

Abstract

Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution using an organoclay-alginate composite and its potential application in a tannery effluent: a case study in the municipality of Belén- Nariño

Discharges of hexavalent chromium to water sources cause pollution problems in aquatic ecosystems because this form of chromium has been classified as mutagenic and carcinogenic, it is persistent in the environment and it can bioaccumulate in living organisms. Different treatment techniques for the removal of this heavy metal from water have been developed, each with advantages and disadvantages; however, only the analysis of the chemical characteristics of this metal, the pollutant load of wastewater, environmental regulations and process implementation costs can determine their applicability. Due to its high efficiency, simplicity in operating conditions and low cost, adsorption has been recognized as the appropriate treatment for metal removal in aqueous solutions. Recently, interest in natural adsorbents with high adsorption capacity, such as clay minerals and their derivatives, has increased. These adsorbents are abundant in nature, easily modifiable, biocompatible with other materials such as alginate and highly efficient for the removal of various organic compounds. In this paper, the effect of the variables involved in the process of hexavalent chromium adsorption on a bed column packed on organoclay-alginate composites was evaluated: active phase concentration in the adsorbent, pH, input flow rate, bed height, and initial Cr (VI) concentration.

From a bentonite-type clay, modified with hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMABr), organoclay was synthesized, and then, it was encapsulated in an alginate matrix. The results show that the removal of Cr (VI) depends on the pH, the amount of adsorbent in the bed, the initial Cr (VI) concentration, and the flow rate. Experimental data for progress curve were adjusted to the Log Thomas, Yan, modified dose-response and Log Bohart-Adams models, and the characteristic parameters of each model were calculated. It was found that breakthrough curves experimental data show an asymmetric tendency, and that Log Thomas and Yan are the models that best describe their behavior. The potentiality of the composites for the removal of chromium was evaluated from the adsorption test in a sample of wastewater from a tannery industry in the municipality of Belén-Nariño, getting removals of Cr (III) and Cr (VI) higher than 93.5% and 99.2%, respectively.

Keywords: adsorption, chromium, tannery, bentonite, alginate.

Contenido	pág.
Introducción	XIII
Capítulo 1. Marco Teórico	
1.1 Proceso industrial de curtiembres	1
1.2 Toxicidad del cromo	2
1.3 Producción de cueros a nivel mundial y nacional	3
1.4 Casos de contaminación ocasionados por industrias curtidoras	5
1.4.1 Nivel mundial	5
1.4.2 Nivel nacional	5
1.4.3 Nivel regional	6
1.5 Tecnologías para la remoción de cromo	7
1.6 Adsorción como sistema de tratamiento para la remoción de metales pesados	8
1.6.1 Adsorción en continuo en una columna empacada	9
1.6.1.1 Modelo Thomas	10
1.6.1.2 Modelo Yan	11
1.6.1.3 Modelo de dosis-respuesta modificado	11
1.6.1.4 Modelo Bohart-Adams	11
1.6.1.5 Modelo Log Thomas	12
1.6.1.6 Modelo Log Bohart-Adams	12
1.6.2 Efecto de los parámetros en la adsorción	12
1.6.2.1 Tiempo de contacto	12
1.6.2.2 Masa del adsorbente	13
1.6.2.3 pH de la solución	13
1.6.2.4 Concentración inicial del sorbato en la solución	13
1.6.2.5 Altura del lecho	13
1.6.2.6 Velocidad de flujo	13
1.7 Arcillas para la remoción de cromo	15
1.8 Arcillas en Colombia	16
1.9 Arcillas modificadas	17
1.10 Alginato de sodio como matriz de arcilla tipo bentonita	18
1.11 Tendencias de investigación – Estado del arte	21
Referencias	22
Capítulo 2. Metodología	
2.1 Arcilla de partida	30
2.2 Adecuación del mineral de arcilla	30
2.3 Síntesis de la organoarcilla	31
2.4 Preparación del compósito organoarcilla-alginato	31

2.5 Técnicas de caracterización	31
2.5.1 Tamaño de los compósitos	32
2.5.2 Punto de carga cero	32
2.6 Cuantificación de cromo hexavalente	33
2.7 Evaluación de parámetros de adsorción	33
2.7.1 Adsorción tipo batch	33
2.7.2 Adsorción en una columna de lecho empacado	34
2.8 Parámetros experimentales y modelos de curvas de avance	35
2.9 Ensayo de adsorción en una muestra real de una curtiembre de Belén-Nariño	35
Referencias	36
Capítulo 3. Resultados y análisis de resultados	
3.1 Caracterización	37
3.1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)	38
3.1.2 Carbono orgánico total (COT)	38
3.1.3 Difracción de rayos X (DRX)	38
3.1.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	39
3.1.5 Diámetro de los compósitos organoarcilla-alginato	40
3.1.6 Punto de carga cero (PZC)	41
3.2 Curva de calibración para la cuantificación de Cr(VI)	42
3.3 Evaluación de parámetros de adsorción	42
3.3.1 Adsorción tipo batch	42
3.3.1.1 Evaluación del efecto de la cantidad de organoarcilla en la síntesis del compuesto	42
3.3.1.2 Evaluación del efecto de pH de la solución	44
3.3.2 Adsorción en columna de lecho empacado	45
3.3.2.1 Evaluación del efecto de la velocidad de flujo	45
3.3.2.2 Evaluación del efecto de la altura del lecho	47
3.3.2.3 Evaluación del efecto de la concentración inicial del adsorbato	48
3.4 Evaluación de los modelos de ajuste de las curvas de ruptura	49
3.4.1 Modelo Log Thomas	49
3.4.2 Modelo Yan	51
3.4.3 Modelo de dosis-respuesta modificado	53
3.4.4 Modelo Log Bohart-Adams	55
3.5 Ensayo de adsorción en una muestra real de una curtiembre de Belén-Nariño	57
3.5.1 Adsorción de cromo trivalente	59
3.5.2 Adsorción de cromo hexavalente	60
3.5.3 Ensayos de curva de ruptura para la adsorción de Cr(VI)	62
3.6 Comparación de la adsorción de Cr(VI) con otros adsorbentes reportados en la literatura	64
3.7 Conclusiones	66

3.8 Recomendaciones	67
Referencias	67
Anexo A : Metodología para el procesamiento de las curvas de ruptura	

Lista de figuras

	Pág.	
Figura 1.1.	Diagrama de flujo del proceso de curtido del cuero	1
Figura 1.2.	Panorama internacional de los principales países exportadores e importadores de la industria total del cuero para el año 2018	3
Figura 1.3.	Panorama Nacional de los principales Departamentos en producción de cuero	4
Figura 1.4.	Estructura laminar de una arcilla tipo montmorillonita	16
Figura 1.5.	Modificación de la arcilla natural a organoarcilla	17
Figura 1.6.	Estructura molecular del alginato de sodio	19
Figura 1.7.	Número de artículos, revisiones, libros y capítulos de libro publicados sobre arcilla-alginato	21
Figura 1.8.	Número de artículos, revisiones, libros y capítulos de libro publicados sobre adsorción de cromo hexavalente	22
Figura 2.1.	Montaje experimental para la evaluación de parámetros en la adsorción de Cr(VI) en una columna de lecho empacado	34
Figura 3.1.	Patrones de difracción de rayos X del alginato (Alg), arcilla sódica (ABent-Na), organobentonita (OB-HDTMA) y el compuesto organoarcilla-alginato OB-HDTMA(2%)/Alg	38
Figura 3.2.	Espectros FT-IR de alginato (Alg), organobentonita (OB-HDTMA) y el compuesto organoarcilla-alginato OB-HDTMA(2%)/Alg	39
Figura 3.3.	Compósitos de organoarcilla-alginato con diferentes proporciones de organoarcilla (%m/v)	40
Figura 3.4.	Distribución del diámetro de los compósitos organoarcilla-alginato	40
Figura 3.5.	Punto de carga cero de la superficie de: perlas de alginato, organoarcilla y compósitos de organoarcilla-alginato	41
Figura 3.6.	Curva de calibración de cromo hexavalente	42
Figura 3.7.	Evaluación de la concentración de organoarcilla en los compósitos para la adsorción de Cr(VI)	43
Figura 3.8.	Evaluación del pH en la adsorción de Cr(VI) empleando OB-HDTMA(2%)/Alg	44
Figura 3.9.	Curvas de avance para la remoción de Cr(VI) utilizando compósitos de organoarcilla-alginato a diferentes caudales	45
Figura 3.10.	Curvas de avance para la remoción de Cr(VI) utilizando compósitos de organoarcilla-alginato a diferentes profundidades de lecho	47
Figura 3.11.	Curvas de avance para la remoción de Cr(VI) utilizando compósitos organoarcilla-alginato a diferentes concentraciones iniciales de la solución de Cr(VI)	48
Figura 3.12.	Ajuste del modelo logarítmico de Thomas para describir el efecto de (a) caudal, (b) altura del lecho y (c) concentración inicial en la adsorción de Cr(VI) sobre los compósitos de organoarcilla-alginato	50
Figura 3.13.	Ajuste del modelo Yan para describir el efecto de (a) caudal, (b) altura del lecho y (c) concentración inicial en la adsorción de Cr(VI) sobre los compósitos de organoarcilla-alginato	52

Figura 3.14.	Ajuste del modelo de dosis-respuesta modificado para describir el efecto de (a) caudal, (b) altura del lecho y (c) concentración inicial en la adsorción de Cr(VI) sobre los compósitos de organoarcilla-alginato	53
Figura 3.15.	Ajuste del modelo logarítmico de Bohart-Adams para describir el efecto de (a) caudal, (b) altura del lecho y (c) concentración inicial en la adsorción de Cr(VI) sobre los compósitos de organoarcilla-alginato	56
Figura 3.16.	Muestreo puntual de agua residual de industria de curtiembre	57
Figura 3.17.	Muestra de agua residual de industria de curtiembre	58
Figura 3.18.	Montaje experimental para la adsorción de Cr(III)	59
Figura 3.19.	Montaje experimental para la adsorción de Cr(VI)	60
Figura 3.20.	Montaje experimental para la adsorción de Cr(III) y Cr(VI) en ARnD proveniente de industria de curtiembre.	61
Figura 3.21.	Compósitos de Bent-Na(2%)/Alg antes y después de la adsorción de Cr(III)	62
Figura 3.22.	Ciclos sucesivos de adsorción de Cr(VI)	63
Figura 3.23.	Compósitos de OB-HDTMA(2%)/Alg antes y después de la adsorción de Cr(VI)	64

Lista de tablas

	Pág.	
Tabla 1.1.	Resultados del análisis de cromo en puntos específicos de la quebrada Mocondino para el año 2017	7
Tabla 1.2.	Resultados del análisis de cromo en puntos específicos de la quebrada Mocondino para el año 2018	7
Tabla 1.3.	Tecnologías usadas para la remoción del cromo: ventajas y limitaciones	7
Tabla 1.4.	Comparación de la capacidad de adsorción de Cr(VI) en diferentes adsorbentes	14
Tabla 1.5.	Capacidad de adsorción de Cr(VI) de algunas organoarcillas	18
Tabla 1.6.	Compósitos acilla-alginato u organoarcilla-alginato para la remoción de contaminantes en solución acuosa	20
Tabla 2.1.	Técnicas y condiciones de caracterización de los materiales	32
Tabla 2.2.	Condiciones para los ensayos iniciales de adsorción de Cr(VI) modo batch	34
Tabla 2.3.	Diseño de enfoque único para los ensayos de adsorción de Cr(VI) en una columna de lecho empacado	35
Tabla 3.1.	Composición química de ABent y ABent-Na en porcentaje en masa (%)	37
Tabla 3.2.	Parámetros experimentales de cada curva de avance para la evaluación de la velocidad de flujo en la adsorción de Cr(VI)	46
Tabla 3.3.	Parámetros experimentales de cada curva de avance para la evaluación de la altura del lecho en la adsorción de Cr(VI)	48
Tabla 3.4.	Parámetros experimentales de cada curva de avance para la evaluación de la concentración inicial de la solución en la adsorción de Cr(VI)	49
Tabla 3.5.	Parámetros del modelo Log Thomas para la adsorción de Cr(VI) sobre compósitos de organoarcilla-alginato	50
Tabla 3.6.	Parámetros del modelo Yan para la adsorción de Cr(VI) sobre compósitos de organoarcilla-alginato	52
Tabla 3.7.	Parámetros del modelo de dosis-respuesta modificado para la adsorción de Cr(VI) sobre compósitos de organoarcilla-alginato	54
Tabla 3.8.	Parámetros del modelo Log Bohart-Adams para la adsorción de Cr(VI) sobre compósitos de organoarcilla-alginato	56
Tabla 3.9.	Tendencia de los parámetros de adsorción	57
Tabla 3.10.	Caracterización fisicoquímica de la muestra de ARnD del proceso de curtiembre y su comparación con la normativa colombiana	58
Tabla 3.11.	Remoción de cromo total, Cr(III), Cr(VI) en la muestra real empleando perlas de arcilla sódica al 2%	60
Tabla 3.12.	Remoción de cromo total, Cr(III), Cr(VI) en la muestra real	61
Tabla 3.13.	Remoción de cromo total, Cr(III), Cr(VI) en la muestra real empleando compósitos de OB-HDTMA(2%)/Alg – Primer ciclo	63
Tabla 3.14.	Comparación de la capacidad de adsorción de Cr(VI) en diferentes compósitos	64

Introducción

De acuerdo con el Informe Nacional de Calidad del Agua para Consumo Humano publicado en el año 2016 por el Instituto Nacional de Salud [1], 54 de los 64 municipios del Departamento de Nariño presentan niveles de riesgo alto, asociados a contaminación en sus fuentes hídricas y al inadecuado manejo y disposición de las aguas servidas de los municipios [2]. Además, los tratamientos insuficientes de las aguas residuales provenientes de las diferentes actividades socioeconómicas de los municipios de Nariño ocasionan deterioro en los cuerpos de agua receptores. Lo anterior, conlleva a la aparición de intoxicaciones y enfermedades relacionadas con el consumo de agua, lo cual constituye un riesgo sanitario inminente en la población Nariñense [2].

Entre las principales actividades económicas del departamento de Nariño se destaca el sector agrícola y las industrias artesanales [3]. Las actividades agrarias involucran el uso de herbicidas y pesticidas para el control de microorganismos en los diferentes cultivos, los cuales generan cargas contaminantes por escorrentías a los cuerpos de agua [3]. Las sustancias químicas empleadas en los procesos de curtiembres, contienen metales pesados como el cromo en sus formas trivalente (Cr(III)) y hexavalente (Cr(VI)) [4, 5], los cuales al ser vertidos a los cuerpos de agua generan graves afectaciones al medio ambiente y a la salud de las personas [6]. Este es el caso del municipio de Belén, ubicado en el nororiente del departamento de Nariño, donde el 80% de la actividad económica está centrada en el procesamiento de cueros, con curtiembres localizadas en el perímetro urbano. La alta demanda de agua y los procesos no tecnificados generan vertimientos líquidos y residuos sólidos peligrosos, que contaminan las fuentes hídricas que abastecen al municipio de Belén [7].

Considerando que las especies de Cr(VI) son más tóxicas que las de Cr(III) y que bajo ciertas condiciones el Cr(III) puede ser oxidado a Cr(VI), las investigaciones sobre tratamiento de aguas se han centrado en la remoción de Cr(VI). La problemática de la contaminación por cromo hexavalente en medio acuoso se puede abordar mediante el proceso de adsorción, el cual es un método sencillo, económico y de fácil operación e implementación [8]. Entre los diferentes materiales adsorbentes de bajo costo para la remoción de metales pesados como el cromo, se destaca el empleo de las arcillas naturales y modificadas [9]. La arcilla bentonita tiene la capacidad de remover mediante intercambio catiónico especies de Cr(III), en tanto que las especies aniónicas de Cr(VI) se remueven vía interacción electrostática con organoarcilla. La organoarcilla incorporada en una matriz biopolimérica de alginato de sodio permite la formación de un compósito [10], el cual puede adsorber oxianiones de cromo hexavalente en solución acuosa [11], con la ventaja adicional de no requerir filtración para separar el material adsorbente.

Este trabajo final de maestría contempla la síntesis de una organoarcilla (arcilla modificada con un surfactante catiónico) y su incorporación en una matriz polimérica para la obtención del compósito organoarcilla-alginato. El compósito será el material adsorbente utilizado para estudiar la remoción de Cr(VI) en medio acuoso. De esta manera se planteó como objetivo general: Estudiar la remoción de cromo hexavalente en solución acuosa empleando como adsorbente compósitos de organoarcilla/alginato y

evaluar su potencial aplicación en un efluente de una curtiembre del municipio Belén-Nariño. Como objetivos específicos se plantearon: i) realizar la síntesis y caracterización fisicoquímica del compósito organoarcilla-alginato, ii) analizar el efecto de las variables del proceso de adsorción de Cr(VI) en solución acuosa (pH, concentración de cromo (VI), masa del compósito, altura del lecho, caudal de entrada y tiempo de retención), empleando una columna empacada con compósitos organoarcilla/alginato, y iii) evaluar la remoción de cromo hexavalente en una muestra real de una curtiembre del municipio de Belén-Nariño, empleando una columna empacada con el compósito a las mejores condiciones experimentales obtenidas.

Este trabajo final de maestría se estructuró en 3 capítulos. En el [capítulo 1](#) se presenta el marco teórico y estado del arte relacionado con la problemática de contaminación del agua asociada al cromo hexavalente proveniente de industrias curtidoras, las tecnologías para su remoción haciendo énfasis en el proceso de adsorción, y el empleo de compósitos organoarcillas-alginato como materiales adsorbentes. El [capítulo 2](#) corresponde a la metodología para la síntesis de la organoarcilla con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) y la preparación de los compósitos organoarcilla-alginato, las técnicas básicas de caracterización empleadas, el procedimiento para la realización de los ensayos de adsorción tipo batch y en columna. Por último, se menciona el procedimiento para la evaluación de la potencialidad del material adsorbente en una muestra real de agua proveniente de una curtiembre del municipio de Belén que contiene cromo hexavalente. En el [capítulo 3](#) se muestran los resultados de la caracterización del material adsorbente, el análisis del efecto de las variables del proceso de adsorción, el ajuste de las curvas de ruptura los modelos no lineales, y los resultados del proceso de adsorción de cromo en una muestra de agua proveniente de una curtiembre real.

Referencias

1. MINSALUD - Ministerio de Salud y Protección Social. (2016). Informe nacional de la calidad del agua para consumo humano INCA Bogotá D.C. p. 56.
2. Gobernación de Nariño. (2013). Informe de vigilancia de la calidad de agua. San Juan de Pasto. p. 123.
3. Gobernación de Nariño. (2019). Plan Departamental de extensión agropecuaria del Departamento de Nariño. San Juan de Pasto. p. 222.
4. CORPONARIÑO - Corporación Autónoma Regional de Nariño. (2011). Plan de ordenamiento quebrada Mocondino Molinos. San Juan de Pasto. p. 20.
5. Agrawal, P.; Bajpai, A. K. (2011). Biosorption of chromium(VI) ions from aqueous solutions by iron oxide-impregnated alginate nanocomposites: batch and column studies. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 93(7): p. 1277-1297.
6. Téllez, J.; Carvajal, M.; Gaitán, A. M. (2004). Aspectos toxicológicos relacionados con la utilización del cromo en el proceso productivo de curtiembres. *Facultad de Medicina*, 52(1): p. 50-60.
7. CORPONARIÑO - Corporación Autónoma Regional de Nariño. (2008). Diagnóstico biofísico y socioeconómico del municipio de Belén. Belén - Nariño. p. 88.

8. Ali, I.; Asim, M.; Khan, T. A. (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 113: p. 170-183.
9. Agarwal, A.; Upadhyay, U.; Sreedhar, I.; Singh, S. A.; Patel, C. M. (2020). A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 38: p. 101-602.
10. Belhouchat, N.; Zaghouane-Boudiaf, H.; Viseras, C. (2017). Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads. *Applied Clay Science*, 135: p. 9-15.
11. Castro-Castro, J. D.; Macías-Quiroga, I. F.; Giraldo-Gómez, G. I.; Sanabria-González, N. R. (2020). Adsorption of Cr(VI) in aqueous solution using a surfactant-modified bentonite. *The Scientific World Journal*, 2000: p. ID 3628163.

Capítulo 1. Marco Teórico

En este capítulo se presenta una revisión bibliográfica sobre la problemática de contaminación del agua asociada a la industria de las curtiembres, las cuales procesan pieles de animales para convertirlas en cuero. En el proceso de curtición se utilizan sales de cromo (III) y (VI), las cuales disminuyen el tiempo de procesamiento de las pieles y mejoran su calidad y resistencia. Se resalta la importancia del proceso de adsorción como método para la remoción de cromo, así como la encapsulación de las arcillas modificadas en alginato de sodio para formar compósitos que posteriormente son usados como adsorbentes. Finalmente, se presenta una revisión bibliográfica sobre las tendencias de investigación para la remoción de Cr(VI) mediante compósitos de organoarcilla-alginato.

1.1 Proceso industrial de curtiembres

La industria de curtiembres se caracteriza por procesar pieles de animales o cueros, especialmente de ganado vacuno y caprino. Las pieles son utilizadas principalmente para calzado, al igual que en prendas a base de este material y en la industria de la marroquinería y tapicería [1]. El proceso convencional a nivel mundial consta de tres fases (Figura 1.1), inicia con el remojo de las pieles (fase de limpieza), donde se elimina el pelo (pelambre); continua con la etapa de curtido, y finaliza con la fase de post-curtido, acabado, secado y acondicionamiento [2]. Este tipo de industria se caracteriza por generar grandes cantidades de aguas residuales con alto contenido de sólidos, materia orgánica, grasas y otros contaminantes como el cromo [3].

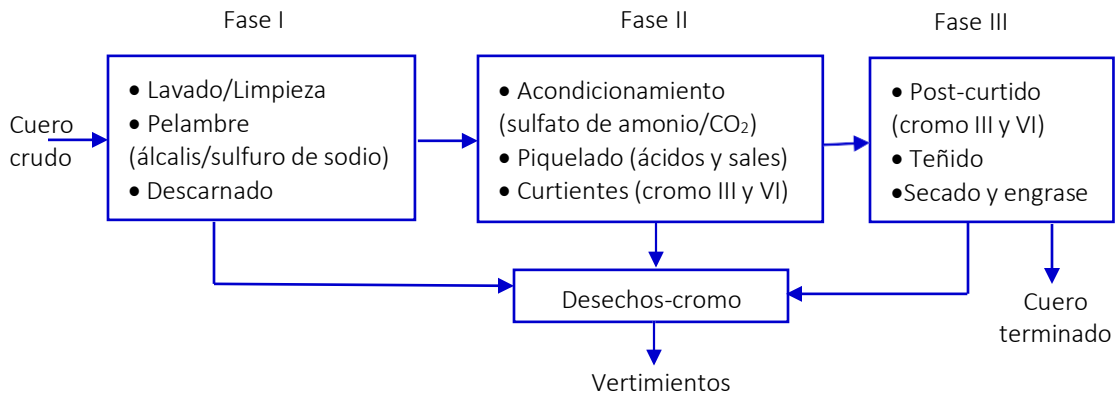


Figura 1.1. Diagrama de flujo del proceso de curtido del cuero. Fuente: elaboración propia.

El objetivo de la primera fase es retirar la sangre e impurezas adheridas a la piel, mediante el uso de agentes tensoactivos, soda cáustica, bicarbonato de sodio y otros álcalis. En esta fase se remueve el pelo, dejando en remojo la piel en una solución alcalina de sulfuro de sodio, cal y agua [1]. Esta fase se caracteriza por utilizar excesivas cantidades de agua [2] y se ha estimado que por cada tonelada de piel se requieren entre 12 y 37 m³ de agua, y en países en vía de desarrollo se utilizan hasta 100 m³ de agua [4].

En la fase de curtido se destaca el uso de sustancias químicas que hacen la piel resistente a la degradación física. La alcalinidad se elimina con el proceso de piquelado, utilizando ácidos sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, acético y sales como cloruro de sodio; las cuales generan en la piel un pH entre 2.0 y 3.5, condición necesaria para el curtido [1]. Los curtientes pueden ser vegetales como los taninos o minerales a base de cromo. El curtido con taninos aporta polifenoles, agentes astringentes que llevan a cabo el proceso entre una y dos semanas; en tanto que empleando sustancias químicas que contengan Cr(III) o Cr(VI), la duración del proceso es de aproximadamente 8 h, y se obtiene un cuero con mayor calidad y resistencia [5].

Alrededor del 90% de las industrias del cuero utilizan sulfato de cromo como principal agente curtidor. Hashem et al. (2018) encontraron que el contenido de cromo en las aguas residuales de estas industrias oscila entre 2656 y 5420 mg/L [6]. En países subdesarrollados, las curtiembres mantienen aún procesos rudimentarios que utilizan cromo en sus estados de oxidación comunes (trivalente y hexavalente), para acelerar el proceso de curtido y mejorar la calidad de sus productos. Finalmente, en la fase de acabados, la piel se convierte en cuero repitiendo el proceso con curtientes, seguido por el engrase que aporta mayor elasticidad, textura y brillo, y finalizando con el secado [4]. Los desechos de las curtiembres se han constituido en la principal fuente antropogénica de cromo en el ambiente [7].

1.2 Toxicidad del cromo

El cromo (Cr) hace parte de los metales pesados, tiene número atómico 24, peso molecular de 51.996 g/mol y se puede encontrar en formas y estados diferentes [8]. Los estados de oxidación más comunes del cromo son +2, +3 y +6, sin embargo, la forma +2 es inestable y se oxida fácilmente con el aire y pasa a ser +3. El Cr(III) y Cr(VI) son las formas más estables y las que comúnmente se encuentran en los óxidos y sales básicas de cromo [9].

Los compuestos de cromo son utilizados en diversas actividades asociadas a procesos industriales como galvanoplastia, metalurgia, curtido de cuero, pigmentos y textiles, entre otros [10]. A nivel mundial, Sudáfrica es el país con mayores yacimientos de cromo, con alrededor del 83% de la producción mundial. La industria de productos químicos elabora una amplia gama de compuestos derivados del cromo, siendo el sulfato de cromo uno de los de mayor producción (32% del consumo total de productos químicos a base de cromo), debido a su empleo en la industria de curtido de pieles [11].

El Cr(III) se caracteriza por ser una especie estable y juega un papel importante en la nutrición del ser humano, ya que es un elemento indispensable en el metabolismo de la glucosa, grasas y proteínas [9]. Sin embargo, los efectos positivos de este elemento deben considerarse con precaución, ya que dosis elevadas o exposiciones prolongadas a esta especie pueden causar alergias en la piel y cáncer en las personas [12]. Por otra parte, bajo ciertas condiciones del ambiente, el Cr(III) puede ser oxidado por algunas bacterias u óxidos de manganeso a Cr(VI) [7],

y esta especie presenta efectos nocivos en la salud humana y en el ecosistema. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer – IARC - por sus siglas en inglés, International Agency for Research on Cancer, clasificó el cromo hexavalente y sus compuestos en el grupo I de sustancias cancerígenas comprobadas para el ser humano [1]. Adicionalmente, el Cr(VI) es mutagénico y teratogénico para los organismos vivos y su toxicidad es 100 veces mayor que la del cromo trivalente [10].

Se ha encontrado que la exposición ocupacional a especies de Cr(VI) conduce a una variedad de problemas clínicos. En el caso de inhalación y retención de materiales que contienen esta especie, puede causar cáncer, perforación del tabique nasal, asma, bronquitis, neumonitis, inflamación de la laringe y el hígado, e incremento de la incidencia del carcinoma broncogénico; y en contacto con la piel puede inducir a alergias, dermatitis, necrosis y corrosión dérmica [1]. En los sistemas acuáticos el Cr(VI) representa una amenaza para el ecosistema, debido a su elevada toxicidad y capacidad de adsorción en partículas en suspensión y sedimentos. Se ha comprobado que el Cr(VI) se acumula en muchas especies acuáticas, especialmente en peces que se alimentan de sedimentos [13]. El cromo normalmente se acumula en las branquias, bronquios e intestinos [9].

1.3 Producción de cueros a nivel mundial y nacional

A nivel internacional, China es el mayor procesador y exportador de cueros, con una participación en el mercado mundial del 34% para el año 2018 [14], seguido del continente Europeo (Italia y Francia) con un 12% de exportaciones [15]. En la Figura 1.2 se muestra el panorama internacional de los mayores exportadores e importadores de la industria total del cuero, donde se destacan Estados Unidos y Alemania como los mayores importadores, con una participación del 18 y 7%, respectivamente.

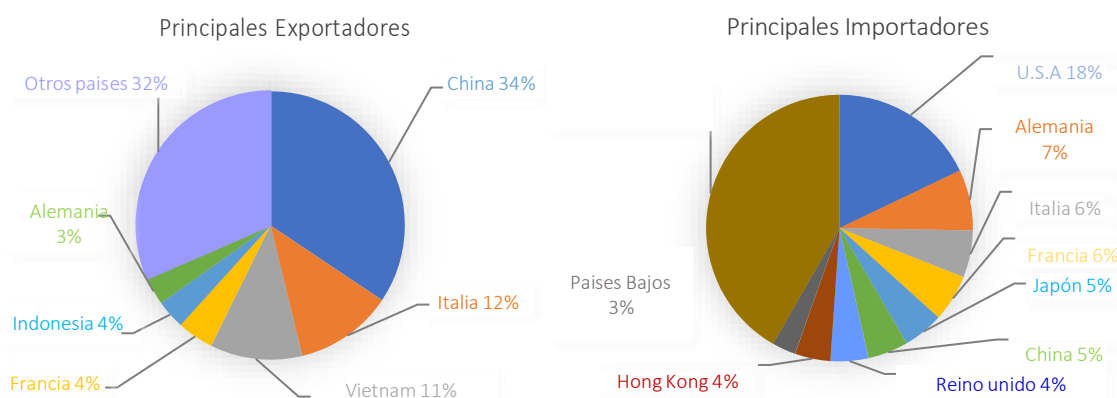


Figura 1.2. Panorama internacional de los principales países exportadores e importadores de la industria total del cuero para el año 2018. Adaptado de LederPiel (2018) [14].

En el continente europeo los procesos de curtiembre se han tecnificado, esto con el fin de reducir el impacto ambiental negativo y dar cumplimiento a sus respectivas normativas y a

recomendaciones de organismos internacionales. Por ejemplo, la Organización Mundial de Salud (OMS) ha establecido que la concentración de cromo total en el agua de consumo humano debe ser menor a 50 µg/L [16]. Países como Italia han implementado normativas legales que garantizan altos estándares de calidad en la prevención de la contaminación, integrando buenas prácticas manufactureras, sustitución de sustancias contaminantes, especialmente las de Cr(VI), integración de procesos y tratamiento de las aguas residuales [15].

En el contexto nacional, Colombia ocupa el decimotercer lugar en la manufactura de cueros, con una participación del 1.1% de la producción mundial, y a nivel de Latinoamérica y el Caribe ocupa el cuarto puesto [17]. Esta actividad industrial se centra en el departamento de Cundinamarca, con un 81% de la producción nacional (Figura 1.3), seguido del departamento de Nariño [17]. La mayoría de las microindustrias de Cundinamarca se encuentran ubicadas en el barrio San Benito de Bogotá, localidad de Tunjuelito, cerca al río que lleva el mismo nombre de la localidad, el cual se ha visto enormemente afectado por las descargas contaminantes que son vertidas en su lecho.

Si bien las autoridades ambientales han formulado normativas como la Resolución 631 del 2015, donde se establece el límite máximo permisible de cromo total en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público en 1.5 mg/L en este tipo de industrias [18], aún no se ha logrado mitigar esta problemática. A nivel mundial, Colombia es uno de los países con mayor riesgo de contaminación por cromo, asociado a las industrias de procesamiento del cuero [19].

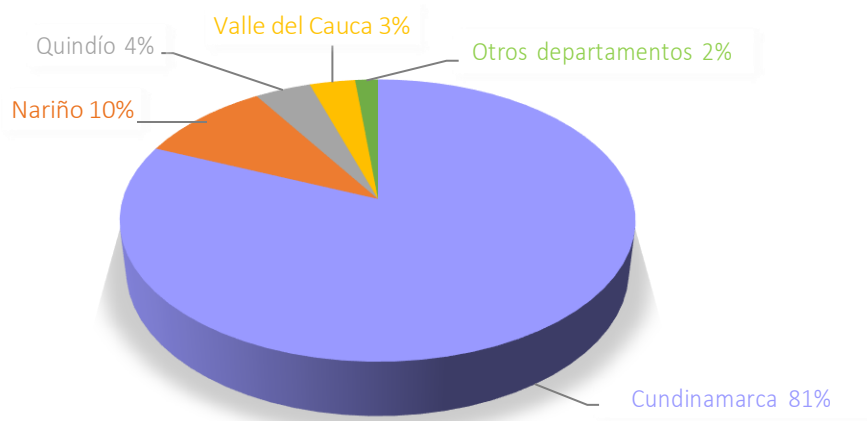


Figura 1.3. Panorama Nacional de los principales Departamentos en producción de cuero.

Adaptado de Martínez Buitrago et al. (2017) [15].

Como se mencionó anteriormente, el departamento de Nariño ocupa el segundo lugar en la producción nacional de cueros, con un 10% del mercado [15], concentrando el 95% de su producción en el municipio de Belén, con un procesamiento de 5950 unidades de pieles/año [20]. Belén se diferencia de los demás municipios de Nariño que se dedican a actividades

agropecuarias, en que su actividad económica principal y fuente de ingresos es la curtición de pieles. Esta actividad se realiza en pequeñas industrias situadas en el perímetro urbano del municipio y se caracteriza por el empleo de procesos artesanales con bajo nivel de tecnificación e infraestructura inapropiada, puesto que son empresas básicamente familiares, cuyo conocimiento empírico se ha transmitido de generación en generación, dificultando cambios o mejoras tecnológicas en el proceso.

1.4 Casos de contaminación ocasionados por industrias curtidoras

1.4.1 Nivel mundial

En el mundo, las curtiembres son una de las industrias más contaminantes, debido al deterioro de las aguas donde son vertidos sus efluentes [15]. Según Greenpeace, se requieren alrededor de 500 kg de productos químicos para producir una tonelada de cuero. Adicionalmente, solo se aprovecha el 20% del peso de la piel cruda y el restante 80% se descarta como residuo en la fase de limpieza, generando grandes volúmenes de residuos sólidos y líquidos que van directamente a los ríos [21].

Una gran parte de la industria de cueros opera en países con ingresos bajos, donde sus procesos son poco tecnificados y no hacen tratamientos a los residuos generados después de curtir las pieles [19]. Como referencia de esta problemática se tiene la región de Hazaribagh, la cual concentra entre el 90 y 95% de las curtiembres de Bangladesh-Asia [22]. Hazaribagh fue catalogada como una de las zonas más contaminadas del mundo. Se estima que cada día generan 21600 m³ de residuos líquidos peligrosos que contienen cromo, amonio, azufre, sales y ácidos. Por otra parte, la mayoría de personas que trabajan en estas curtiembres han presentado afecciones en su piel, enfermedades respiratorias y cáncer [23].

La falta de legislación ambiental en Bangladesh ha permitido que los efluentes de las curtidoras se dirijan al río Buriganga, considerado el tercer río más contaminado en el mundo y declarado ecológicamente muerto [24]. Una de las razones de la falta de regulación ambiental frente a esta problemática, radica en que la mayoría de curtiembres en Hazaribagh operan en una zona libre de aplicación de la ley, y no están sujetos a la supervisión por parte del gobierno [23].

1.4.2 Nivel nacional

En el contexto nacional, Bogotá concentra la mayoría de las industrias de procesamiento de cueros, y un ejemplo del daño ecológico de este tipo de industrias es el deterioro del río Tunjuelito, fuente hídrica en la que son vertidos los efluentes de las curtiembres. El distrito ha desarrollado guías ambientales y controles a este sector económico, con el fin de generar estrategias de producción amigables con el ambiente. Los efectos adversos ocasionados al río Tunjuelito por parte de las curtiembres se han visto reflejados en la calidad del agua del río Bogotá, fuente en la cual desemboca el río Tunjuelito, tanto así que es considerado uno de los

ríos más contaminados del planeta [25]. Para contextualizar la problemática de las curtiembres en Bogotá, se dispone de la siguiente información: en la obtención de una tonelada de cuero crudo se generan en promedio 696 kg de residuos, de los cuales el 21% contienen cromo, 7% son sales empleadas para la conservación de la piel y el restante 72% corresponde a residuos del descarte, piel no usada, recorte y otros [4].

Por otro lado, la problemática ambiental no solo compromete a los ríos cercanos a industrias curtidoras, pues de acuerdo con el Estudio Nacional del Agua (ENA) en Colombia, diferentes fuentes hídricas han presentado un aumento en la concentración de metales en sus corrientes. En el año 2014 se registraron concentraciones de metales pesados (mercurio, cromo, cadmio y plomo) en cuerpos de agua para consumo humano y doméstico, que excedieron los límites establecidos en la legislación [26]. Para el año 2018, el panorama empeoró y las concentraciones fueron mayores a las que se habían registrado en 2014. Por ejemplo, el río Bogotá registró una concentración de cromo de 86.80 mg/kg, valor siete veces mayor al que el ENA había reportado en el 2014 para esta fuente (12.25 mg/kg) [27]. En conclusión, los efluentes monitoreados han presentado un deterioro continuo y un aumento en la concentración de los metales mercurio, cromo, cadmio y plomo; así como la presencia de otros metales como el cobre, hierro y níquel.

1.4.3 Nivel regional

El departamento de Nariño como segundo productor de cueros en Colombia, y específicamente el municipio de Belén donde se concentra esta actividad, se caracteriza por manejar procesos rudimentarios en la curtición de pieles. Como consecuencia, se han presentado graves problemas ambientales, principalmente la contaminación de las fuentes hídricas de las microcuencas Mocondino y Carrizal. Estas quebradas suministran agua a la población rural y urbana de Belén, por ello la Corporación Autónoma Regional de Nariño (CORPONARIÑO) ha venido realizando un seguimiento continuo a la calidad de estos cuerpos de agua.

Para el año 2011 se evaluó la calidad de la fuente hídrica Mocondino, cuyos datos fueron reportados en el plan de ordenamiento para esta quebrada. En el documento se describen los procesos utilizados en las curtiembres y cómo la falta de control a sus vertimientos ha afectado el ecosistema [28]. Desde entonces, uno de los objetivos de la Corporación Autónoma Regional de Nariño ha sido el seguimiento y monitoreo de estas corrientes hídricas, para identificar y ejecutar acciones de control y mitigación de la contaminación, en aras de mantener o recuperar las condiciones naturales que tenían. Para los años 2017 y 2018 se realizaron seguimientos fisicoquímicos, microbiológicos e hidrobiológicos a esta fuente.

Dentro de los parámetros analizados se destaca la presencia de cromo total en cada tramo de la quebrada monitoreada, como se puede observar en las Tablas 1.1 y 1.2. Para el año 2017 los niveles de cromo estaban por debajo del límite máximo establecido en la normativa colombiana para vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales. Sin embargo, para el año 2018 estos

resultados indican un aumento considerable con respecto al año anterior, con concentraciones de cromo total por encima del límite máximo que es de 1.5 mg/L.

Tabla 1.1. Resultados del análisis de cromo en puntos específicos de la quebrada Mocondino para el año 2017. Fuente: datos tomados del reporte de resultados solicitados a CORPONARIÑO [29].

Punto de muestreo	Unidad	Cromo total
Después del vertimiento de curtiembres	mg/L	< 0.1
Antes de la quebrada Carrizal	mg/L	< 0.1

Tabla 1.2. Resultados del análisis de cromo en puntos específicos de la quebrada Mocondino para el año 2018. Fuente: datos tomados del reporte de resultados solicitados a CORPONARIÑO [29].

Punto de muestreo	Unidad	Cromo total
Antes de la quebrada Carrizal	mg/L	0.1
Después del vertimiento de curtiembres	mg/L	7.90
Colector industrial	mg/L	15.5

1.5 Tecnologías para la remoción de cromo

La problemática ambiental de las curtiembres está centrada en la contaminación generada en sus procesos productivos. Una de las sustancias detectadas en los efluentes de las curtiembres en Colombia es el cromo, y considerando su efecto negativo en la salud humana y en los ecosistemas, es necesario abordar estrategias para su remoción. Diversas tecnologías para la remoción de metales pesados, incluido el cromo, han sido objeto de investigación, y dependiendo de la concentración del metal, el caudal a tratar y la complejidad de la matriz acuosa, entre otras variables; los tratamientos utilizados son los siguientes: fotocatalisis, intercambio iónico, membranas de filtración, adsorción y electrocoagulación. Cada tecnología tiene sus ventajas y limitaciones, tal como se aprecia en la [Tabla 1.3](#).

Tabla 1.3. Tecnologías usadas para la remoción del cromo: ventajas y limitaciones.

Tecnología	Ventajas	Limitaciones	Referencia
Fotocatalisis	La activación del fotocatalizador utiliza fuentes de luz confiables y continuas. Existen numerosos fotocatalizadores que son conocidos para la degradación de contaminantes metálicos como el Cr(VI) en aguas residuales.	La principal barrera es la utilización de un reactor fotocatalítico, el cual aparte de ser costoso presenta dificultades adicionales de escalamiento para el flujo e iluminación del catalizador.	[9, 30]
Intercambio iónico	Presenta mejor selectividad, menor producción de lodos y da	Presenta elevados costos al tratar caudales industriales con baja	[9, 31]

Tecnología	Ventajas	Limitaciones	Referencia
	cumplimiento a estrictas especificaciones de descarga.	concentración de metales. Las resinas y la regeneración de estas tienen un precio alto.	
Membranas de filtración	Alta eficiencia, de fácil operación y ahorro de espacio.	Genera contaminación secundaria, debido a la formación de lodos. Alto costo de las membranas y se requiere bajo flujo de permeado.	[9, 32]
Adsorción	Se han utilizado diferentes tipos de adsorbentes, obteniendo altas eficiencias en la remoción de metales pesados. Es una técnica sencilla y de fácil implementación.	Necesita procesos adicionales (filtración) para la recuperación y/o eliminación de los adsorbentes, cuando no se trabaja en lechl fijo. Funciona mejor en bajas concentraciones de metales pesados en aguas residuales.	[9, 33]
Electrocoagulación	Esta técnica es fácil de operar, no requiere gran espacio para su instalación y no genera olores.	El uso de energía eléctrica puede ser costoso y adicional a ello es necesario reponer los electrodos de sacrificio. Formación de lodos.	[9]

De las anteriores alternativas para la remoción de metales pesados, incluido el cromo en sus diferentes estados de oxidación, la adsorción es considerada un método eficiente, de bajo costo dependiendo del adsorbente a utilizar, de fácil operación, con cinéticas rápidas y con mínima contaminación secundaria [34].

1.6 Adsorción como sistema de tratamiento para la remoción de metales pesados

La adsorción se ha convertido en una técnica alternativa para el tratamiento de aguas residuales que contienen metales pesados, debido a su flexibilidad en cuanto a manejo, operación y costos. Esta tecnología corresponde a un proceso de separación, donde uno o varios componentes presentes en fase líquida (adsorbato) se transfieren hacia la superficie de un sólido (adsorbente), el cual puede estar suspendido o empaquetado [35]. La capacidad de adsorción está relacionada con el área superficial específica y la carga superficial del adsorbente, el pH de la solución donde se encuentra el adsorbato y el tipo de especies presentes en el medio (aniónicas o catiónicas) [36].

Diversos adsorbentes han sido estudiados para la eliminación de metales pesados en medio acuoso, siendo los más empleados el carbón activado [37], nitruro de carbono [38], resinas [39] y biomasa [40]. Actualmente, las investigaciones sobre remoción del cromo en aguas residuales se han enfocado en la adsorción sobre carbón activado, arcillas, zeolitas, sílice y biopolímeros [41], destacándose los minerales arcillosos como materiales con alta capacidad de adsorción. Las arcillas tipo esméctica, con o sin modificación, han mostrado alta eficiencia en la remoción de metales, con la ventaja adicional de ser de origen natural, abundantes y de bajo costo. Las arcillas

son en promedio veinte veces más económicas que el carbón activado [42].

1.6.1 Adsorción en continuo en una columna de lecho empacado

Los estudios de adsorción en una columna de lecho empacado, a diferencia de los experimentos en lotes que funcionan en condiciones de equilibrio, trabajan en condiciones continuas, debido a que permanentemente ingresa a la columna una disolución de alimentación, donde se establece un proceso de transferencia de masa entre una fase móvil que contiene el adsorbato y la fase sólida del lecho adsorbente [43]. Los procesos industriales de adsorción generalmente trabajan con columnas de lecho empacado, siendo esta una de las configuraciones más eficientes para procesos continuos [44].

La adsorción en una columna de lecho empacado se puede analizar mediante curvas de ruptura que relacionan la concentración de salida del adsorbato (C_t) en un momento determinado (t) con la concentración inicial de este (C_o). El tiempo de ruptura, t_b (min), ocurre cuando la concentración del adsorbato llega a 0.1 de la concentración inicial, y la capacidad máxima de soluto adsorbido por gramo de adsorbente (mg/g), son dos de los parámetros que se pueden analizar en este tipo de curvas y permiten determinar en qué momento el adsorbente se satura. Para ello se calcula primero la cantidad total adsorbida en la columna, q_{total} (mg), integrando el área bajo la curva de la concentración adsorbida C_{ad} (mg/L) frente al tiempo, a partir de las siguientes ecuaciones [45].

$$C_{ad} = C_o - C_t \quad \text{Ec. 1.1}$$

donde Q es el flujo volumétrico (mL/min) utilizado, C_{ad} es la diferencia de las concentraciones de adsorbato a la entrada C_o y a la salida de la columna C_t en un tiempo determinado t (min), el t_{total} (min) es el tiempo total de la adsorción en continuo, y el valor de 1000 corresponde a un factor de conversión de unidades.

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt \quad \text{Ec. 1.2}$$

De esta manera, la capacidad máxima de adsorción, q_e (mg/g), se obtiene con la siguiente ecuación, donde m representa la masa de adsorbente (g) utilizado en la columna:

$$q_e = \frac{q_{total}}{m} \quad \text{Ec. 1.3}$$

La cantidad de adsorbato que permanece en la columna, W_{total} (mg), se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$W_{total} = \frac{C_o * Q * t_{total}}{1000} \quad \text{Ec. 1.4}$$

Otra variable es el tiempo de agotamiento, t_a (min), correspondiente al tiempo en que el lecho se satura completamente, es decir cuando la concentración de salida en relación con la concentración inicial se encuentra entre 0.9 y 0.95. Este tiempo permite calcular el volumen del efluente tratado, V_{ef} (mL), mediante la siguiente ecuación:

$$V_{ef} = Q * t_a \quad \text{Ec. 1.5}$$

Calculados los anteriores parámetros se puede determinar la concentración del adsorbato que permanece en solución cuando se alcanza el equilibrio, C_e (mg/L):

$$C_e = \frac{W_{total} - q_{total}}{V_{ef}} \quad \text{Ec. 1.6}$$

Finalmente, se calcula con la siguiente ecuación la cantidad total de adsorbato removido en la columna, R (%):

$$R (\%) = \frac{q_{total}}{W_{total}} \times 100 \quad \text{Ec. 1.7}$$

Los datos experimentales de las curvas de rupturas se pueden ajustar a diferentes modelos matemáticos que describen el comportamiento en una columna de adsorción. A continuación, se describen algunos de los modelos utilizados en este trabajo.

1.6.1.1 Modelo Thomas

Este modelo ha sido ampliamente utilizado para definir el rendimiento de una columna de lecho empacado, ya que considera la cinética de la tasa de segundo orden y los supuestos de la isoterma de Langmuir [46]. La ecuación ignora la resistencia a la transferencia de masa intrapartícula y la resistencia externa, esto significa que la tasa de adsorción está controlada por la reacción superficial entre el adsorbato y el adsorbente [47]. La ecuación del modelo de Thomas está dada por la expresión:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{k_T * q_T * m}{Q} - k_T * C_o * t \right]} \quad \text{Ec. 1.8}$$

donde, q_T es la capacidad máxima de adsorción del adsorbato por gramo de adsorbente (mg/g), k_T es la constante de Thomas (mL/min mg), m es la cantidad de adsorbente en la columna (g), Q es el caudal del efluente en (mL/min), C_o es la concentración de entrada en (mg/L) y C_t es la concentración de salida (mg/L) en un determinado momento t (min).

1.6.1.2 Modelo Yan

Uno de los modelos comúnmente utilizados para explorar las curvas de ruptura de adsorción en una columna es el modelo Yan [48]. Este modelo al igual que el de Thomas se utilizan para describir procesos en los que la difusión externa y la difusión intra-partícula no son etapas limitantes de la adsorción, adicional a esto, también considera la transferencia de masa en la superficie sólida como el paso limitante [49]. Este modelo se desarrolló para describir de manera más adecuada los perfiles de concentración en curvas de ruptura que tienden a ser asimétricas debido a factores como: altas velocidades de flujo o una rápida adsorción del contaminante [50]. Su expresión matemática es la siguiente:

$$\frac{C_t}{C_o} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q^2 * t}{k_y * q_y * m} \right)^{\left(\frac{K_Y * C_o}{Q} \right)}} \quad \text{Ec. 1.9}$$

El termino Q está en (mL/min), m (g), C_o en (mg/mL), t (min), q_y (mg/g) y K_Y (mL/min mg), cada uno representa el caudal del afluente, la masa del adsorbente, la concentración inicial de la solución, duración del flujo, la capacidad máxima de adsorción y la constante de velocidad cinética del modelo respectivamente.

1.6.1.3 Modelo de dosis-respuesta modificado

Este modelo fue desarrollado en un principio para estudios farmacológicos y recientemente utilizado para describir la adsorción en metales. Se encontró que las predicciones del modelo son buenas para la parte inicial de las curvas de ruptura, y su forma final es similar a los modelos de Thomas y Yoon-Nelson [47]. La ecuación del modelo esta dada por la siguiente expresión:

$$\frac{C_t}{C_o} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C * Q * t}{q_d^m} \right)^a} \quad \text{Ec. 1.10}$$

donde, q_d es la constante de adsorción del modelo (mg/g), a es un parámetro adimensional, y m es la cantidad de adsorbente en la columna en (g).

1.6.1.4 Modelo Bohart-Adams

Adams y Bohart utilizan la teoría de la reacción superficial para explicar la parte inicial de la curva de ruptura, relacionando C_t/C_o con los valores de t en una columna de lecho empacado [51].

$$\frac{C_t}{C_o} = \exp \left(k_{BA} * C_o * t - k_{BA} * N_o * \frac{z}{u_o} \right) \quad \text{Ec. 1.11}$$

donde, k_{BA} es la constante de Bohart-Adams en (L/mg min), N_o es la capacidad de adsorción en

la columna (mg/L), z es la altura del lecho (cm) y u_o es la velocidad lineal (cm/min) definida como la relación entre el caudal de entrada (cm³/min) y el área de la sección transversal del lecho en (cm²).

Modelos tradicionales como el de Thomas, Yoon-Nelson, Bohart-Adams describen curvas de ruptura con una tendencia simétrica, sin embargo, existen datos que presentan un patrón asimétrico, y este tipo de modelos no se ajustan correctamente. Para abordar este problema, los modelos de Thomas y Bohart-Adams han sido modificados logarítmicamente para mejorar su ajuste. Los modelos transformados contienen los mismos parámetros que los modelos originales y son capaces de asumir tendencias que aumentan monotónicamente [52]. Los modelos modificados se muestran a continuación y las unidades de los parámetros son iguales a los modelos iniciales.

1.6.1.5 Modelo Log Thomas

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(k_T \ln\left(\frac{q_T * m}{\rho}\right) - k_T \ln(C_o * t)\right)} \quad \text{Ec. 1.12}$$

1.6.1.6 Modelo Log Bohart-Adams

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(k_{AB} \ln\left(\frac{n_o * z}{u_o}\right) - k_{AB} \ln(C_o * t)\right)} \quad \text{Ec. 1.13}$$

1.6.2 Efecto de los parámetros en la adsorción

Las principales variables que afectan la capacidad de adsorción de un adsorbato sobre un adsorbente son: tiempo de contacto, masa del adsorbente, pH de la solución, concentración inicial del adsorbato y velocidad de agitación, entre otros. Adicional a estos parámetros, en una columna de adsorción empacada se deben considerar otros parámetros como la altura del lecho y el caudal del afluente.

1.6.2.1 Tiempo de contacto

Es el tiempo que el adsorbente/adsorbato están en contacto y cuando este se estabiliza el sistema alcanza el equilibrio, a mayor tiempo de contacto habrá una mejor difusión e interacción con los sitios activos del adsorbente [53]. Un buen adsorbente debe proporcionar una capacidad alta de adsorción en el menor tiempo posible.

1.6.2.2 Masa del adsorbente

La cantidad del adsorbente permite establecer la dosificación efectiva para la remoción de la sustancia problema y usualmente al incrementar la masa del adsorbente, se aumenta la disponibilidad de sitios activos [54]. Sin embargo, cuando la dosificación del adsorbente en forma de polvo es elevada, puede producirse aglomeración de partículas, lo cual disminuye los sitios activos y la capacidad de adsorción [55].

1.6.2.3 pH de la solución

El valor del pH de la solución influye fuertemente en el proceso de adsorción. Generalmente, las características químicas superficiales de los adsorbentes se ven alteradas por este parámetro, además del estado iónico del adsorbato. Por otro lado, la regulación del pH en la solución controla que no ocurra hidrólisis, reacciones redox, formación de complejos o precipitación [9]. Muchos metales pesados están en forma de cationes, por lo que cuanto más aniónico es un adsorbente, más iones metálicos podrán adsorberse electrostáticamente en su superficie [55].

1.6.2.4 Concentración inicial del adsorbato en la solución

Normalmente, la remoción de iones metálicos en solución mediante adsorción es inversamente proporcional a la concentración inicial del contaminante [9, 55]. A concentraciones bajas, los sitios activos presentes en el adsorbente se llenan lentamente, y a medida que aumenta la concentración inicial del adsorbato, faltarán sitios activos para la adsorción [55]. Nigam et al. (2019) estudiaron la remoción de iones Cr(VI) en aguas residuales de curtiembres con un bio-adsorbente, encontrando que la eficiencia de eliminación de Cr(VI) se incrementa y mantiene constante después de la dilución de las muestras iniciales [54].

1.6.2.5 Altura del lecho

La altura del lecho tiene un gran efecto en el rendimiento de una columna de adsorción, a mayor altura se dispondrá de más sitios activos para la adsorción del contaminante [56].

1.6.2.6 Velocidad de flujo

El caudal es una característica importante que afecta el rendimiento de un adsorbente en modo continuo. A medida que el caudal del afluente se eleva, puede presentar una menor eficiencia en la remoción de especies. Esto se atribuye a la disminución del tiempo de contacto entre adsorbente/adsorbato [46].

Una variedad de adsorbentes naturales, sintéticos y compósitos han sido empleados para la eliminación de contaminantes en aguas residuales. En la [Tabla 1.4](#) se listan algunos adsorbentes y las condiciones establecidas para la remoción de Cr(VI), así como la capacidad de adsorción obtenida.

[Tabla 1.4](#). Comparación de la capacidad de adsorción de Cr(VI) en diferentes adsorbentes.

Adsorbente	Condiciones experimentales	Capacidad de adsorción (mg/g)	Referencia
Resina KIP210	pH = 3.0, Cr(VI) = 100 mg/L, T = 308.2 K	76.42	[39]
Resina modificada (EDE-301)	pH = 4.58, Cr(VI) = 100 mg/L, T = 298 K	298	[57]
Resina a base de lignina (LBR)	pH = 3.0, T = 298 K, tiempo de contacto = 12 h	3.95	[58]
Nitruro de carbono	pH = 5.7, T = 298 K	48.31	[38]
Compósito de grafeno/alginato	pH = 4.0	72.5	[59]
Nanofibra queratina/PET	pH=3.0, Cr(VI) = 100 mg/L, dosis de adsorbente = 0.5 g/L,	75.86	[60]
Carbón activado/DDAB	Cr(VI) = 10 mg/L, T = 303.15 K, tiempo contacto = 3-40 min	3.46	[61]
Residuos de Té	pH = 3.9, dosis adsorbente = 6 g/L, T = 303K, tiempo contacto = 240 min	90.90	[54]
Compósito quitosano/nanopartículas de sílice	pH = 2.5, Cr(VI) = 150 mg/L, T = 298 K, tiempo contacto = 40-120 min	233.1	[62]
Compósito alginato de calcio/ageratina	pH = 2.0, concentración adsorbente = 1 g/L, T = 303 K, tiempo contacto = 60 min	28.01	[63]
Compósito alginato/tetraetilenpentamina	pH=2.0, masa adsorbente = 0.2 g T = 298 K, tiempo contacto = 180 min	77	[64]
Bentonita	pH = 3.0, dosis adsorbente = 0.25-5 g/L	59.52	[65]
Compósito montmorillonita/polímero	pH = 2.0, T = 298 K, masa adsorbente = 0.025 a 0.3 g,	119.34	[66]
Bentonita/HDTMABr	pH = 3.4, T = 298 K	10.04	[67]

Adsorbente	Condiciones experimentales	Capacidad de adsorción (mg/g)	Referencia
Arcilla activada	masa adsorbente = 0.44 g, pH = 2.0, T = 318 K	1.42	[68]

1.7 Arcillas para la remoción de cromo

Las arcillas son compuestos de minerales de grano fino, que se encuentran disponibles y en abundancia en la naturaleza, tienen un tamaño menor a $2 \mu\text{m}$ y se caracterizan por su capacidad de hinchamiento y plasticidad [53]. Se clasifican de acuerdo con su estructura laminar y composición química, dividiéndose en cuatro grupos principales: esmécita con subclases (montmorillonita y saponita), caolinita, illita y vermiculita. Se diferencian principalmente por su área superficial específica, carga neta y espaciado basal [69]. Por sus propiedades fisicoquímicas y aplicaciones en química verde, las arcillas son materiales promisorios para la remoción de metales pesados en aguas residuales, con la ventaja de presentar baja o nula toxicidad.

Estructuralmente los minerales arcillosos tienen arreglos con ángulos fijos y bordes definidos, formando tetraedros si la capa está constituida por unidades de un átomo de silicio rodeado por cuatro átomos de oxígeno (SiO_4), dispuestos repetidamente en redes hexagonales (capa tetraédrica de sílice); y octaedros si la capa está conformada por unidades de óxidos de aluminio (AlO_6). La estructura de cada lámina puede presentar tres tipos de arreglos, de allí las diferencias en las propiedades físicas y químicas que existen entre las arcillas [69]:

- Biforme (TO): 1 capa tetraédrica + 1 capa octaédrica (1:1)
- Triforme (TOT): 1 capa tetraédrica + 1 capa octaédrica + 1 capa tetraédrica (2:1)
- Tetraforme: 1 capa tetraédrica + 2 capa octaédricas + 1 capa tetraédrica (2:2 o 2:1:1)

Dentro del grupo de las esmécicas se encuentra la montmorillonita, una arcilla tipo 2:1, principal componente mineral de la arcilla bentonita. En la Figura 1.4 se observa la estructura laminar de una arcilla de este tipo, donde las capas TOT están unidas por fuerzas electrostáticas y de enlace de hidrógeno, así como fuerzas débiles de Van der Waals [70].

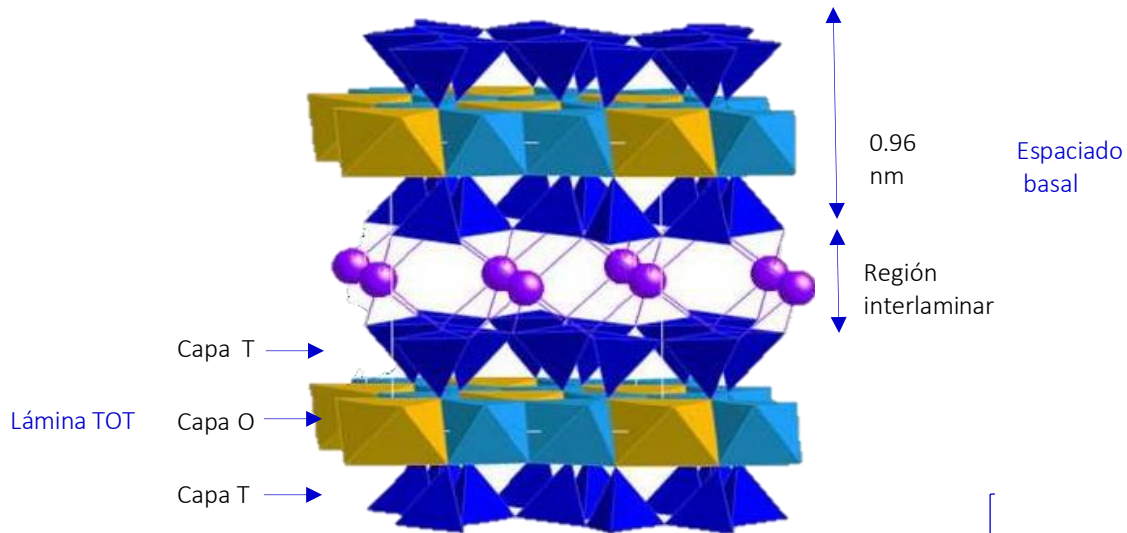


Figura 1.4. Estructura laminar de una arcilla tipo montmorillonita.
Adaptada de Tzu et al. (2013) [71].

El espacio interlaminar de esta arcilla generalmente contiene cationes de Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} o Na^{+} como iones compensatorios para el equilibrio de cargas. Cuando la arcilla está seca, estos cationes residen en las cavidades hexagonales de las láminas de sílice. Sin embargo, cuando se trata con agua, los cationes se reubican y se vuelven intercambiables por una variedad de cationes metálicos y no metálicos, adquiriendo la propiedad de adsorbente [69].

1.8 Arcillas en Colombia

La bentonita tiene origen en la alteración química de un material vítreo de origen ígneo emitido por los volcanes. El nombre de bentonita se debe al geólogo norteamericano Wilbur C. Knight, quien nombró a estos materiales por primera vez por su lugar de procedencia en Fort Benton, Estados Unidos [72].

En Colombia, se encuentran depósitos de arcilla esmectita que corresponden a unidades de rocas volcánicas o sedimentarias de aporte volcánico del paleógeno o neógeno. El Servicio Geológico Colombiano - Ingeominas inició un estudio sistemático mineralógico de las zonas de explotación de arcillas esmectitas, específicamente en los valles interandinos de los ríos Cauca y Magdalena, en los departamentos del Valle del Cauca y Tolima. Para el Valle del Cauca se identificaron dos sectores potenciales en donde se encuentran minerales arcillosos ricos en esmecticas, mientras que para el departamento del Tolima fueron identificadas nueve zonas con presencia de estos minerales [73]. En Colombia, actualmente sólo se reportan dos zonas de explotación de esmecticas, una en el departamento del Valle del Cauca operada por Bentocol S.A.S. y la segunda operada por Minercol Ltda y GeaMinerales S.A.S. en el departamento del Tolima.

La bentonita del norte del Tolima es un material que ha mostrado buenos resultados en la remoción de cromo trivalente en muestras de agua sintética y en aguas residuales de la industria galvánica. La bentonita modificada con un surfactante catiónico (organobentonita) también ha exhibido elevada capacidad para adsorber oxianiones de cromo hexavalente y colorantes aniónicos empleados en la industria de alimentos [67, 72]. Sin embargo, debido al tamaño de partícula de las arcillas (< 2 μm) han surgido inconvenientes para la recuperación del material al final del proceso de adsorción. Por lo tanto, se ha evaluado la encapsulación de las arcillas u organoarcillas en una matriz polimérica de bajo costo, que preserve la capacidad de adsorción de la arcilla, pero que no requiera la etapa de filtración [74]. Uno de estos materiales poliméricos es el alginato de sodio, el cual se ha empleado con éxito en el desarrollo de nanocompuestos arcilla/alginato [75].

1.9 Arcillas modificadas

La modificación de las arcillas con sustancias orgánicas, generalmente sales de amonio cuaternario, han permitido mejorar las propiedades de adsorción y ampliar su aplicación [76]. La naturaleza de los minerales arcillosos tipo montmorillonita es hidrofílica, resultando ineficaz como adsorbente de compuestos orgánicos y compuestos de tipo aniónico. Al introducir cationes orgánicos en el espacio interlaminar de la arcilla, esta cambia su naturaleza de hidrofílica a hidrofóbica [77]. La incorporación de estos cationes de mayor tamaño en el espacio interlaminar de la arcilla aumenta el espaciado basal y proporciona un entorno favorable para la retención de contaminantes aniónicos, tal como se observa en la Figura 1.5.

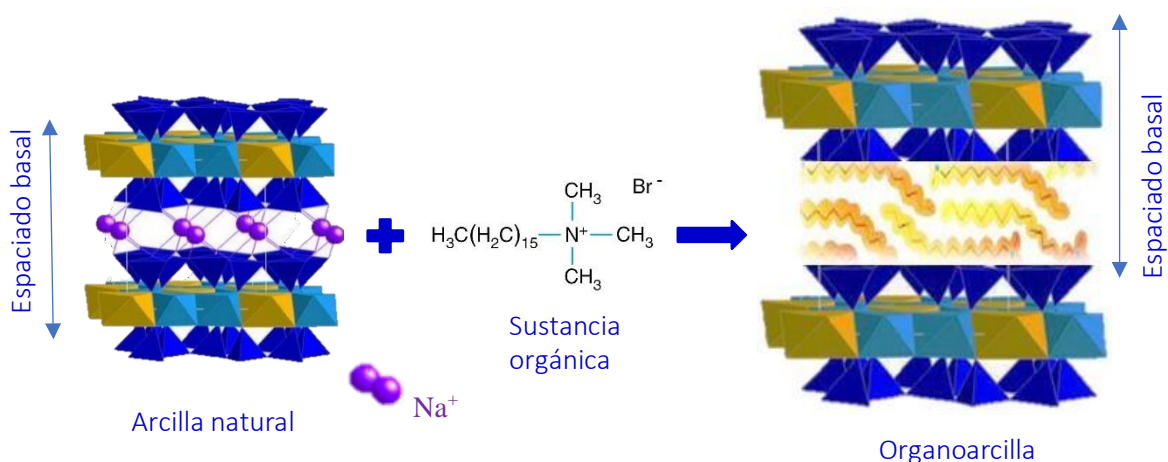


Figura 1.5. Modificación de la arcilla natural a organoarcilla.

Adaptada de Anirudhan et al. (2015) [78].

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se expresa como los miliequivalentes (meq) de cationes intercambiables por 100 g de arcilla, y esta propiedad es la que permite la modificación del mineral [79]. Cada tipo de arcilla tiene un rango característico de CIC, debido a sus diferencias estructurales y composiciones químicas, como referencia el de la arcilla esmectita está entre 70-

120 meq/100 g de arcilla [9]. Se ha sugerido que la cantidad de la sustancia orgánica a emplear en la síntesis de la organoarcilla debe estar en 1 y 4 veces la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla, pero la relación más favorable entre costo y beneficio no debe ser mayor a 1.5 veces la CIC [80]. En la [Tabla 1.5](#) se listan algunas arcillas que han sido modificadas con surfactantes catiónicos para la remoción de Cr(VI).

[Tabla 1.5.](#) Capacidad de adsorción de Cr(VI) de algunas organoarcillas.

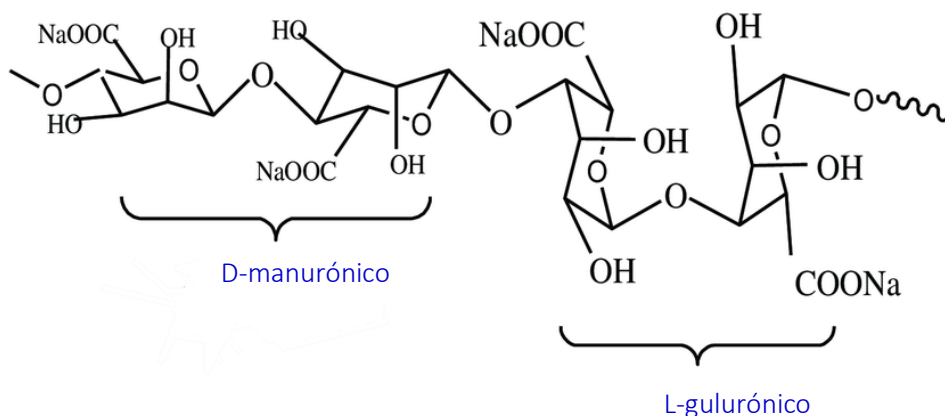
Organoarcilla	Surfactante utilizado	Capacidad de adsorción (mg/g)	Referencia
Montmorillonita/HDTMABr	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	6.67	[81]
Montmorillonita/HDTMABr	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	14	[82]
Montmorillonita/CTMAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio	11.97	[83]
Bentonita/HDTMABr	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	10.04	[67]
Bentonita/CTMAB-HTCC	Bromuro de cetiltrimetilamonio - N-2- Hidroxipropiltrimetilcloruro de amonio	2.70	[84]
Bentonita/CTMAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio	1.96	[85]
Caolinita/HDTMA	cloruro de hexadeciltrimetilamonio	27.8	[86]
Rectorita/ODTA	Bromuro de octadeciltrimetilamonio	3.57	[87]

1.10 Alginato de sodio como matriz de arcilla tipo bentonita

Los compósitos consisten en la unión de dos o más componentes con propiedades distintas que se combinan para formar un solo material que puede ser aplicado para una función específica [88]. En los últimos años la comunidad académica ha investigado diferentes recursos biológicos renovables como matrices de quitosano [89], alginato [75] y celulosa [90], que combinadas con otros materiales sirven de bio-adsorbentes en aguas contaminadas. Estos compuestos poliméricos se caracterizan por ser abundantes, de bajo costo y de naturaleza ecológica [70]. Considerando que la bentonita es un material adsorbente eficiente, pero que por su tamaño de

partícula ($< 2 \mu\text{m}$) requiere de un proceso de filtración después de la adsorción, se ha encapsulado la arcilla en una matriz polimérica. El compósito resultante arcilla-biopolímero se separa fácilmente (sedimentación) de la solución acuosa después de la adsorción, y el proceso puede implementarse en un lecho empacado.

El alginato de sodio es un polisacárido natural producido por algas pardas, constituido por monosacáridos β (1-4) D-manurónico y α (1-4) L-gulurónico, de peso molecular 216.12 g/mol y formula molecular $(\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6)_n$ [91]. En la [Figura 1.6](#) se presenta la estructura del alginato de sodio. Este biopolímero ha sido ampliamente usado en industrias de alimentos, bebidas, química y farmacéutica, dadas sus características de gelificante, adsorbente, hemostático, biocompatible y no tóxico [92]. Adicionalmente, es uno de los biopolímeros de bajo costo más empleados para encapsular arcilla tipo bentonita [71], añadiendo grupos funcionales hidroxilo (OH) y carboxilo (COOH), lo cuales son sitios activos para la adsorción de iones metálicos [93].



[Figura 1.6](#). Estructura molecular del alginato de sodio. Adaptada de [Salisu et al. \(2015\) \[94\]](#).

La biocompatibilidad del alginato ha permitido combinar sus propiedades junto con otras de los materiales encapsulados, mostrando funcionalidad mejorada, además de facilitar la separación y regeneración del bio-adsorbente. El proceso fundamental para la formación del hidrogel es la interacción entre el alginato de sodio y cationes divalentes de calcio o polímeros catiónicos. Es decir, al agregar un catión divalente a la solución de alginato de sodio, el alginato de sodio experimenta una reacción de reticulación, donde el ion Na^+ se intercambia con los cationes divalentes del ácido gulurónico (G) para formar un gel insoluble en agua [59]. En la [Tabla 1.6](#) se muestran algunos compósitos basados en arcilla-alginato u organoarcilla-alginato para la eliminación de contaminantes en solución acuosa.

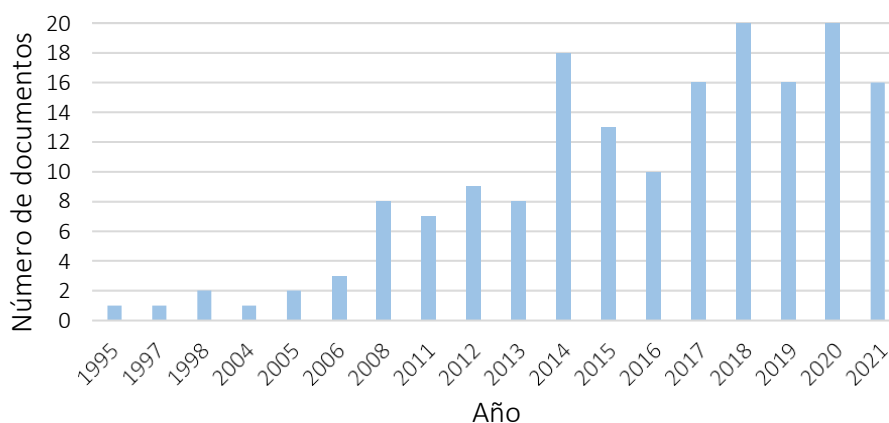
Tabla 1.6. Compósitos arcilla-alginato u organoarcilla-alginato para la remoción de contaminantes en solución acuosa.

Compósito	Adsorbato	Capacidad de adsorción (mg/g)	pH	Temperatura (K)	Referencia
Bentonita-alginato	Azul de metileno	756.97	-	303	[95]
Bentonita-alginato de sodio	Rojo Congo	95.55	-	293	[96]
Bentonita-alginato de sodio	Rodamina 6G	429.5	6	293	[97]
Bentonita-alginato de sodio	Violeta de metilo	601.93	-	343	[98]
Organobentonita-alginato de sodio	Azul de metileno	414	-	296	[75]
Organobentonita-alginato de sodio	Naranja de metilo	116	-	296	[75]
Montmorillonita-alginato de calcio	Rojo 46(BR46)	35	-	-	[99]
Bentonita-alginato de sodio	Ácido orgánico total	3.6	7	296	[100]
Hectorita-alginato de sodio	Cu(II)	160.28	2	318	[101]
Montmorillonita-alginato de calcio	Cs	100.25	6.7	303	[102]
Montmorillonita-alginato de sodio	Pb(II)	244.6	6	-	[103]
Montmorillonita-alginato de sodio-polianilina	Cr(VI)	29.89	-	-	[104]

1.11 Tendencias en investigación – Estado del arte

Mediante una revisión bibliográfica en la base de datos de Scopus desde el año 1995, se encontró que el primer artículo que emplea la combinación de arcilla y alginato fue para la encapsulación de células de *Pseudomonas sp*, que al ser introducidas al suelo mejoran su capacidad como biocidas [105]. A partir del año 2008, se empezó a registrar un incremento en el número de publicaciones que combinan estos dos materiales (compósito) para la remoción de diversos contaminantes, tal como se muestra en la [Figura 1.7](#). La búsqueda se realizó para los documentos que incluyeran los términos “alginate AND clay”, “alginate AND bentonite” y “alginate AND montmorillonite” en los títulos, palabras claves o abstract.

Del total de documentos publicados, más del 86% corresponde a artículos de investigación con aplicación en distintas áreas de investigación. El estudio de compósitos arcilla-alginato resulta de gran interés científico para el tratamiento de aguas residuales, en particular para la remoción de metales pesados, y el primer artículo publicado en esta área es del año 2011. [Shawky \(2011\)](#), estudió la combinación de alginato de sodio y arcilla montmorillonita como material adsorbente para el tratamiento de metales pesados, específicamente Pb(II) [103].



[Figura 1.7](#). Número de documentos publicados (artículos, revisiones, libros y capítulos de libro) que incluyen los términos arcilla y alginato (Scopus, 16 de agosto de 2021).

Por otra parte, la remoción de cromo hexavalente mediante adsorción sobre diferentes materiales muestra una tendencia de crecimiento desde 1975 ([Figura 1.8](#)), año en el que se registró la primera publicación para la eliminación de este metal. La búsqueda se realizó para los documentos que incluyeran los términos: alginate AND “clay OR bentonite OR montmorillonite” AND “heavy metals OR Cr(VI) or hexavalent chromium” en los títulos, palabras clave o abstract. En los documentos publicados se destaca la importancia de remover este contaminante de las aguas provenientes de diferentes actividades industriales y antropogénicas, dada su elevada toxicidad para el medio ambiente y los seres vivos. Finalmente, combinando la búsqueda de remoción de Cr(VI) empleando compósitos arcilla-alginato se tiene que es un tema emergente, poco explorado, del cual existen a la fecha dos publicaciones en la base de datos Scopus, una en

el año 2016 y otra en abril de 2020 [70, 106]. Lo anterior, justifica seguir investigando en esta área de conocimiento y así contribuir en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

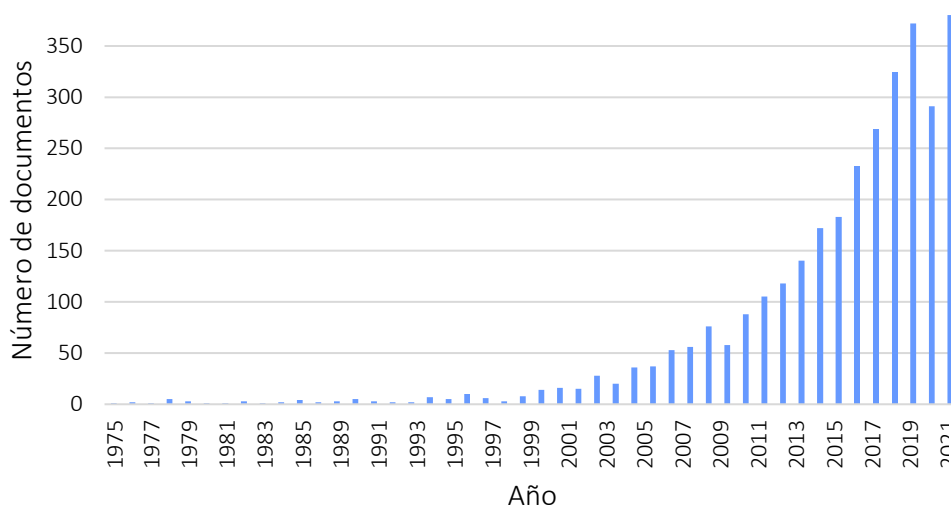


Figura 1.8. Número de documentos publicados (artículos, revisiones, libros y capítulos de libro) sobre adsorción de cromo hexavalente (Scopus, 16 de agosto de 2021).

Referencias

1. Téllez, J.; Carvajal, M.; Gaitán, A. M. (2004). Aspectos toxicológicos relacionados con la utilización del cromo en el proceso productivo de curtiembres. *Facultad de Medicina*, 52(1): p. 50-60.
2. Freja, G.D. (2017). Gestión del medio ambiente: El futuro de las curtiembres de la cuenca Matanza Riachuelo, estudio comparado Argentina - Japón. Tesis Doctoral. Universidad de Buenos Aires.
3. Nacheva, P. M.; Armenta, S. L.; Camperos, E. R.; Vigueros, L. C. (2003). Tecnología para la remoción y recuperación del cromo trivalente en efluentes de curtido de pieles. *Ingeniería Hidráulica en México*, 18(1): p. 21-37.
4. Secretaría Distrital de Ambiente. (2015). Guía de producción más limpia para sector curtiembres de Bogotá enfoque en vertimientos y residuos. Bogotá D.C. p. 19.
5. Vásquez, D. C.; Pérez, L. G.; Preciado, J. C.; Beltrán, J. S., (2017). Efectos en la salud asociados a la exposición ambiental y ocupacional a productos químicos generados en la industria del curtido en la población del barrio San Benito y su área de influencia durante el 2017. Trabajo de investigación en la Línea de Salud Pública. Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales U.D.C.A.
6. Hashem, M. A.; Momen, M. A.; Hasan, M.; Nur-A-Tomal, M. S.; Sheikh, M. H. R. (2018). Chromium removal from tannery wastewater using *syzygium cumini* bark adsorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(3): p. 1395-1404.

7. Sethunathan, N.; Megharaj, M.; Smith, L.; Kamaludeen, S. P. B.; Avudainayagam, S.; Naidu, R. (2005). Microbial role in the failure of natural attenuation of chromium(VI) in long-term tannery waste contaminated soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 105(4): p. 657-661.
8. National center for Biotechnology information. (2020). PubChem Database/Chromium. Acceso el 25 de marzo de 2020. Disponible en <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chromium>.
9. The Royal Society of Chemistry. (2014). Heavy metals in water presence, removal and safety. Jaipur-India. p. 380.
10. Wang, G.; Hua, Y.; Su, X.; Komarneni, S.; Ma, S.; Wang, Y. (2016). Cr(VI) adsorption by montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 124-125: p. 111-118.
11. UMPE - Unidad de Planeación Minero Energetica. (2018). Cromo: Caracterización y análisis de mercado internacional de minerales en el corto, mediano, y largo plazo con vigencia al año 2035. Santiago de Chile. p. 55.
12. Yun, Y.-S.; Park, D.; Park, J. M.; Volesky, B. (2001). Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. *Environmental Science and Technology*, 35(1): p. 4353-4358.
13. Porras, Á. C. (2010). Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo. *Revista de Ingenierías: Universidad de Medellín*, 9(17): p. 41-49.
14. LederPiel. (2018). Revista técnica de la piel y sus manufacturas. Acceso el 25 de septiembre de 2019. Disponible en <http://lederpiel.com/comercio-mundial-sector-cuero-2017/>.
15. Martínez, S.; Romero, J. (2017). Revisión del estado actual de la industria de las curtiembres en sus procesos y productos: un análisis de su competitividad. *Revista Facultad de Ciencias Económicas*, 26(1): p. 1-12.
16. OMS - Organización Mundial de la Salud. (2017). Guidelines for drinking water quality. p. 202.
17. Benítez Campo, N. (2017). Realidad social, económica y ambiental de las curtiembres de El Cerrito. Primera ed., Cali, Colombia.
18. Minambiente - Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia. (2015). Resolución 631 de 2015 por el cual se establecen los parámetros y valores límites máximos permisibles en vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público. Bogotá D.C. p. 73.
19. PureEarth. (2014). Tannery Operations - Chromium Pollution. Acceso el 25 de septiembre de 2019. Disponible en https://www.worstpolluted.org/projects_reports/display/80.
20. Gobernación de Nariño. (2019). Plan Departamental de extensión agropecuaria del Departamento de Nariño. San Juan de Pasto. p. 222.
21. Greenpeace. (2012). Cueros tóxicos. Acceso el 21 de septiembre de 2019. Disponible en <https://www.greenpeace.org/archive-argentina/es/informes/Cueros-toxicos/>.
22. Shams, K. M.; Tichy, G.; Sager, M.; Peer, T.; Bashar, A.; Jozic, M. (2009). Soil contamination from tannery wastes with emphasis on the fate and distribution of tri- and hexavalent chromium. *Water, Air, and Soil Pollution*, 199(1): p. 123-137.
23. Human Rights Watch. (2012). Toxic tanneries: The health repercussions of Bangladesh's Hazaribagh leather. Acceso el 23 de marzo de 2020. Disponible en

<https://www.hrw.org/report/2012/10/08/toxic-tanneries/health-repercussions-bangladeshs-hazaribagh-leather>.

24. risingbd.com. (2020). ¿Es posible revivir Buriganga como el Támesis?. Acceso el 23 de marzo de 2020. Disponible en <https://www.risingbd.com/english/Isnt-possible-to-revive-Buriganga-like-Thames/63022>.
25. Artuz, L. A.; Martínez, M. S.; Morales, C. J. (2008). Las industrias curtientes y su incidencia en la contaminación del río Bogotá. *Isocuanta*, 1(1): p. 1-11.
26. IDEAM - Instituto de Hidrología Meteorología y Estudios Ambientales. (2014). Estudio Nacional del Agua 2014. Bogotá D.C. p. 496.
27. IDEAM - Instituto de Hidrología Meteorología y Estudios Ambientales. (2018). Estudio Nacional del Agua 2018. Bogotá D.C. p. 436.
28. CORPONARIÑO - Corporación Autónoma Regional de Nariño. (2011). Plan de ordenamiento quebrada Mocondino Molinos. San Juan de Pasto. p. 20.
29. Ambieniq - Laboratorio Ambiental. (2018). Reporte de resultados de laboratorio. Bogotá D.C. p. 3.
30. Cheng, Q.; Wang, C.; Doudrick, K.; Chan, C. K. (2015). Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177: p. 740-748.
31. Ali, S. W.; Mirza, M. L.; Bhatti, T. M. (2015). Removal of Cr(VI) using iron nanoparticles supported on porous cation-exchange resin. *Hydrometallurgy*, 157: p. 82-89.
32. Muthumareeswaran, M. R.; Alhoshan, M.; Agarwal, G. P. (2017). Ultrafiltration membrane for effective removal of chromium ions from potable water. *Scientific Reports*, 7: p. 41-423.
33. Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308: p. 438-462.
34. Ali, I.; Asim, M.; Khan, T. A. (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 113: p. 170-183.
35. McCabe, W.; Smith, J.; Harriott, P. (1991). Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. cuarta ed., España. p. 1114.
36. Ersoz, M.; Barrott, L. (2012). Best practice guide on metals removal from drinking water by treatment. London UK - IWA Publishing Alliance House. p. 138.
37. Gueye, M.; Richardson, Y.; Kafack, F. T.; Blin, J. (2014). High efficiency activated carbons from African biomass residues for the removal of chromium(VI) from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1): p. 273-281.
38. Chen, H.; Yan, T.; Jiang, F. (2014). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution on mesoporous carbon nitride. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4): p. 1842-1849.
39. Yang, J.; Yu, M.; Qiu, T. (2014). Adsorption thermodynamics and kinetics of Cr(VI) on KIP210 resin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2): p. 480-486.
40. Liu, C.; Fiol, N.; Villaescusa, I.; Poch, J. (2016). New approach in modeling Cr(VI) sorption onto biomass from metal binary mixtures solutions. *The Science of the Total Environment*, 541(2): p. 101-108.
41. Rubio, D. I. C.; Calderón, R. A. M.; Acosta, D. R.; Gualtero, A. P.; Rojas, I. J. S. (2015). Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. *Ingeniería y Región*, 13(1): p. 73.

42. 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): p. 219–243.
43. Ríos, J. V.; Ortega, G. C. (2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 66(1): p. 141-158.
44. Oliveira, R. F.; Nunes, K. G. P.; Jurado, I. V.; Amador, I. C. B.; Estumano, D. C.; Féris, L. A. (2020). Cr (VI) adsorption in batch and continuous scale: A mathematical and experimental approach for operational parameters prediction. *Environmental Technology & Innovation*, 20(2): p. 101.
45. Nag, S.; Bar, N.; Das, S. K. (2020). Cr(VI) removal from aqueous solution using green adsorbents in continuous bed column – statistical and GA-ANN hybrid modelling. *Chemical Engineering Science*, 226(1): p. 115-904.
46. Kumar, S.; Patra, C.; Narayanasamy, S.; Rajaraman, P. V. (2020). Performance of acid-activated water caltrop (*Trapa natans*) shell in fixed bed column for hexavalent chromium removal from simulated wastewater. *Environmental Science and Pollution Research International*, 27(22): p. 28042-28052.
47. Shanmugam, D.; Alagappan, M.; Rajan, R. K. (2016). Bench-scale packed bed sorption of cibacron blue F3GA using lucrative algal biomass. *Alexandria Engineering Journal*, 55(3): p. 2995-3003.
48. Kumari, U.; Mishra, A.; Siddiqi, H.; Meikap, B. C. (2021). Effective defluoridation of industrial wastewater by using acid modified alumina in fixed-bed adsorption column: Experimental and breakthrough curves analysis. *Journal of Cleaner Production*, 279: p. 123-645.
49. Melliti, A.; Kheriji, J.; Bessaies, H.; Hamrouni, B. (2020). Boron removal from water by adsorption onto activated carbon prepared from palm bark: kinetic, isotherms, optimization and breakthrough curves modeling. *Water Science and Technology*, 81(2): p. 321-332.
50. Rojas-Mayorga, C. K.; Aguayo-Villarreal, I. A.; Moreno-Pérez, J.; Muñiz-Valencia, R.; Montes-Morán, M. Á.; Ocampo-Pérez, R. (2021). Influence of calcium species on SO₂ adsorption capacity of a novel carbonaceous materials and their ANN modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1): p. 104-810.
51. Srivastava, S.; Agrawal, S. B.; Mondal, M. K. (2020). A fixed bed column study of natural and chemically modified *Lagerstroemia speciosa* bark for removal of synthetic Cr(VI) ions from aqueous solution. *International Journal of Phytoremediation*, 22(12): p. 1233-1241.
52. Apiratikul, R.; Chu, K. H. (2021). Improved fixed bed models for correlating asymmetric adsorption breakthrough curves. *Journal of Water Process Engineering*, 40: p. 101-810.
53. Vinati, A.; Mahanty, B.; Behera, S. K. (2015). Clay and clay minerals for fluoride removal from water: A state-of-the-art review. *Applied Clay Science*, 114: p. 340-348.
54. Nigam, M.; Rajoriya, S.; Rani Singh, S.; Kumar, P. (2019). Adsorption of Cr (VI) ion from tannery wastewater on tea waste: Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3): p. 103-188.
55. Sharma, S. K. (2015). Green Chemistry for dyes removal from waste water research trends and applications. 1 ed., EE.UU. p. 492.
56. Mitra, T.; Das, S. K. (2020). Removal of Cu(II) ions using bio-adsorbents in fixed-Bed continuous bed mode-A comparative study and scale-up design. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 39(5).

57. Han, S.; Zang, Y.; Gao, Y.; Yue, Q.; Zhang, P.; Kong, W.; Jin, B.; Xu, X.; Gao, B. (2020). Co-monomer polymer anion exchange resin for removing Cr(VI) contaminants: Adsorption kinetics, mechanism and performance. *The Science of the Total Environment*, 709(3): p. 136-202.
58. Chen, N.; Qiu, G.; Huang, C.; Liu, L.; Li, G.; Chen, B. (2019). Removal of hexavalent chromium in soil by lignin-based weakly acidic cation exchange resin. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(10): p. 2544-2550.
59. Wang, B.; Wan, Y.; Zheng, Y.; Lee, X.; Liu, T.; Yu, Z.; Huang, J.; Ok, Y. S.; Chen, J.; Gao, B. (2018). Alginate-based composites for environmental applications: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(4): p. 318-356.
60. Jin, X.; Wang, H.; Jin, X.; Wang, H.; Chen, L.; Wang, W.; Lin, T.; Zhu, Z. (2020). Preparation of keratin/PET nanofiber membrane and its high adsorption performance of Cr(VI). *Science of The Total Environment*, 710: p. 135-546.
61. Karnjanakom, S.; Maneechakr, P. (2019). Adsorption behaviors and capacities of Cr(VI) onto environmentally activated carbon modified by cationic (HDTMA and DDAB) surfactants. *Journal of Molecular Structure*, 1186: p. 80-90.
62. Sun, X.; Li, Q.; Yang, L.; Liu, H. (2016). Chemically modified magnetic chitosan microspheres for Cr(VI) removal from acidic aqueous solution. *Particuology*, 26: p. 79-86.
63. Aryal, M. (2019). Calcium alginate entrapped *Eupatorium adenophorum Sprengel* stems powder for chromium(VI) biosorption in aqueous mediums. *PLoS One*, 14(8): p. 213-477.
64. Omer, A. M.; Khalifa, R. E.; Hu, Z.; Zhang, H.; Liu, C.; Ouyang, X.-k. (2019). Fabrication of tetraethylenepentamine functionalized alginate beads for adsorptive removal of Cr (VI) from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 125: p. 1221-1231.
65. Foroutan, R.; Zareipour, R.; Mohammadi, R. (2018). Fast adsorption of chromium (VI) ions from synthetic sewage using bentonite and bentonite/bio-coal composite: a comparative study. *Materials Research Express*, 6(2): p. 25-508.
66. Setshedi, K. Z.; Bhaumik, M.; Songwane, S.; Onyango, M. S.; Maity, A. (2013). Exfoliated polypyrrole-organically modified montmorillonite clay nanocomposite as a potential adsorbent for Cr(VI) removal. *Chemical Engineering Journal*, 222: p. 186-197.
67. Castro-Castro, J. D.; Macías-Quiroga, I. F.; Giraldo-Gómez, G. I.; Sanabria-González, N. R. (2020). Adsorption of Cr(VI) in aqueous solution using a surfactant-modified bentonite. *The Scientific World Journal*, 2000: p. ID 3628163.
68. Weng, C. H.; Sharma, Y. C.; Chu, S. H. (2008). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by spent activated clay. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1-2): p. 65-75.
69. Kurian, M.; Kavitha, S. (2016). A review on the importance of pillared interlayered clays in green chemical catalysis. *IOSR Journal of Applied Chemistry*: p. 47-54.
70. Gopalakannan, V.; Periyasamy, S.; Viswanathan, N. (2016). Synthesis of assorted metal ions anchored alginate bentonite biocomposites for Cr(VI) sorption. *Carbohydrate polymers*, 151(1): p. 1100-1109.
71. Tzu, T. W.; Tsuritani, T.; Sato, K. (2013). Sorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) toxic metal ions by alginate-bentonite. *Journal of Environmental Protection*, 04(01): p. 51-55.
72. Macías-Quiroga, I. F.; Giraldo-Gómez, G. I.; Sanabria-González, N. R. (2018). Characterization of Colombian clay and its potential use as adsorbent. *Scientific World Journal*, 2018: p. ID 5969178.

73. Gómez, J. A. C.; Arango, C. M. C., (2004). Definición de zonas potenciales para esmectitas en los Departamentos del Valle del Cauca, Tolima y Caldas. Instituto Colombiano de Geología y Minería (Ingeominas): Bogotá, Colombia. p. 1–219.
74. Viseras, C.; Aguzzi, C.; Cerezo, P.; Bedmar, M. C. (2013). Biopolymer–clay nanocomposites for controlled drug delivery. *Materials Science and Technology*, 24(9): p. 1020-1026.
75. Belhouchat, N.; Zaghouane-Boudiaf, H.; Viseras, C. (2017). Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads. *Applied Clay Science*, 135: p. 9-15.
76. Ratkiewicz, L. A.; Cunha Filho, F. J. V. D.; Barros Neto, E. L. D.; Santanna, V. C. (2017). Modification of bentonite clay by a cationic surfactant to be used as a viscosity enhancer in vegetable-oil-based drilling fluid. *Applied Clay Science*, 135: p. 307-312.
77. Houhoune, F.; Nibou, D.; Chegrouche, S.; Menacer, S. (2016). Behaviour of modified hexadecyltrimethylammonium bromide bentonite toward uranium species. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3): p. 3459-3467.
78. Anirudhan, T. S.; Ramachandran, M. (2015). Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Safety and Environmental Protection*, 95: p. 215-225.
79. Picasso, G.; Sun Kou, M. d. R. (2008). Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 74: p. 57-74.
80. Otavo-Loaiza, R. A.; Sanabria-González, N. R.; Giraldo-Gómez, G. I. (2019). Tartrazine removal from aqueous solution by HDTMA-Br-modified Colombian bentonite. *The Scientific World Journal*, 2019: p. ID 2042563.
81. Ashraf, A.; Bibi, I.; Niazi, N. K.; Ok, Y. S.; Murtaza, G.; Shahid, M.; Kunhikrishnan, A.; Li, D.; Mahmood, T. (2017). Chromium(VI) sorption efficiency of acid-activated banana peel over organo-montmorillonite in aqueous solutions. *International Journal of Phytoremediation*, 19(7): p. 605-613.
82. Zhou, Q.; Pan, G.; Shen, W. (2013). Enhanced sorption of perfluorooctane sulfonate and Cr(VI) on organo montmorillonite: influence of solution pH and uptake mechanism. *Adsorption*, 19(2-4): p. 709-715.
83. Hu, B.; Luo, H. (2010). Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide. *Applied Surface Science*, 257(3): p. 769-775.
84. Huang, R.; Zheng, D.; Yang, B.; Wang, B. (2016). Preparation and simultaneous sorption of CTMAB-HTCC bentonite towards aniline and Cr (VI). *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38(4): p. 519-526.
85. Wang, F.; Xu, W. Q.; Xu, Z. C.; Liu, H. Y. (2020). CTMAB-modified bentonite-based PRB in remediating Cr(VI) contaminated groundwater. *Water Air and Soil Pollution*, 231(1).
86. Jin, X.; Jiang, M.; Du, J.; Chen, Z. (2014). Removal of Cr(VI) from aqueous solution by surfactant-modified kaolinite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5): p. 3025-3032.
87. Huang, Y.; Ma, X.; Liang, G.; Yan, Y.; Wang, S. (2008). Adsorption behavior of Cr(VI) on organic-modified rectorite. *Chemical Engineering Journal*, 138(1): p. 187-193.
88. Jaspal, D.; Malviya, A. (2020). Composites for wastewater purification: A review. *Chemosphere*, 246: p. 125-788.

89. Xie, J.; Li, C.; Chi, L.; Wu, D. (2013). Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water. *Fuel*, 103: p. 480-485.
90. Ji, F.; Li, C.; Tang, B.; Xu, J.; Lu, G.; Liu, P. (2012). Preparation of cellulose acetate/zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 209: p. 325-333.
91. National Center for Biotechnology Information. (2020). PubChem Database/Sodium alginate. Acceso el 23 de marzo de 2020. Disponible en <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-alginate>
92. Alihosseini, F. (2016). Plant-based compounds for antimicrobial textiles. *Isfahan University of Technology*: p. 155-195.
93. Tan, W. S.; Ting, A. S. Y. (2014). Alginate-immobilized bentonite clay: Adsorption efficacy and reusability for Cu(II) removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 160: p. 115-118.
94. Salisu, A.; Sanagi, M. M.; Abu Naim, A.; Wan Ibrahim, W. A.; Abd Karim, K. J. (2015). Removal of lead ions from aqueous solutions using sodium alginate-graft-poly(methyl methacrylate) beads. *Desalination and Water Treatment*, 57(33): p. 15353-15361.
95. Benhouria, A.; Islam, M. A.; Zaghouane-Boudiaf, H.; Boutahala, M.; Hameed, B. H. (2015). Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 270: p. 621-630.
96. Oussalah, A.; Boukerroui, A.; Aichour, A.; Djellouli, B. (2019). Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124: p. 854-862.
97. Gomri, F.; Finqueneisel, G.; Zimny, T.; Korili, S. A.; Gil, A.; Boutahala, M. (2018). Adsorption of Rhodamine 6G and humic acids on composite bentonite–alginate in single and binary systems. *Applied Water Science*, 8(6): p. 1-10.
98. Fabryanty, R.; Valencia, C.; Soetaredjo, F. E.; Putro, J. N.; Santoso, S. P.; Kurniawan, A.; Ju, Y.-H.; Ismadji, S. (2017). Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6): p. 5677-5687.
99. Hassani, A.; Soltani, R. D. C.; Karaca, S.; Khataee, A. (2015). Preparation of montmorillonite–alginate nanobiocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous phase: Isotherm, kinetic and experimental design approaches. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21: p. 1197-1207.
100. Achazhiyath Edathil, A.; Pal, P.; Kannan, P.; Banat, F. (2020). Total organic acid adsorption using alginate/clay hybrid composite for industrial lean amine reclamation using fixed-bed: Parametric study coupled with foaming. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 94: p. 102-907.
101. Tong, D.; Fang, K.; Yang, H.; Wang, J.; Zhou, C.; Yu, W. (2019). Efficient removal of copper ions using a hydrogel bead triggered by the cationic hectorite clay and anionic sodium alginate. *Environmental Science and Pollution Research International*, 26(16): p. 16482-16492.
102. Xia, M.; Zheng, X.; Du, M.; Wang, Y.; Ding, A.; Dou, J. (2018). The adsorption of Cs⁺ from wastewater using lithium-modified montmorillonite caged in calcium alginate beads. *Chemosphere*, 203: p. 271-280.
103. Shawky, H. A. (2011). Improvement of water quality using alginate/montmorillonite composite beads. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4): p. 2371-2378.

104. Olad, A.; Farshi Azhar, F. (2013). A study on the adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on the alginate-montmorillonite/polyaniline nanocomposite. *Desalination and Water Treatment*, 52(13-15): p. 2548-2559.
105. Weir, S. C.; Dupuis, S. P.; Providenti, M. A.; Lee, H.; Trevors, J. T. (1995). Nutrient-enhanced survival of and phenanthrene mineralization by alginate-encapsulated and free *Pseudomonas* sp. UG14Lr cells in creosote-contaminated soil slurries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43(5): p. 946-951.
106. Zhang, M.; Yi, K.; Zhang, X.; Han, P.; Liu, W.; Tong, M. (2020). Modification of zero valent iron nanoparticles by sodium alginate and bentonite: Enhanced transport, effective hexavalent chromium removal and reduced bacterial toxicity. *Journal of Hazardous Materials*, 388: p. 121-822.

Capítulo 2. Metodología

En este capítulo se describe el procedimiento empleado para separación-purificación de la arcilla, síntesis de la organoarcilla y preparación de los compósitos organoarcilla-alginato, así como las técnicas fisicoquímicas utilizadas para la caracterización de los anteriores materiales. Se presentan los procedimientos utilizados para la evaluación de los parámetros en la adsorción de cromo hexavalente en modo batch, específicamente la concentración de organoarcilla en los compósitos y el pH. Para el sistema en continuo en una columna empacada, se planteó un diseño de enfoque único para la adsorción de Cr(VI) empleando compósitos organoarcilla-alginato, donde se consideraron las siguientes variables: flujo de alimentación, altura del lecho y concentración inicial de cromo. Adicionalmente, se muestran los modelos a los cuales se ajustaron los datos experimentales de las curvas de ruptura. Para finalizar, se plantea el procedimiento para los ensayos de adsorción de cromo en una muestra de agua residual proveniente de una curtiembre de Belén-Nariño.

2.1 Arcilla de partida

La muestra de arcilla bruta se tomó de un depósito ubicado en el municipio de Armero-Guayabal al norte del departamento de Tolima (latitud $4^{\circ} 58' 4.44'' N$, longitud $-74^{\circ} 52' 52.32'' O$). La zona cuenta con reservas de bentonita de 1.2 millones de toneladas y actualmente es explotada por la empresa Gea Minerales S.A.S. [1]. Esta arcilla fue previamente caracterizada por Macías-Quiroga et al. (2018), quienes encontraron que se compone principalmente de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 en una proporción del 56.58, 15.88 y 7.51%, respectivamente. Estos valores se encuentran en el rango establecido para montmorillonitas, el cual es el mineral arcilloso presente en la bentonita. Adicionalmente, se encontró que la bentonita contiene un 48% de montmorillonita [1].

2.2 Adecuación del mineral de arcilla

El material recolectado se secó a $60^{\circ}C$ durante 36 h y luego se sometió a un proceso de molienda (molino de cuchillas). La arcilla molida se tamizó en malla N° 100 (tamaño de partícula menor a $149 \mu m$). La fracción arcillosa correspondiente a la bentonita purificada se obtuvo mediante sedimentación gravimétrica aplicando la Ley de Stokes. Para ello, se preparó una suspensión de la arcilla en agua (5% m/v) en un cono de sedimentación Imhoff y se dejó en reposo 2 min, con el fin de recuperar la mayor parte del material esméctico (partículas $< 2 \mu m$) [2].

La arcilla purificada se mezcló con una solución de NaCl 0.5 M con el fin de homoionizarla (bentonita sódica), se dejó en reposo durante 72 horas y posteriormente se retiró el sobrenadante. La bentonita recuperada se lavó repetidamente con agua destilada y se centrifugó a 5000 rpm durante 10 min para retirar el exceso de iones cloruro de la arcilla, hasta que la conductividad de la solución fuera menor a $20 \mu S/cm$ y diera prueba negativa para cloruros en la reacción con $AgNO_3$. El material se secó durante 12 h a $60^{\circ}C$ y finalmente se trituro y tamizó en malla N° 100 [2].

2.3 Síntesis de la organoarcilla

La organoarcilla fue sintetizada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($C_{19}H_{42}BrN$, HDTMA-Br, Panreac, pureza > 98%), empleando una cantidad de sal de amonio equivalente a 1.5 veces la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla (66.1 meq/100 g arcilla); siguiendo el procedimiento descrito en la literatura [3]. Para ello, se mezclaron 60 g de arcilla purificada y homoionizada con sodio en 0.5 L de agua destilada, y la suspensión se sometió a agitación magnética durante 6 h, luego se adicionó la solución acuosa de la sal de amonio (22 g de HDTMA-Br disueltos en 0.5 L de agua), y se agitó la mezcla durante 24 h para favorecer el intercambio de las especies. La arcilla intercambiada se centrifugó a 5000 rpm y fue lavada varias veces con agua destilada hasta obtener una conductividad menor 20 $\mu S/cm$. Por último, la organoarcilla fue sometida a un proceso de secado por 24 h a 60 °C y 1 h a 100 °C, triturada y tamizada en malla N° 100. La organoarcilla obtenida se nombró OB-HDTMA.

2.4 Preparación del compósito organoarcilla-alginato

El compósito organoarcilla-alginato se preparó mezclando organoarcilla en polvo con la solución de alginato de sodio (1% m/v). La suspensión obtenida se agitó por 3 horas y se goteó lentamente sobre una solución de cloruro de calcio al 4% (m/v), utilizando una pipeta Pasteur plástica, siguiendo un procedimiento similar al establecido en la literatura para la elaboración de perlas celulosa-alginato [4]. Las perlas formadas (compósito) se mantuvieron en solución de $CaCl_2$ durante media hora para aumentar la resistencia antes de filtrarlas y lavarlas con agua destilada para retirar el exceso de la solución de cloruro de calcio. El compósito obtenido se denominó OB-HDTMA/Alg, y se caracterizó usando las técnicas descritas en la [Tabla 2.1](#).

Para estudiar el efecto de la cantidad de organoarcilla incorporada en el compósito y el tamaño de los mismos, se prepararon soluciones de alginato al 1% (m/v) y se añadieron cantidades específicas de organobentonita para obtener compósitos con 1, 2, 3 y 4% en m/v. Las perlas obtenidas de cada suspensión se las nombró OB-HDTMA(1%)/Alg, OB-HDTMA(2%)/Alg, OB-HDTMA(3%)/Alg y OB-HDTMA(4%)/Alg. Adicional a ello, se elaboraron perlas de solo alginato como blanco de los compósitos.

2.5 Técnicas de caracterización

La arcilla, así como la organoarcilla y los compósitos fueron caracterizados empleando las técnicas fluorescencia de rayos X, análisis de carbono orgánico total (COT), difracción de rayos X y espectroscopía FT-IR. En la [Tabla 2.1](#) se muestra el resumen de las técnicas de caracterización empleadas, equipos, condiciones y propósito de cada análisis.

Tabla 2.1 Técnicas y condiciones de caracterización de los materiales [1].

Análisis	Técnica	Equipo y condiciones de análisis	Propósito del análisis
Químico (Composición)	Fluorescencia de rayos X	Espectrómetro MagixPro PW – 2440 Philips (WDXRF) equipado con un tubo de Rodio. A una potencia máxima de 4 KW.	Establecer la composición química de la muestra.
	Carbono orgánico total (COT)	Analizador TOC Multi N/C 3100, (Analytic Jena, Alemania) con un horno horizontal de alta temperatura HT 1300.	Cuantificar el contenido de carbono orgánico en las muestras.
Estructural	Difracción de rayos X (DRX)	Difractómetro Shimadzu XRD-7000 con radiación CuK α a 30kV (15mA). Barrido 2 θ a un paso de 0.02° con velocidad de 2s. Rango de barrido (3°-20°). Fuente de radiación CuK α ($\lambda=1.5406$).	Determinar el espaciado basal d_{001} , para identificar cambios por modificación.
Químico (Grupos funcionales)	Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) (ASTM E168 y ASTM E1252)	Shimadzu IRTracer-100 equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). Procedimiento y análisis según métodos ASTM E168 y ASTM E1252 con resolución de 2 cm ⁻¹ entre 450 y 4000 cm ⁻¹ y pastilla de KBr, con relación 0.5 mg muestra:200 mg KBr.	Identificar grupos funcionales en la muestra a través de la determinación de la frecuencia (número de onda).

Adicionalmente, se realizaron dos caracterizaciones: una física para obtener el tamaño y masa promedio de los compósitos organoarcilla-alginato (OB-HDTMA/Alg), y una química para determinar el punto de equilibrio de cargas sobre el material adsorbente (PZC) de: compósitos organoarcilla-alginato al 2% (OB-HDTMA(2%)/Alg), perlas de alginato (Alg) y organoarcilla (OB-HDTMA). Estas caracterizaciones se describen a continuación:

2.5.1 Tamaño de los compósitos

Se prepararon compósitos con una cantidad variable de organoarcilla (1, 2, 3 y 4 % m/v) y perlas de solo alginato. Se tomaron imágenes de los diferentes compósitos y de cada uno de ellos se seleccionaron 60 perlas para medir el diámetro, haciendo uso del Software de imagen digital versión 1.52p. (Imagen J, United States).

2.5.2 Punto de carga cero

El punto de carga cero (pH_{pzc}) de cada uno de los adsorbentes: compósitos organoarcilla-alginato al 2% (OB-HDTMA(2%)/Alg), perlas de alginato (Alg) y organoarcilla (OB-HDTMA) se determinaron según los métodos descritos en la literatura [5, 6]. Para esta investigación se tomaron ocho beaker con 50 mL de agua destilada y se ajustó el pH inicial (pH_i) en un rango de pH de 3 a 10 con soluciones de HCl (0.1 M) y NaOH (0.1 M). A continuación, se añadió una masa fija de perlas organoarcilla-alginato (0.5 g). El anterior procedimiento se repitió para las perlas

de alginato (0.5 g) y organoarcilla (0.2 g). Las suspensiones se agitaron durante 24 horas a temperatura ambiente y pasado este tiempo se midió el pH final (pH_f). El punto de carga cero (pH_{pzc}) de cada material se obtuvo graficando la diferencia de ($pH_i - pH_f$) versus pH_i . La medición de los pH se realizó con un pH-metro SI Analytics Lab 845.

2.6 Cuantificación de cromo hexavalente

La cuantificación de cromo hexavalente se realizó empleando el método colorimétrico de la 1,5-difenilcarbohidrazida, siguiendo la metodología establecida por el Standard Methods [7]. Para ello, se realizó una curva de calibración entre 0 y 1 mg/L de Cr(VI) a partir de una solución estándar de cromo hexavalente de 25 mg/L, la cual se preparó a a partir de una solución madre de dicromato de potasio 0.1 N (Titrisol marca Merck® 0.1 N – 1733.2 mg/L de Cr(VI)). La 1,5-difenilcarbohidrazida reacciona con Cr(VI) en medio ácido para dar un complejo rojo violeta a 540 nm, y la intensidad del color es proporcional a la concentración de Cr(VI) en la solución.

La absorbancia se midió con un espectrofotómetro de luz visible (UV-VIS) marca Mapada V-1200, También se determinaron los límites de detención (LD) y cuantificación (LC), acorde a los procedimientos estadísticos descritos por Miller and Miller (2002) [8]. Todas las mediciones para la curva de calibración se realizaron por triplicado.

La concentración de cromo total en la solución se cuantificó por espectrofotometría de absorción atómica con la técnica de llama, en un equipo Thermo Scientific iCE 3000 Series.

2.7 Evaluación de parámetros de adsorción

2.7.1 Adsorción tipo batch

Los ensayos preliminares para establecer el efecto de la concentración de organoarcilla en el compósito y el pH de la solución en la adsorción de Cr(VI) se realizaron en modo batch. Las condiciones de los ensayos de adsorción se resumen en la Tabla 2.2. Para la medición del pH de la solución se usó un pH-metro SI Analytics Lab 845.

Para los ensayos de adsorción se emplearon 50 mL de solución acuosa de Cr(VI) a una concentración de 25 mg/L, con una velocidad de agitación de 150 rpm y una cantidad determinada de compósito que garantice 0.22 g de organoarcilla. El número de perlas utilizado en cada ensayo depende de la concentración de organoarcilla en el compósito. Como variable de respuesta se estableció la remoción de Cr(VI), la cual se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$Remoción Cr(VI)(\%) = \frac{C_o - C_f}{C_o} * 100 \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde C_o y C_f son las concentraciones inicial y final de Cr(VI) en mg/L.

Tabla 2.2. Condiciones para los ensayos iniciales de adsorción de Cr(VI) modo batch.

Ensayo	Cantidad de organoarcilla (% m/v)	pH	Tiempo de contacto (min)
1	1, 2, 3, 4	3.4	240
2	2	3, 4, 5, 6, 8	90

Con base en los resultados de los ensayos anteriores se definió la concentración (% m/v) de organoarcilla en los compósito organoarcilla-alginato, y el pH a utilizar en los ensayos de adsorción en una columna de lecho empacado.

2.7.2 Adsorción en una columna de lecho empacado

Los ensayos siguientes se realizaron en una columna de vidrio de 20 cm de largo y 1 cm de diámetro. La columna se empacó con las perlas de organoarcilla-alginato y la cantidad de compósito se estableció en función de la altura a evaluar. La solución acuosa que contiene el Cr(VI) se bombeó por la parte superior usando una mini-bomba peristáltica de flujo variable modelo Thomas Scientific 3385 a un caudal específico (ver [Figura 2.1](#)). En este montaje se evaluó el efecto de las variables: caudal de entrada, altura del lecho y concentración de cromo hexavalente.



Figura 2.1. Montaje experimental para la evaluación de parámetros en la adsorción de Cr(VI) en una columna de lecho empacado.

Las condiciones de los ensayos en la columna de adsorción se resumen en la [Tabla 2.3](#). Estos parámetros se analizaron usando la metodología de enfoque único, en el cual se analizó el efecto de cada factor de forma independiente. Finalmente, las curvas de ruptura se obtienen a partir de las gráficas de C_t/C_o (mg/L) frente a t (min), donde C_o y C_t son las concentraciones de Cr(VI) en el influente en el tiempo cero y en el efluente en el tiempo t . Todas las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente (20 ± 2 °C) y presión atmosférica, y los blancos de adsorción se realizaron con perlas de alginato sin organoarcilla.

Tabla 2.3. Diseño de enfoque único para los ensayos de adsorción de Cr(VI) en una columna de lecho empacado.

Ensayo	Flujo (mg/mL)	Altura (cm)	C_o (mg/L)
1	1, 2, 3, 4	10	20
2	Flujo seleccionado	10, 15, 20	20
3	Flujo seleccionado	Altura seleccionada	10, 20, 30

2.8 Parámetros experimentales y modelos de curvas de avance

Finalmente, cuando se obtuvieron los datos experimentales de cada ensayo, se determinaron los parámetros: tiempo de ruptura (T_b), tiempo de agotamiento (T_a), volumen del efluente tratado (V_{ef}), cantidad total adsorbida (q_t), cantidad de adsorbato que permanece en la columna (w_t), capacidad máxima de adsorción (q_e), concentración del adsorbato que permanece en equilibrio (C_e), porcentaje de remoción (R) haciendo uso de las ecuaciones [Ec. 1.1](#) a [Ec.1.7](#) del [capítulo I](#). Para la evaluación del área bajo la curva de los datos experimentales de adsorción de Cr(VI) (C_t/C_o versus t) se utilizó un software de ajuste de curvas lineales y no lineales TableCurve 2D versión 5.01 (Systat Software, Versión gratuita, 2015). En el [Anexo A](#) se describe en detalle el procedimiento utilizado.

Los datos experimentales de las curvas de ruptura se ajustaron a los modelos: Log-Thomas, Yan, Log-Adams-Bohart [\[9\]](#), y dosis-respuesta modificado [\[10\]](#). Estos ajustes se realizaron con el software OriginLab®-Pro 2018 (OriginLab Corporation, United States), obteniéndose las constantes propias de estos modelos (K_T , q_T , K_Y , q_d , K_{AB} , N_o). En el [Anexo A](#) se encuentra el procedimiento a seguir para el análisis de cada curva. Finalmente, se analizaron las constantes de adsorción respectivas y se eligió el modelo que mejor representa el sistema de adsorción a partir del coeficiente de determinación (R^2).

2.9 Ensayo de adsorción en una muestra real de una curtiembre de Belén-Nariño

La potencialidad del compuesto organoarcilla-alginato para la remoción de cromo se evaluó en una muestra puntual de un vertimiento de una curtiembre del municipio de Belén-Nariño. La toma de la muestra de agua residual no doméstica (ARnD) se realizó siguiendo las recomendaciones establecidas en la guía para el monitoreo de vertimientos, aguas superficiales

y subterráneas del IDEAM [11]. Se estableció un acuerdo de confidencialidad entre la empresa y el estudiante, el cual permite utilizar los datos sin mencionar la fuente o nombre de la empresa. Después de la toma de la muestra ARnD, esta se refrigeró y se llevó al laboratorio de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales para el análisis de varios parámetros fisicoquímicos, siguiendo la metodología establecida por el Standard Methods para análisis de aguas y aguas residuales [7]. Los análisis realizados fueron: pH, conductividad, sólidos disueltos totales (SDT), demanda química de oxígeno (DQO), cloruros, sulfatos, cromo total y cromo hexavalente.

2.10 Referencias

1. Macías-Quiroga, I. F.; Giraldo-Gómez, G. I.; Sanabria-González, N. R. (2018). Characterization of Colombian clay and its potential use as adsorbent. *Scientific World Journal*, 2018: p. ID 5969178.
2. Otavo-Loaiza, R. A.; Sanabria-González, N. R.; Giraldo-Gómez, G. I. (2019). Tartrazine removal from aqueous solution by HDTMA-Br-modified Colombian bentonite. *The Scientific World Journal*, 2019: p. ID 2042563.
3. Gammoudi, S.; Frini-Srasra, N.; Srasra, E. (2012). Influence of exchangeable cation of smectite on HDTMA adsorption: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Applied Clay Science*, 69: p. 99-107.
4. Mohammed, N.; Grishkewich, N.; Waeijen, H. A.; Berry, R. M.; Tam, K. C. (2016). Continuous flow adsorption of methylene blue by cellulose nanocrystal-alginate hydrogel beads in fixed bed columns. *Carbohydrate Polymers*, 136: p. 1194-1202.
5. Garmia, D.; Zaghouane-Boudiaf, H.; Ibbora, C. V. (2018). Preparation and characterization of new low cost adsorbent beads based on activated bentonite encapsulated with calcium alginate for removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous medium. *International Journal of Biological Macromolecules*, 115: p. 257-265.
6. Oussalah, A.; Boukerroui, A.; Aichour, A.; Djellouli, B. (2019). Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124: p. 854-862.
7. APHA - American Journal of Public Health and the Nations Health. (2008). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. EE.UU. p. 2671.
8. Miller, J. (2002). Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4 ed., Madrid. p. 286.
9. Apiratikul, R.; Chu, K. H. (2021). Improved fixed bed models for correlating asymmetric adsorption breakthrough curves. *Journal of Water Process Engineering*, 40: p. 101-810.
10. Shanmugam, D.; Alagappan, M.; Rajan, R. K. (2016). Bench-scale packed bed sorption of cibacron blue F3GA using lucrative algal biomass. *Alexandria Engineering Journal*, 55(3): p. 2995-3003.
11. IDEAM - Instituto de Hidrología Meteorología y Estudios Ambientales. (2010). Guía para el monitoreo de vertimientos, aguas superficiales y subterráneas. Bogotá D.C. p. 83.

Capítulo 3. Resultados y análisis de resultados

En este capítulo se analizan los resultados de la caracterización fisicoquímica realizada a la arcilla purificada, organoarcilla y los compósitos de organoarcilla-alginato. Se presentan los resultados de adsorción de Cr(VI) tipo batch empleando los compósitos de organoarcilla-alginato, como punto de partida para los ensayos en columna. En la columna de lecho empacado se estudiaron las siguientes variables: velocidad de flujo, altura de lecho y concentración inicial de la solución, y los datos experimentales de las curvas de ruptura se ajustaron a los modelos cinéticos de Log-Thomas, Yan, dosis-respuesta modificado y Log-Bohart-Adams. Finalmente, a las mejores condiciones experimentales obtenidas para la remoción de Cr(VI), se realizan los ensayos de adsorción de cromo en la muestra de agua real procedente de una curtiembre de Belén-Nariño.

3.1 Caracterización

3.1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

El análisis químico para la arcilla natural (ABent) y la arcilla purificada (ABent-Na) se observa en la [Tabla 3.1](#). El análisis químico por FRX para la organoarcilla (OB-HDTMA) no se realizó porque es similar al de ABent-Na, debido a que esta técnica no cuantifica los elementos químicos carbono, hidrógeno y nitrógeno, que se encuentran presentes en el surfactante orgánico (C₁₉H₄₂BrN) empleado en la intercalación de la arcilla.

Los resultados de la [Tabla 3.1](#) para ABent y ABent-Na muestran alto contenido de SiO₂ (62.09 – 61.53), Al₂O₃ (17.73 – 17.23) y Fe₂O₃ (9.57 – 10.93), cuyos valores están dentro de los rangos establecidos para arcillas tipo montmorillonitas [1, 2].

Tabla 3.1. Composición química de ABent y ABent-Na en porcentaje en masa (%).

Compuesto	Material		
	ABent	ABent-Na	Montmorillonita [2]
SiO ₂	62.09	61.53	48.24 - 65.07
Al ₂ O ₃	17.73	17.23	14.73 – 24.54
Fe ₂ O ₃	9.57	10.93	0.07 – 6.87
CaO	3.77	2.80	0.06 – 3.74
MgO	2.99	2.44	1.64 – 7.38
K ₂ O	1.78	1.69	0.03 – 3.33
TiO ₂	0.80	0.80	0.02 – 0.60
P ₂ O ₅	0.60	0.59	--
Na ₂ O	0.25	1.35	0.00 – 3.87
MnO	0.19	0.21	0.93 – 2.15

3.1.2 Carbono orgánico total (COT)

La cantidad de sal de bromuro de hexadeciltrimetilamonio incorporada en la organobentonita fue cuantificada mediante análisis de carbono orgánico total (COT) en la arcilla antes y después de la modificación. El COT de la arcilla sódica (ABent-Na) fue de 92.99 mg de C/kg, lo que sugiere una baja cantidad de materia orgánica en la muestra, en tanto que en la organoarcilla se obtuvo un valor de COT de 73.39 g de C/kg, asociado al contenido de carbono orgánico del surfactante ($C_{19}H_{42}BrN$) intercambiado. Teniendo en cuenta que la CIC de la arcilla sódica es de 66.1 meq/100 g, la fracción de carga compensada por el intercambio de los iones Na^+ por los cationes de $HDTMA^+$ fue del 48.6%.

3.1.3 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de DRX de alginato en polvo (Alg), ABent-Na, organoarcilla (OB-HDTMA) y del compuesto organoarcilla-alginato al 2% (OB-HDTMA(2%)/Alg) se presentan en la [Figura 3.1](#). El difractograma del alginato es característico de una estructura amorfa. La ABent-Na exhibe una señal que corresponde a un espaciado basal d_{001} de 15.01 Å, atribuida al mineral esmectita [1]. El valor de la señal d_{001} aumentó en la organoarcilla a 19.06 Å, debido a la intercalación del catión de hexadeciltrimetilamonio en el espacio interlaminar de la bentonita sódica. Estos resultados son similares a los reportados en la literatura para la síntesis de organoarcillas [3, 4]. Finalmente, el patrón de difracción de rayos X de la organobentonita encapsulada en la matriz de alginato (OB-HDTMA(2%)/Alg) no presentó cambios del espaciado basal (d_{001}), lo que indica que no se incorporó alginato en el espacio interlaminar de la arcilla [5].

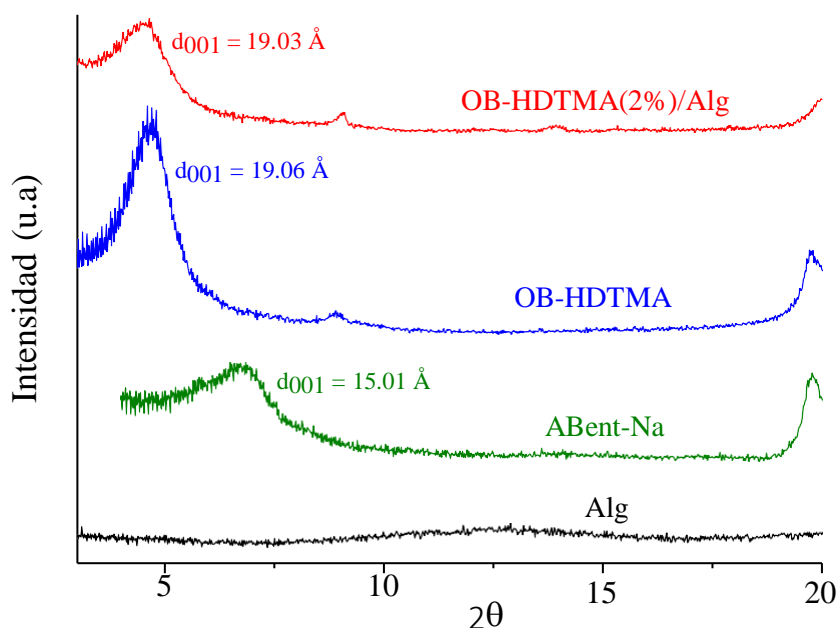


Figura 3.1 Patrones de difracción de rayos X del alginato (Alg), arcilla sódica (ABent-Na), organobentonita (OB-HDTMA) y el compuesto organoarcilla-alginato OB-HDTMA(2%)/Alg.

3.1.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

En la [Figura 3.2](#) se presentan los espectros FT-IR para Alg, OB-HDTMA y el compuesto OB-HDTMA(2%)/Alg. El alginato presenta una banda de absorción a 3456 cm^{-1} , atribuida al estiramiento del grupo OH [6], las bandas a 1610 y 1423 cm^{-1} se deben a las vibraciones asimétricas y simétricas del grupo carboxilo (COO^-) de la molécula de alginato, respectivamente [7, 8].

El espectro de la OB-HDTMA exhibe una banda a 3620 cm^{-1} , asociada al modo de estiramiento OH del aluminio octaédrico (Al-OH-Al) [4] y las señales en 3414 y 1647 cm^{-1} son debidas al estiramiento de los grupos OH del agua en el espacio interlaminar de la arcilla [5, 9]. Las bandas a 2926 , 2852 y 1473 cm^{-1} se asocian a los estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos metileno ($n\text{CH}_2$), señales que son características de arcillas modificadas con el surfactante HDTMA [5, 10]. Una señal pronunciada a 1006 cm^{-1} se atribuye al estiramiento de los grupos Si-O de las capas de los silicatos, al igual que la señal de 800 cm^{-1} [1, 11]. Las bandas a 725 y 609 cm^{-1} corresponden a las vibraciones ocasionadas por Si-O-Al y Si-O-Si en la capa tetraédrica, respectivamente [5, 12]. Finalmente, el análisis FT-IR del compuesto OB-HDTMA(2%)/Alg presentó las mismas señales de la organoarcilla. Resultados similares fueron obtenidos por [Djebri et al. \(2016\)](#) y [Garmia et al. \(2018\)](#) en la caracterización FT-IR de las perlas adsorbentes de bentonita modificada encapsulada en alginato de calcio [5, 8].

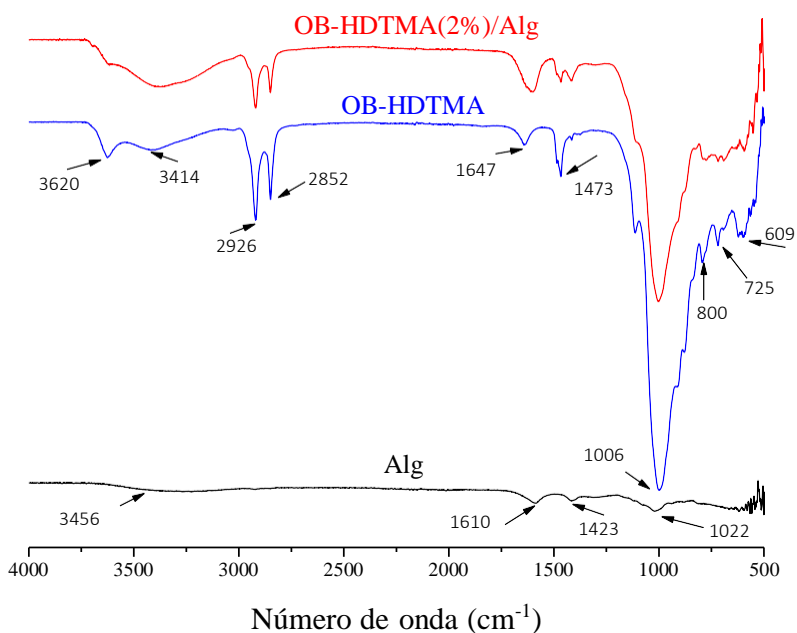
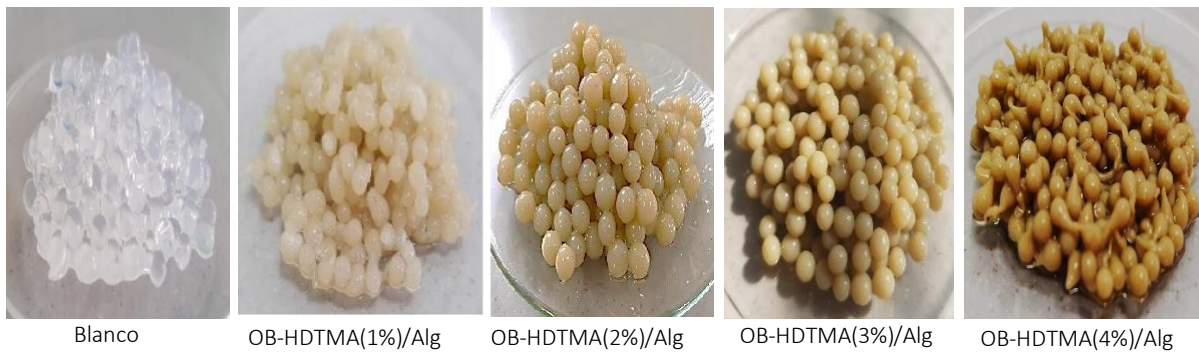


Figura 3.2 Espectros FT-IR de alginato (Alg), organobentonita (OB-HDTMA) y el compuesto organoarcilla-alginato OB-HDTMA(2%)/Alg.

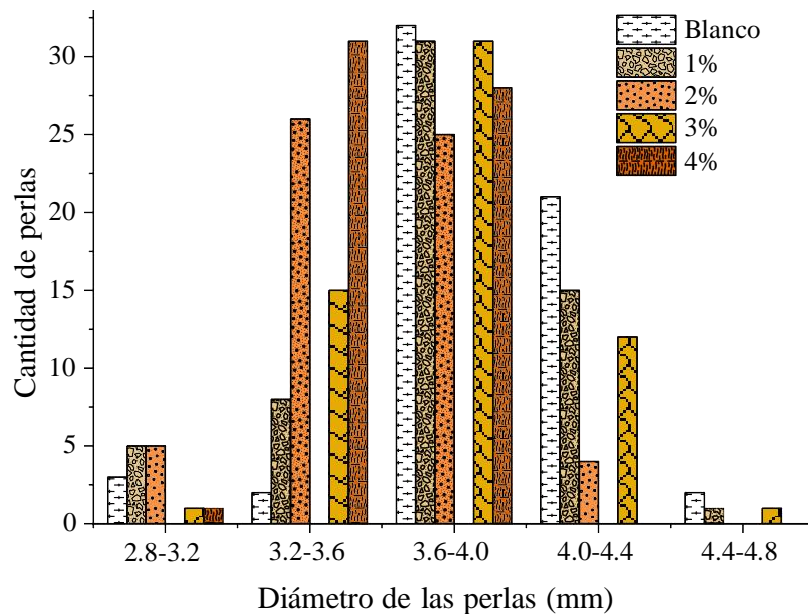
3.1.5 Diámetro de los compósitos organoarcilla-alginato

Las perlas de organoarcilla-alginato a las diferentes concentraciones de OB-HDTMA y de solo alginato (blanco) se muestran en la [Figura 3.3](#). Las perlas obtenidas presentaron forma esférica, exceptuando el compuesto de OB-HDTMA(4%)/Alg, que tiene una forma ligeramente ovalada. En general, el color de las perlas está asociado con la concentración de organoarcilla en el compuesto, y este se hace más intenso cuando la cantidad de OB-HDTMA es mayor.



[Figura 3.3](#) Compósitos de organoarcilla-alginato con diferentes proporciones de organoarcilla.

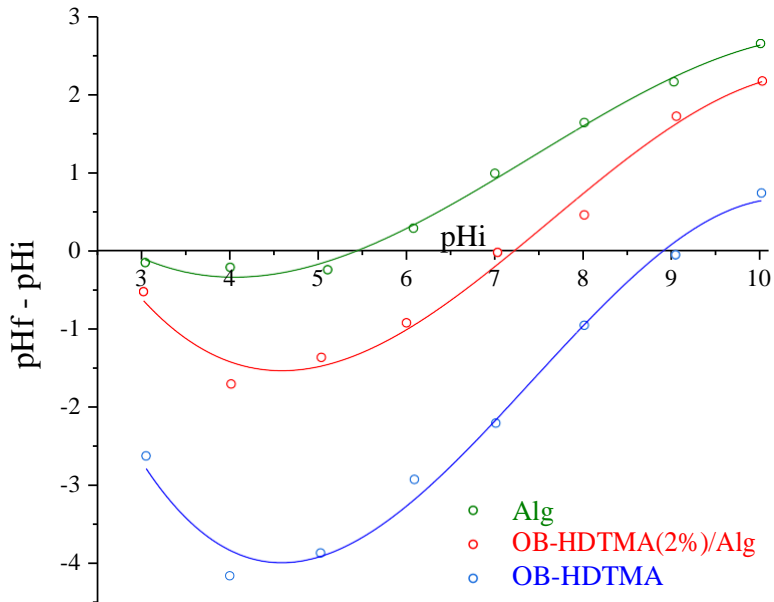
La distribución del tamaño de los compósitos organoarcilla-alginato y perlas de alginato se presenta en la [Figura 3.4](#). Las perlas se prepararon goteando la suspensión de alginato o organoarcilla/alginato con la misma pipeta Pasteur, sin embargo, el diámetro de los compósitos varió entre 2.8 y 4.8 mm. La mayoría de los compósitos presentaron un diámetro en el rango entre 3.6 y 4.0 mm, independientemente de la cantidad de organoarcilla contenida en ellos.



[Figura 3.4](#). Distribución del diámetro de los compósitos organoarcilla-alginato.

3.1.6 Punto de carga cero (PZC)

Los resultados de los ensayos de punto de carga cero (pH_{pzc}) se observan en la [Figura 3.5](#). Los valores del pH_{pzc} para las perlas de alginato (Alg), la organoarcilla en polvo (OB-HDTMA) y los compósitos organoarcilla-alginato (OB-HDTMA(2%)/Alg) fueron de 5.5, 8.9 y 7.3, respectivamente. Este parámetro es necesario para establecer la afinidad particular de un determinado adsorbente por un adsorbato específico [13].



[Figura 3.5](#). Punto de carga cero de la superficie de: perlas de alginato, organoarcilla y compósitos de organoarcilla-alginato.

Dado que el PZC se define como el valor del pH en el cual la carga neta total de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra [14], valores de pH mayores que el PZC generan una superficie cargada negativamente, la cual puede atraer iones de carga positiva (cationes). De forma análoga, a pH menores al PZC, la superficie del material se encuentra cargada positivamente y puede atraer aniones [15].

El Cr(VI) en solución acuosa se encuentra principalmente en forma de los oxianiones bicromato ($HCrO_4^-$), cromato (CrO_4^{2-}) y dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) [16], por tanto, la remoción de estas especies se verá favorecida a pH menores del PZC del material adsorbente. [Djebri et al. \(2016\)](#) y [Garmia et al. \(2018\)](#) encontraron valores de pH_{pzc} para la arcilla modificada-soportada en una matriz de alginato similares a los obtenidos en este estudio, y los materiales fueron utilizados para la adsorción de un colorante catiónico [8] y 2,4-diclorofenol [5].

3.2 Curva de calibración para la cuantificación de Cr(VI)

En la [Figura 3.6](#) se observa la curva de calibración para la cuantificación de cromo hexavalente, con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9995. Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) fueron 0.0141 y 0.0332 mg/L, respectivamente, y se calcularon a partir de la metodología propuesta por [Miller and Miller \(2002\)](#) [17]. La ecuación del ajuste lineal fue: $y = 0.796 X + 0.0054$, donde (y) representa la absorbancia de la muestra a analizar y (x) es la concentración de Cr(VI) en mg/L.

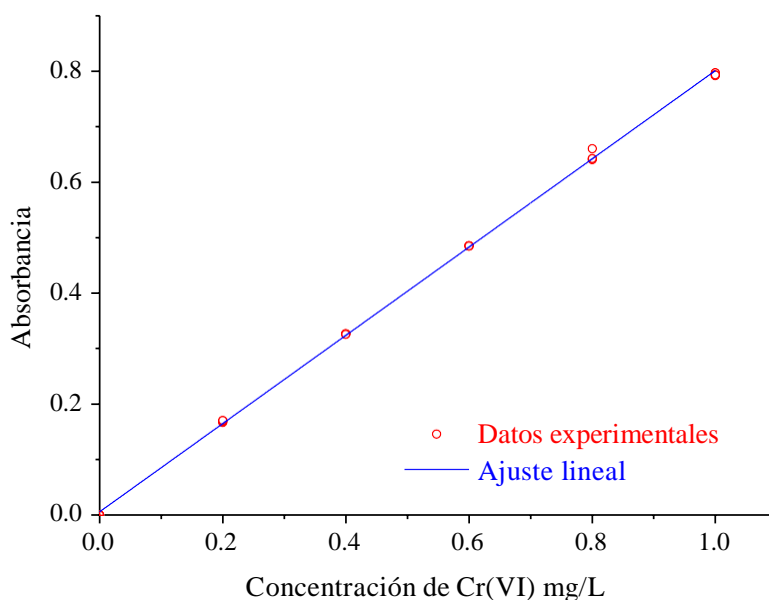


Figura 3.6. Curva de calibración de cromo hexavalente.

3.3 Evaluación de parámetros de adsorción

3.3.1 Adsorción tipo batch

A continuación, se presentan los resultados de los ensayos iniciales de adsorción de cromo hexavalente realizados en modo batch, con los cuales se analizó la influencia de la cantidad de organoarcilla en la síntesis del compuesto y el pH de la solución.

3.3.1.1 Evaluación del efecto de la cantidad de organoarcilla en la síntesis del compuesto

La cantidad de organoarcilla en la síntesis del compuesto OB-HDTMA/Alg es un factor importante en el proceso de adsorción de cromo, ya que permite establecer la concentración adecuada de fase activa a ser encapsulada en la matriz de alginato de sodio. En la [Figura 3.7](#) se aprecia la evolución en la remoción de Cr(VI) en el tiempo, utilizando compósitos con diferente concentración de fase activa, así como el blanco de perlas de alginato sin organoarcilla. A los 60 minutos de tiempo de contacto de adsorción, la remoción de Cr(VI) del blanco fue del 21.46%, en tanto que los compósitos de OB-HDTMA/Alg presentaron remociones entre el 46.6-65.7%, siendo mayor para el adsorbente con menor concentración de organoarcilla.

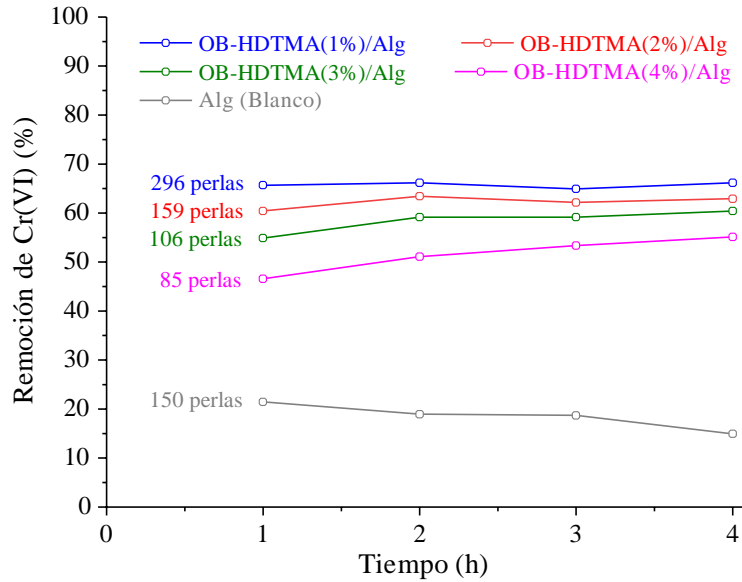


Figura 3.7. Evaluación de la concentración de organoarcilla en los compósitos para la adsorción de Cr(VI). Condiciones de ensayo: $[Cr(VI)] = 25 \text{ mg/L}$, $V = 50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 3.4$, agitación = 150 rpm, masa de organoarcilla en los compósitos = 0.22 g, $T \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

La adsorción de Cr(VI) en los compósitos de OB-HDTMA/Alg con 1, 2 y 3% se estabilizó después de la segunda hora de contacto, lo cual indica una rápida saturación de los sitios activos en el compósito [18]. Agrawal et al. (2011) estudiaron la adsorción de cromo hexavalente sobre compósitos de alginato impregnados con óxido de hierro, y encontraron que la adsorción ocurre durante los primeros 30 minutos, y después de este tiempo, la remoción tiende a estabilizarse y se alcanza el equilibrio [19]. Para el compósito OB-HDTMA(4%)/Alg se presentó un ligero aumento en la remoción de Cr(VI) entre 1 y 4 horas. En general, a medida que aumenta la concentración de organoarcilla en los compósitos OB-HDTMA/Alg, disminuye la remoción de Cr(VI). Esto se debe a que cuando la concentración de organoarcilla en el compósito es elevada, puede ocurrir aglomeración de las partículas, disminuyendo la capacidad de adsorción de los sitios activos [14, 20]. Para los compósitos de OB-HDTMA(1%)/Alg y OB-HDTMA(2%)/Alg la remoción de Cr(VI) en la primera hora fue del 65.67 y 60.40%, respectivamente. Para el blanco (perlas de alginato) la máxima remoción de Cr(VI) ocurrió en la primera hora (21.46%) y después de este tiempo se encontró una ligera desorción.

Es importante mencionar que para los ensayos de remoción de Cr(VI) con OB-HDTMA(1%)/Alg y OB-HDTMA(2%)/Alg, se utilizaron 296 y 159 perlas, respectivamente, las cuales garantizan una cantidad de 0.22 g de organoarcilla en los compósitos. Aunque los compósitos OB-HDTMA(1%)/Alg tiene mayor remoción de Cr(VI) (65.67%), esto se debe también a la mayor cantidad de perlas usadas. Por lo tanto, se puede concluir que los compósitos OB-HDTMA(2%)/Alg presentan mejores propiedades para la adsorción. Edathil et al. (2018) y Oussalah et al. (2019) obtuvieron resultados similares en la adsorción de ácidos orgánicos y

colorantes (rojo Congo y azul de metileno) utilizando compuestos híbridos de arcilla-alginato, donde la cantidad de arcilla empleada para la elaboración de compósitos fue del 2% m/v [3, 21].

3.3.1.2 Evaluación del efecto de pH de la solución

El valor del pH de la solución influye en el proceso de adsorción. Generalmente, las características químicas superficiales de los adsorbentes se ven alteradas por este parámetro, además del estado iónico del adsorbato [22]. Para el estudio del pH se evaluó un rango de pH entre 3 y 8, aunque las aguas residuales de curtiembre presentan valores de pH entre 3.5 y 4.0 [23, 24].

En la Figura 3.8 se muestra la remoción de Cr(VI) a diferentes pH en función del tiempo, la cual se vio favorecida a pH 3, con una remoción máxima de 70.20% en un periodo de 90 min. A pH 4 la remoción de Cr(VI) decrece ligeramente, pasando a 64.95% en el mismo tiempo, y para pH superiores a 4 se observó un efecto negativo sobre la remoción, con un 12.19% a pH 8. Esto indica que la adsorción de cromo disminuye con el aumento del pH, por lo tanto, la eficiencia de remoción de Cr(VI) depende del pH de la solución, y se rige por las especies de cromo presentes a los diferentes valores pH y la carga en la superficie del adsorbente. Los iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y HCrO_4^- predominan en el rango de pH de 2-6, mientras que CrO_4^{2-} es el ion mayoritario cuando el pH es mayor a 6 [25, 26].

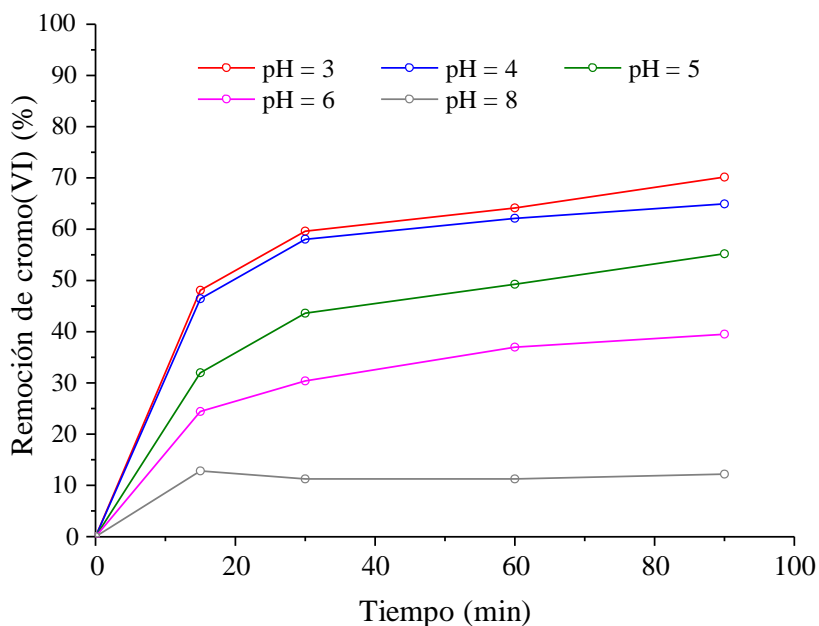


Figura 3.8. Evaluación del pH en la adsorción de Cr(VI) empleando OB-HDTMA(2%)/Alg. Condiciones de ensayo: $[\text{Cr(VI)}] = 25 \text{ mg/L}$, $V = 50 \text{ mL}$, agitación = 150 rpm, 159 perlas que contienen 0.22 g organoarcilla, $T \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

De lo anterior se concluye que a pH ácido se remueven principalmente iones HCrO_4^- , los cuales se unen al catión de la sal de amonio (HDTMA^+) en la organoarcilla encapsulada en alginato. A pH mayor a 6, se eliminan los iones CrO_4^{2-} , que por sus dos cargas negativas requieren de dos sitios activos de HDTMA^+ para adsorber un anión, siendo esta una de las razones por la cual disminuye la remoción de Cr(VI). Esto coincide con estudios anteriores que demuestran que el pH óptimo para la remoción de Cr(VI) con organoarcilla sintetizada con HDTMA-Br es de 3.4 [27]. Por consiguiente, se decidió trabajar a un pH de 3.4 para los ensayos posteriores de adsorción en columna empacada. Otra razón por la cual disminuye la eficiencia de la remoción de iones de cromo en medio alcalino se debe a la competencia por los sitios activos del compósito entre iones OH^- y los aniones CrO_4^{2-} [19].

3.3.2 Adsorción en columna de lecho empacado

3.3.2.1 Evaluación del efecto de la velocidad de flujo

Para la adsorción de Cr(VI) se emplearon cuatro flujos (1.0 ± 0.1 , 2.0 ± 0.1 , 3.0 ± 0.1 y 4.0 ± 0.1 mL/min) y las curvas de ruptura respectivas se muestran en la Figura 3.9, donde se aprecia que al incrementar el caudal, la forma de la curva se hace cada vez más pronunciada. Los parámetros del proceso calculados para los diferentes flujos se presentan en la Tabla 3.2.

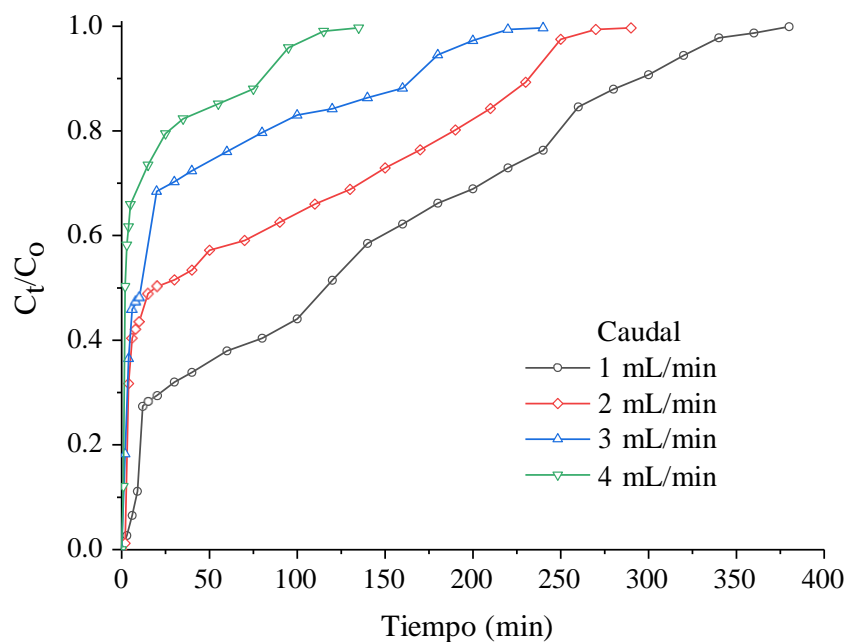


Figura 3.9 Curvas de avance para la remoción de Cr(VI) utilizando compósitos de OB-HDTMA(2%)/Alg a diferentes caudales. Condiciones de ensayo: $[\text{Cr(VI)}] = 20 \text{ mg/L}$, Altura = 10 cm, pH = 3.4, masa de compósitos en la columna = 4.103 g, $T \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Al aumentar el flujo de 1 a 4 mL/min, el tiempo de ruptura T_b disminuyó de 8.25 a 0.82 min, al igual que el tiempo donde el lecho se satura completamente, t_a , que pasó de 323.50 a 92.72 min. La capacidad de adsorción q_e mostró una ligera disminución (3.1%) cuando el flujo se incrementó de 1 a 3 mL/min, en tanto, que un aumento del flujo de 3 a 4 mL/min disminuyó el valor de q_e en un 42.8%.

Tabla 3.2. Parámetros experimentales de cada curva de avance para la evaluación de la velocidad de flujo en la adsorción de Cr(VI).

Flujo (mL/min)	T_b (min)	T_a (min)	q_{total} (mg)	W_{total} (mg)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	V_{ef} (mL)	R (%)
1	8.25	323.50	2.665	7.60	0.649	15.26	323.5	35.06
2	2.57	243.92	2.596	11.60	0.633	18.46	487.8	22.38
3	1.09	183.36	2.580	14.40	0.629	21.49	550.1	17.92
4	0.82	92.72	1.475	10.80	0.360	25.14	370.9	13.66

Condiciones de ensayo: [Cr(VI)] = 20 mg/L, Altura = 10 cm, pH = 3.4, masa de compósitos en la columna = 4.103 g, $T \approx 20$ °C.

La influencia del caudal en la eficiencia de la columna se puede explicar en función de la turbulencia y el tiempo de contacto. A medida que aumenta el caudal, aumenta la velocidad del flujo de los iones de Cr(VI), y esto conduce a una menor resistencia a la transferencia de masa en la superficie del adsorbente, generando una rápida saturación de la columna [28]. El tiempo de contacto entre el adsorbente y adsorbato presenta una relación inversa con el caudal, y cuando el flujo se incrementa, los iones Cr(VI) tienen un menor tiempo de contacto para la difusión e interacción con los sitios activos del compósito [29].

Es importante resaltar que para todos los ensayos de adsorción en continuo, la remoción de Cr(VI) ocurrió en los primeros 10 minutos, por ello, la parte inicial de la curva de ruptura aumenta monótonicamente. Castro et al. (2019) encontraron que la adsorción de Cr(VI) sobre arcilla modificada con HDTMA-Br era muy rápida y ocurría en los primeros 20 min [27]. Resultados similares fueron obtenidos por Thanos et al. (2012), quienes reportaron que la adsorción de iones cromato sobre minerales modificados con HDTMA-Br se produce a una velocidad alta en los primeros 10 min [30]. Curvas de avance con tendencia semejante fueron presentadas por Agrawal et al. (2011), Oliveira et al. (2020) y Gutiérrez López et al. (2020) [19, 31, 32].

3.3.2.2 Evaluación del efecto de la altura de lecho

Con el fin de analizar el efecto de la altura de lecho en las curvas de ruptura, se realizaron ensayos de adsorción de Cr(VI) en columna con 10, 15 y 20 cm de lecho empacado de compósitos. En la Figura 3.10 se presentan las curvas de ruptura obtenidas para estos ensayos y en la Tabla 3.3 se resumen los parámetros calculados.

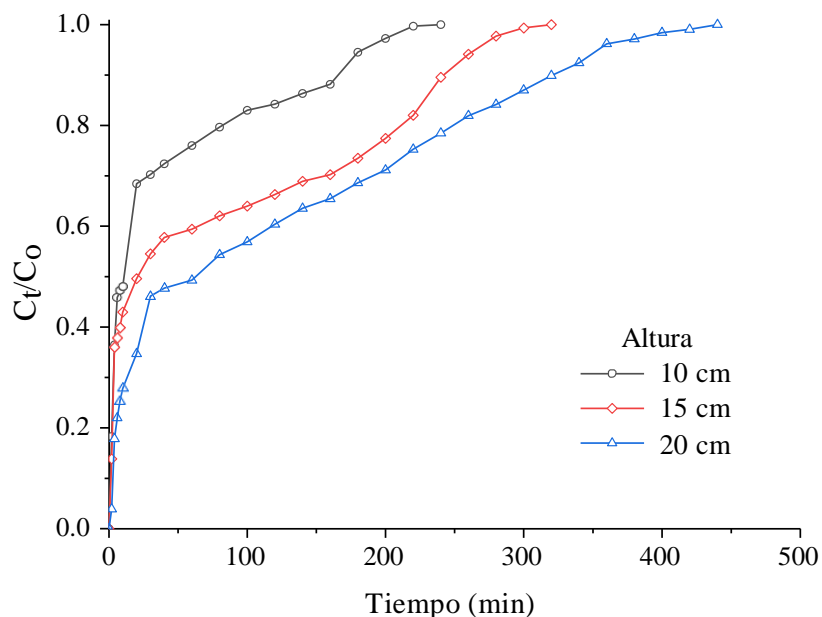


Figura 3.10 Curvas de avance para la remoción de Cr(VI) utilizando compósitos de OB-HDTMA(2%)/Alg a diferentes profundidades de lecho. Condiciones de ensayo: Flujo = 3 mL/min, Altura = 15 cm, pH = 3.4, masa de compósitos en la columna = 5.968 g, $T \approx 20^\circ\text{C}$.

El tiempo de ruptura T_b aumentó de 1.09 a 2.87 min, con el incremento de altura del lecho de 10 a 20 cm. El tiempo de agotamiento T_a fue mayor cuando la altura del lecho se aumentó a 20 cm. Cuando se duplica la altura del lecho (de 10 a 20 cm), la capacidad de adsorción q_e y la remoción de Cr(VI) aumentaron en un 51.7 y 65.5%, respectivamente. Por tanto, para los siguientes ensayos se seleccionó una altura media, equivalente a 15 cm.

A partir de la **Figura 3.10** y **Tabla 3.3** se concluye que la remoción de Cr(VI) se vio favorecida con el incremento en la altura del lecho, debido a una mayor cantidad de adsorbente en la columna y mayor disponibilidad de sitios activos para la adsorción de iones Cr(VI) [33]. Además, con el aumento de la altura del lecho, el tiempo de contacto de los iones del adsorbato con el compósito es mayor, favoreciendo el proceso de adsorción [34].

Tabla 3.3. Parámetros experimentales de cada curva de avance para la evaluación de la altura del lecho en la adsorción de Cr(VI).

Altura (cm)	T_b (min)	T_a (min)	q_{total} (mg)	w_{total} (mg)	q_e (mg/g)	V_{ef} (mL)	C_e (mg/L)	R (%)
10	1.09	183.036	2.580	14.40	0.629	549.1	21.53	17.92
15	1.44	264.94	4.753	19.20	0.796	794.8	18.18	24.75
20	2.87	353.69	7.827	26.40	0.954	1061.1	17.50	29.65

Condiciones de ensayo: Flujo = 3 mL/min, $[\text{Cr(VI)}] = 20 \text{ mg/L}$, pH = 3.4, masa de compósitos en la columna: 10 cm = 4.103 g, 15 cm = 5.968 g, 20 cm = 8.206 g, $T \approx 20^\circ\text{C}$.

3.3.2.3 Evaluación del efecto de la concentración inicial del adsorbato

En el presente estudio se llevaron a cabo experimentos de adsorción en columna variando la concentración inicial de Cr(VI) entre 10 y 30 mg/L. Los datos experimentales de las curvas de ruptura se muestran en la [Figura 3.11](#), y los parámetros calculados se resumen en la [Tabla 3.4](#).

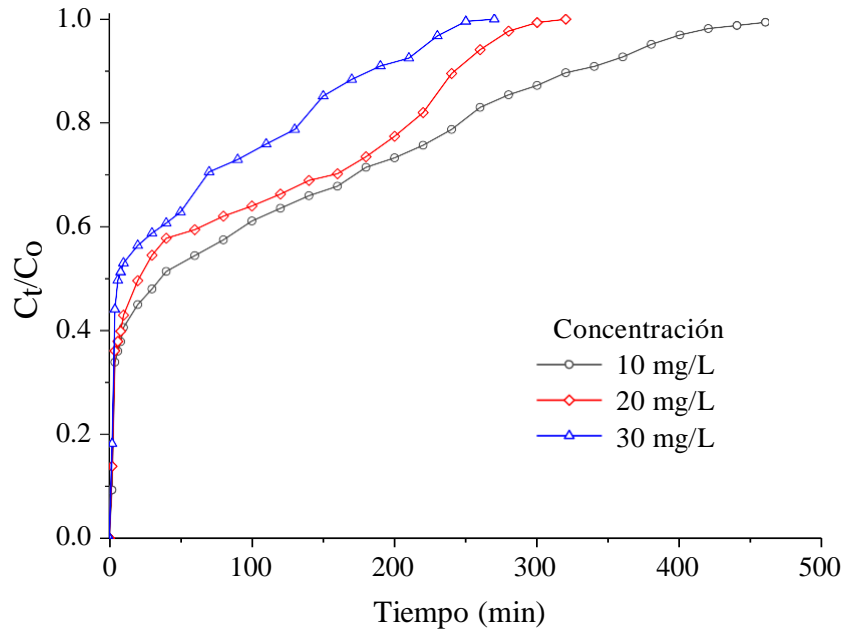


Figura 3.11 Curvas de avance para la remoción de Cr(VI) utilizando compósitos de OB-HDTMA(2%)/Alg a diferentes concentraciones iniciales de la solución de Cr(VI). Condiciones de ensayo: Flujo = 3 mL/min, altura = 15 cm, pH = 3.4, masa de compósitos en la columna = 5.968 g, $T \approx 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabla 3.4. Parámetros experimentales de cada curva de avance para la evaluación de la concentración inicial de la solución en la adsorción de Cr(VI).

Concentración (mg/L)	T_b (min)	T_a (min)	Q_{total} (mg)	W_{total} (mg)	q_e (mg/g)	V_{ef} (mL)	C_e (mg/L)	R (%)
10	2.05	378.83	3.463	13.80	0.580	1136.5	9.10	25.09
20	1.44	264.94	4.753	19.20	0.796	794.8	18.18	24.75
30	1.09	221.71	5.673	24.30	0.951	665.1	28.01	23.34

Condiciones de ensayo: Flujo = 3 mL/min, Altura = 15 cm, pH = 3.4, masa de compósitos en la columna = 5.968 g, $T \approx 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A medida que aumenta la concentración inicial de Cr(VI) de 10 a 30 mg/L, el tiempo de ruptura T_b y el tiempo de agotamiento T_a disminuyen, mientras que la capacidad de adsorción q_e se ve favorecida, aumentando en un 64.0%. Sin embargo, la remoción de Cr(VI) disminuyó levemente (7.1%) con el incremento en la concentración del adsorbato.

El aumento en la capacidad de adsorción de iones Cr(VI) se atribuye a una mayor fuerza motriz proporcionada por el incremento en la concentración inicial, haciendo que la resistencia a la transferencia de masa sea menor [34]. Este comportamiento es semejante al reportado por Nithya et al.(2020), quienes realizaron ensayos de adsorción de iones de cromo en una columna empacada con frutos secos pulverizados de la planta *Lantana cámara* tratados con ácido sulfúrico [35].

El efecto de la concentración inicial en las curvas de ruptura es un factor limitante, debido a que una masa determinada de adsorbente sólo puede remover una cantidad definida de adsorbato, por tanto, cuanto más concentrada es la solución inicial, menor es el volumen de solución que se puede tratar en la columna [28].

3.4 Evaluación de los modelos de ajuste de las curvas de ruptura

Los modelos cinéticos de ajuste de las curvas de ruptura se utilizan para predecir el comportamiento de adsorción de un determinado adsorbato en una columna de lecho empacado, y de esta manera estimar los parámetros necesarios para un posible diseño o implementación a escala industrial. En este trabajo se han seleccionado los modelos cinéticos de Log Thomas, Yan, dosis-respuesta modificado y Log Bohart-Adams para el ajuste de los datos experimentales de las curvas de ruptura.

3.4.1 Modelo de Log Thomas

El modelo de Log Thomas es uno de los modelos más aplicados para el estudio de la cinética de adsorción en columna. Ofrece la posibilidad de estimar la velocidad y capacidad de adsorción en partículas sólidas, asumiendo una cinética reversible de segundo orden e isoterma de Langmuir [36]. En la Figura 3.12 se observa la comparación entre las curvas de ruptura experimentales y las estimadas por el modelo a diferentes caudales, alturas de lecho, y concentraciones iniciales de Cr(VI). En la Tabla 3.5 se presentan los datos de la constante cinética del modelo Log Thomas (K_T), la capacidad máxima de adsorción (q_T), junto con los coeficientes de correlación.

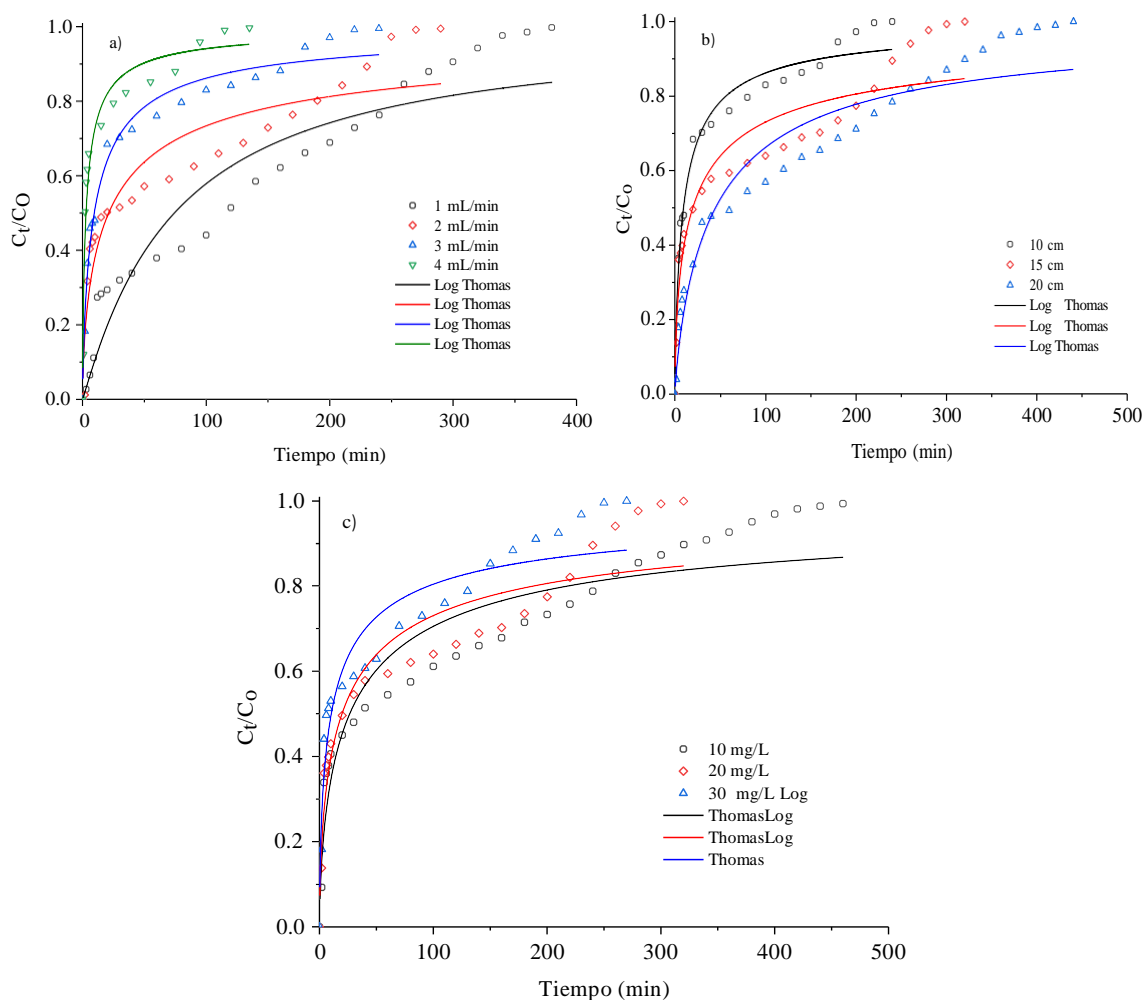


Figura 3.12. Ajuste del modelo logarítmico de Thomas para describir el efecto de (a) caudal, (b) altura del lecho y (c) concentración inicial en la adsorción de Cr(VI) sobre los compósitos de organoarcilla-alginato.

Tabla 3.5. Parámetros del modelo Log Thomas para la adsorción de Cr(VI) sobre compósitos de organoarcilla-alginato.

Q (mL/min)	H (cm)	C_o (mg/L)	m (g)	Modelo Log Thomas		
				K_T [mL/(mg min)]	q_T (mg/g)	R^2
<u>1</u>	10	20	4.103	0.617 ± 0.116	0.362 ± 0.039	0.917
<u>2</u>	10	20	4.103	0.653 ± 0.074	0.206 ± 0.034	0.895
<u>3</u>	10	20	4.103	0.779 ± 0.048	0.139 ± 0.012	0.980
<u>4</u>	10	20	4.103	0.781 ± 0.112	0.056 ± 0.009	0.944
3	<u>10</u>	20	4.103	0.779 ± 0.049	0.139 ± 0.012	0.980
3	<u>15</u>	20	5.968	0.615 ± 0.065	0.199 ± 0.034	0.904
3	<u>20</u>	20	8.206	0.539 ± 0.069	0.328 ± 0.037	0.938

Q (mL/min)	H (cm)	C_o (mg/L)	m (g)	Modelo Log Thomas		
				K_T [mL/(mg min)]	q_T (mg/g)	R^2
3	15	<u>10</u>	5.968	0.657 ± 0.058	0.134 ± 0.020	0.909
3	15	<u>20</u>	5.968	0.615 ± 0.065	0.199 ± 0.034	0.904
3	15	<u>30</u>	5.968	0.523 ± 0.065	0.257 ± 0.026	0.923

Los parámetros cinéticos del modelo Log Thomas nos muestran que a medida que aumenta el caudal se incrementa K_T , debido a la disminución en la resistencia al transporte de masa [37], mientras que q_T presenta un comportamiento opuesto, disminuyendo a medida que aumenta el caudal. La constante K_T disminuye a medida que aumenta la altura y q_T se incrementa con la altura del lecho. El comportamiento de K_T y q_T con la concentración es similar al de la altura del lecho, es decir, al incrementar la concentración inicial del adsorbato, K_T disminuye y q_T aumenta. En general, los valores de la constante de Thomas (K_T) aumentaron con un aumento en los valores de Q y disminuyeron con un aumento en H y C_o , esta observación implica que el mecanismo de adsorción no está controlado por la transferencia de masa en la interfase del adsorbente [37, 38]. Los coeficientes de correlación R^2 de ajuste de los datos experimentales al modelo Log Thomas fueron mayores a 0.9. El comportamiento de las variables del modelo Log Thomas obtenidos en este trabajo es similar al de los estudios de González-López et al. (2020) y Wang et al. (2021), quienes realizaron ensayos de adsorción de Cr(VI) en una columna de lecho empacado con compósitos de quitosano [39], y adsorción selectiva de paladio (II) usando polietilenimina-quitina [40], respectivamente.

3.4.2 Modelo de Yan

Este modelo se basa en los modelos de Thomas y Bohart-Adams, con la excepción de que es adecuado para el ajuste de curvas de avance de tipo asimétrico, es decir, no tienen una forma sigmoidea ideal [41]. En algunos casos, las curvas de ruptura tienen una alta dispersión axial debido a las altas velocidades de flujo o una rápida adsorción, por esta razón, los perfiles de concentración en las curvas de ruptura tienden a ser asimétricos y es posible que los modelos tradicionales para el análisis de una curva de ruptura no se ajusten a los datos experimentales. El modelo de Yan se desarrolló para describir de forma adecuada los perfiles de concentración en las curvas de avance de adsorción en columnas de lecho empacado [42]. Los valores de los parámetros del modelo Yan de la capacidad máxima de adsorción (q_Y) y la constante cinética de Yan (k_Y) se presentan en la Figura 3.13, y en la Tabla 3.6 se muestra el ajuste de los datos de las curvas de ruptura experimentales al modelo.

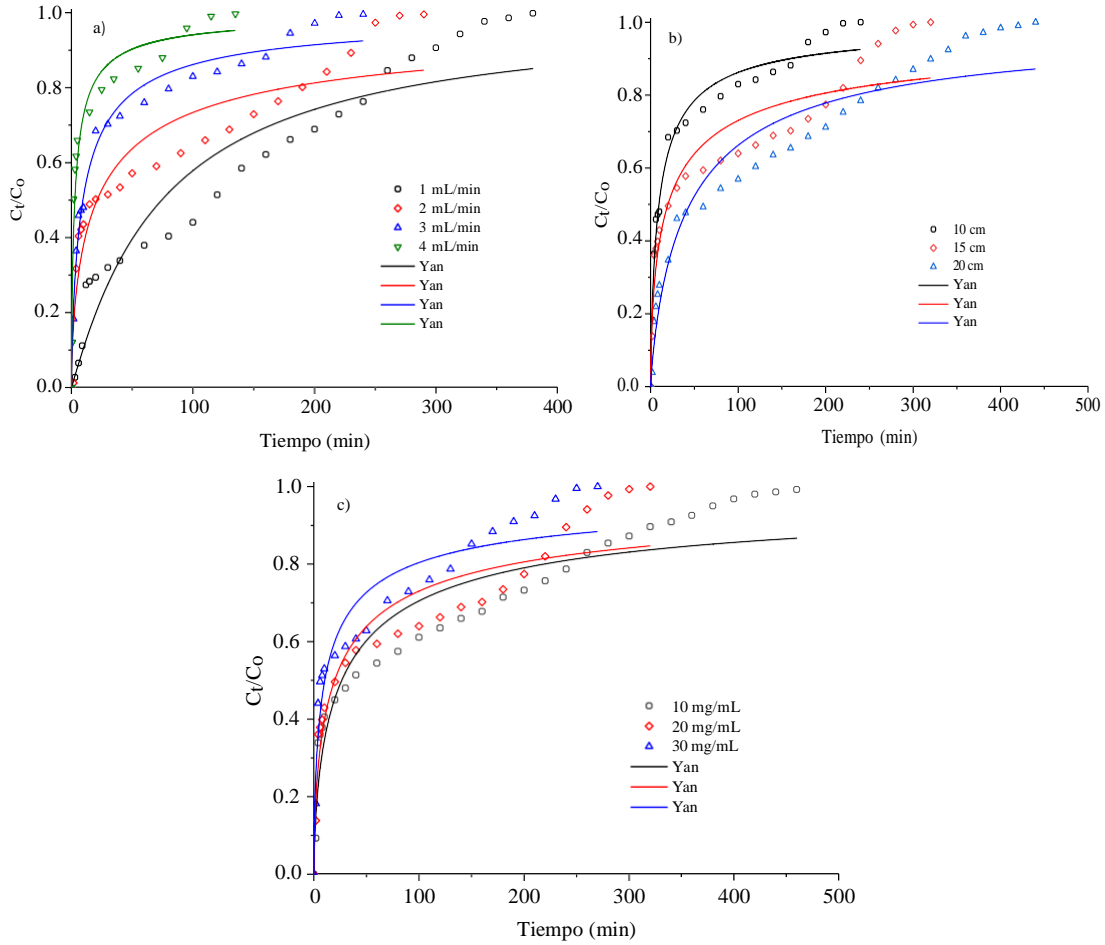


Figura 3.13. Ajuste del modelo Yan para describir el efecto de (a) caudal, (b) altura del lecho y (c) concentración inicial en la adsorción de Cr(VI) sobre los compósitos de organoarcilla-alginato.

Tabla 3.6. Parámetros del modelo Yan para la adsorción de Cr(VI) sobre compósitos de organoarcilla-alginato.

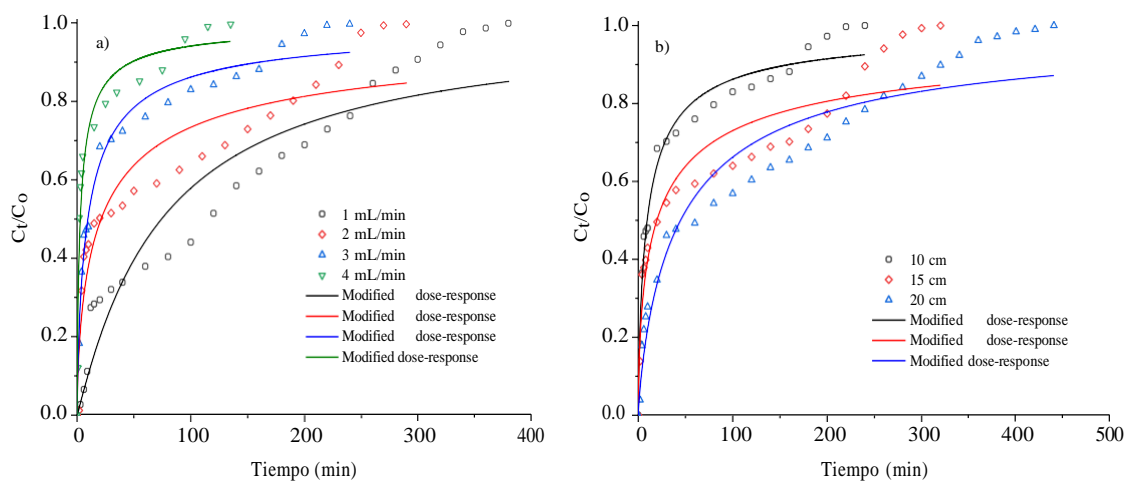
Q (mL/min)	H (cm)	C_o (mg/L)	m (g)	Modelo Yan		
				K_Y (mL/min mg)	q_Y (mg/g)	R^2
<u>1</u>	10	20	4.103	53.417 ± 5.793	0.339 ± 0.041	0.917
<u>2</u>	10	20	4.103	65.329 ± 7.393	0.316 ± 0.050	0.895
<u>3</u>	10	20	4.103	116.626 ± 7.241	0.179 ± 0.015	0.978
<u>4</u>	10	20	4.103	156.074 ± 22.310	0.072 ± 0.013	0.944
3	<u>10</u>	20	4.103	116.626 ± 7.241	0.179 ± 0.015	0.978
3	<u>15</u>	20	5.968	92.203 ± 9.808	0.323 ± 0.050	0.904
3	<u>20</u>	20	8.206	125.919 ± 10.427	0.390 ± 0.041	0.938

Q (mL/min)	H (cm)	C_o (mg/L)	m (g)	Modelo Yan		
				K_Y (mL/min mg)	q_Y (mg/g)	R^2
3	15	<u>10</u>	5.968	197.265 ± 17.536	0.203 ± 0.026	0.911
3	15	<u>20</u>	5.968	92.203 ± 9.808	0.323 ± 0.050	0.904
3	15	<u>30</u>	5.968	62.312 ± 6.517	0.351 ± 0.037	0.923

Se encontró que q_Y disminuye con el aumento de la velocidad de flujo y aumenta con el incremento de la altura del lecho y la concentración inicial del adsorbato. En el modelo de Yan q_Y representa la pendiente de la curva de ruptura, que se relaciona con la capacidad de remoción de Cr(VI), por lo tanto, un valor alto de q_Y indica una alta retención de iones de Cr(VI) en el adsorbente [43]. Los valores de $R^2 > 0.9$ sugieren una buena correlación de los datos experimentales al modelo Yan. Los valores de la capacidad máxima de adsorción calculados con el modelo Yan son de magnitud equivalente a los calculados con el modelo Log Thomas. Resultados comparables en cuanto a la tendencia del valor de q_Y con las variaciones de caudal, altura de lecho y concentración inicial de la solución, y de similitud entre la capacidad de adsorción calculada con los modelos Yan y Thomas fueron obtenidas por Kumari et al. (2021) y Ma et al. (2020), quienes realizaron ensayos de adsorción de fluoruros [44] y Cr(VI) [45] en aguas.

3.4.3 Modelo de dosis-respuesta modificado

Un modelo numérico simplificado para evaluar el comportamiento dinámico de los datos de adsorción de una columna de lecho empacado es el modelo de dosis-respuesta modificado. Los parámetros del modelo se obtuvieron mediante ajuste no lineal a los datos experimentales de las curvas de ruptura (Figura 3.14) y se presentan en la Tabla 3.7, donde (q_a) es la capacidad de adsorción por masa de adsorbente (mg/g) y (a) es la constante adimensional del modelo.



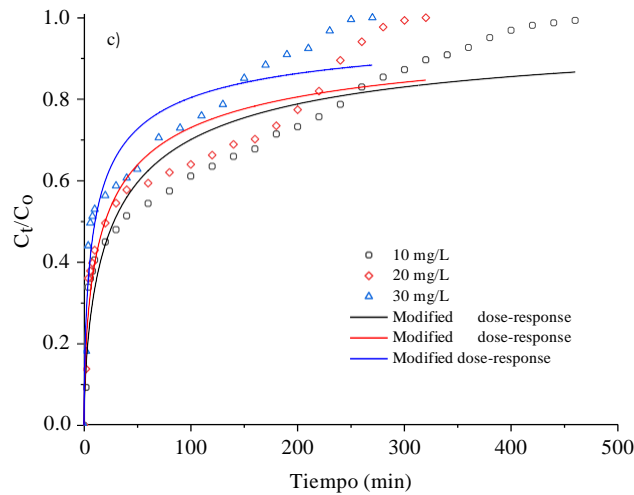


Figura 3.14. Ajuste del modelo de dosis-respuesta modificado para describir el efecto de (a) caudal, (b) altura del lecho y (c) concentración inicial en la adsorción de Cr(VI) sobre los compósitos de organoarcilla-alginato.

Tabla 3.7. Parámetros del modelo dosis-respuesta modificado para la adsorción de Cr(VI) sobre compósitos de organoarcilla-alginato.

Q (mL/min)	H (cm)	C_0 (mg/L)	m (g)	Modelo de dosis-respuesta modificado		
				q_d (mg/g)	a	R^2
<u>1</u>	10	20	4.103	1.440 ± 0.037	1.067 ± 0.116	0.917
<u>2</u>	10	20	4.103	0.960 ± 0.038	0.789 ± 0.074	0.895
<u>3</u>	10	20	4.103	0.872 ± 0.018	0.781 ± 0.048	0.978
<u>4</u>	10	20	4.103	0.699 ± 0.029	0.580 ± 0.112	0.944
3	<u>10</u>	20	4.103	0.872 ± 0.018	0.781 ± 0.048	0.978
3	<u>15</u>	20	5.968	1.029 ± 0.029	0.714 ± 0.065	0.904
3	<u>20</u>	20	8.206	1.128 ± 0.015	0.839 ± 0.069	0.938
3	15	<u>10</u>	5.968	0.971 ± 0.024	0.623 ± 0.060	0.909
3	15	<u>20</u>	5.968	1.029 ± 0.029	0.714 ± 0.065	0.904
3	15	<u>30</u>	5.968	1.989 ± 0.028	0.723 ± 0.065	0.923

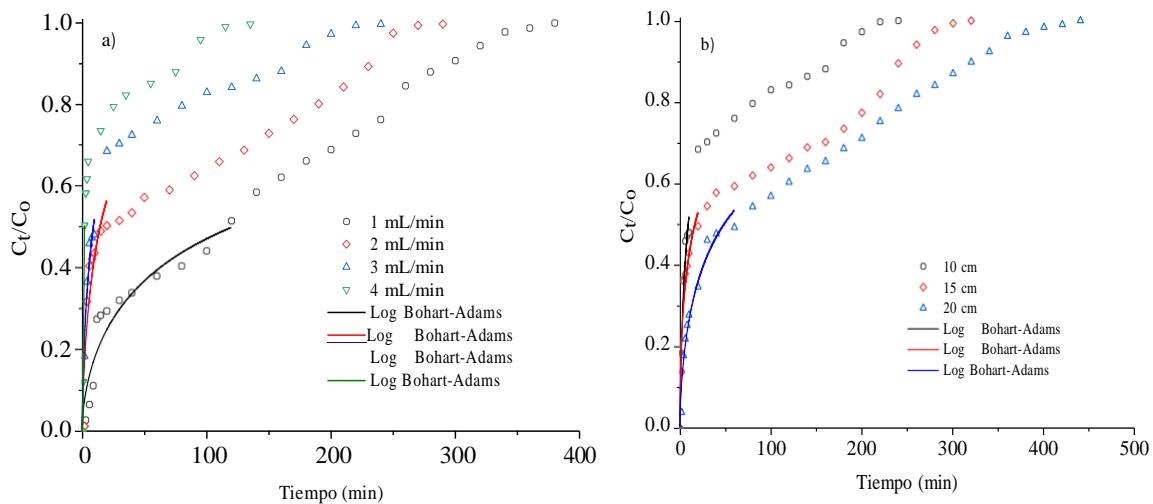
De los resultados presentados en la Tabla 3.7, se puede verificar que a medida que aumenta el flujo de la solución, q_d disminuye, es decir, se reduce la capacidad máxima de adsorción. Otra tendencia ocurre cuando se aumenta la altura del lecho y la concentración inicial, en estos dos casos las capacidades de adsorción aumentan. Esto refuerza lo expresado en los apartados 3.3.2.1 a 3.3.2.3, donde se argumenta que la disminución en la capacidad de adsorción a medida que aumente el flujo se debe a menor tiempo de contacto entre adsorbente/adsorbato y el incremento de (q_d) a medida que aumenta la altura del lecho y concentración inicial es por el aumento de sitios activos y menor resistencia a la transferencia de masa, respectivamente. Khamseh et al. (2018) encontraron esta misma tendencia en su investigación de adsorción de

Torio sobre cáscara de naranja en una columna de lecho empacado [46]. En general, la mejor correlación para este modelo se obtuvo para el caudal de 3 mL/min, altura de lecho de 10 cm y concentración inicial de Cr(VI) de 20 mg/L, con $R^2 = 0.978$.

3.4.4 Modelo de Log Bohart-Adams

El modelo de Log Bohart-Adams solo describe el 50% del proceso de adsorción, es decir, el segmento inicial de la curva de ruptura. En la Figura 3.15 se observa la comparación entre las curvas de ruptura experimentales y predichas por el modelo a diferentes caudales, alturas de lecho, y concentraciones iniciales de Cr(VI). La constante cinética de Bohart-Adams (K_{BA}), la capacidad de adsorción máxima volumétrica (N_o) y el coeficiente de correlación (R^2) se muestran en la Tabla 3.8.

Los valores de K_{BA} se incrementaron con el aumento el caudal y los de N_o disminuyeron. Un comportamiento contrario en los valores de K_{BA} y N_o se encontró para el incremento en la altura del lecho y la concentración inicial de la solución. Teniendo en cuenta que este modelo asume que la transferencia de masa o la dispersión axial del soluto es insignificante, es decir, la adsorción es proporcional a la capacidad del adsorbente y la concentración de adsorbato [47, 48]. Estos resultados son consistentes con los encontrados por Khalifa et al. (2021) en su estudio de adsorción de metales pesados en soluciones acuosas sobre arcilla calcinada [49] y por Achazhiyath Edathil et al. (2020), quienes investigaron la remoción de ácidos orgánicos sobre un compuesto híbrido de arcilla/alginato [21].



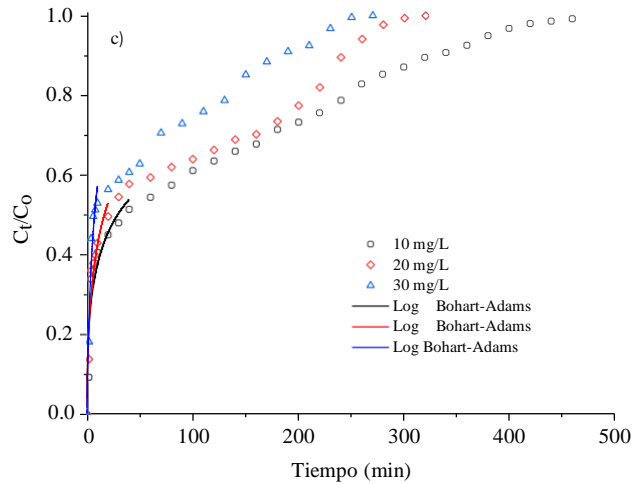


Figura 3.15. Ajuste del modelo logarítmico de Bohart-Adams para describir el efecto de (a) caudal, (b) altura del lecho y (c) concentración inicial en la adsorción de Cr(VI) sobre los compósitos de organoarcilla-alginato.

Tabla 3.8. Parámetros del modelo Log Bohart-Adams para la adsorción de Cr(VI) sobre compósitos de organoarcilla-alginato.

Q (mL/min)	H (cm)	C_0 (mg/L)	m (g)	Modelo de Log Bohart-Adams		
				K_{BA} [L/(mg min)]	N_0 (mg/L)	R^2
<u>1</u>	10	20	4.103	0.613 ± 0.081	308.485 ± 57.544	0.913
<u>2</u>	10	20	4.103	0.819 ± 0.223	73.943 ± 15.671	0.866
<u>3</u>	10	20	4.103	0.824 ± 0.149	69.493 ± 8.315	0.969
<u>4</u>	10	20	4.103	2.879 ± 0.000	20.282 ± 0.000	1.000
3	<u>10</u>	20	4.103	0.824 ± 0.149	69.493 ± 8.315	0.969
3	<u>15</u>	20	5.968	0.609 ± 0.134	83.434 ± 18.769	0.936
3	<u>20</u>	20	8.206	0.550 ± 0.063	184.343 ± 23.037	0.965
3	15	<u>10</u>	5.968	0.682 ± 0.101	73.523 ± 19.314	0.903
3	15	<u>20</u>	5.968	0.609 ± 0.135	83.434 ± 18.769	0.936
3	15	<u>30</u>	5.968	0.385 ± 0.203	94.800 ± 6.991	0.951

Con base en los coeficientes de correlación obtenidos, se puede concluir que el modelo de Log Bohart-Adams reprodujo adecuadamente la parte inicial de la curva de ruptura, lo que indica que el modelo es válido para predecir el comportamiento de adsorción de Cr(VI) en lecho empacado utilizando compósitos de organoarcilla-alginato.

En la Tabla 3.9 se presenta un resumen de los resultados obtenidos después de analizar la tendencia de los parámetros cinéticos de cada modelo en función del aumento del caudal, la altura del lecho y la concentración inicial.

Tabla 3.9. Tendencia de los parámetros de adsorción.

Modelo	Parámetros del modelo	Parámetros de operación		
		Caudal	Altura	Concentración
Log Thomas	K_T	Incrementa	Decrece	Decrece
	q_T	Decrece	Incrementa	Incrementa
Yan	q_Y	Decrece	Incrementa	Incrementa
Dosis-respuesta modificado	q_d	Decrece	Incrementa	Incrementa
Log Bohart-Adams	K_{BA}	Incrementa	Decrece	Decrece
	N_o	Decrece	Incrementa	Incrementa

3.5 Ensayo de adsorción en una muestra real de una curtiembre de Belén-Nariño

Los experimentos de adsorción se realizaron con una muestra de agua residual no doméstica (ARnD), proveniente del proceso industrial de curtiembres en una empresa del municipio de Belén-Nariño. En la [Figura 3.16](#) se aprecia el tanque de curtición, y dado que la microempresa no dispone de un sistema de tratamiento de aguas residuales, los residuos líquidos se vierten directamente a una fuente de agua cercana, generando color en la quebrada receptora.



a) Tanque de curtición



b) Quebrada receptora

[Figura 3.16](#). a) Tanque de curtición de donde se obtuvo la muestra de curtiembre, b) Descarga directa de ARnD al cauce principal. Tomada de [CORPONARIÑO, \(2011\)\[50\]](#).

Los resultados de los ensayos de la caracterización inicial de la muestra de ARnD se presentan en la [Tabla 3.10](#). En ella se observa que la muestra no cumple con los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales establecidos en la Resolución 0631 de 2015 para este tipo de industria (Fabricación de artículos de piel, curtido y adobo de pieles) [51] para los parámetros Cr total, pH, DQO y cloruros.

Tabla 3.10. Caracterización fisicoquímica de la muestra de ARnD del proceso de curtiembre y su comparación con la normativa colombiana.

Parámetros	Muestra inicial	Normativa Res.631 de 2015
pH	4.05	6 - 9
Conductividad ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	2190.67	---
SDT (%)	5.02	600
DQO ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	2352.2	1200
Cr total (mg/L)	2515.1	1.5
Cr(VI) (mg/L)	155.5	---
Cloruros ($\text{mg Cl}^-/\text{L}$)	21400	3000
Sulfatos ($\text{mg SO}_4/\text{L}$)	9496.67	---

--- No hay restricción

En la [Figura 3.17](#) se presenta una imagen de la muestra real de la curtiembre, la cual tiene una coloración azul oscura, que puede ser atribuida a las sales de sulfato de cromo utilizadas en la curtición de pieles [52].



Figura 3.17. Muestra de agua residual de industria de curtiembre.

Inicialmente el trabajo de investigación se había enfocado en la remoción de Cr(VI), debido a que esta es la especie que presenta mayor toxicidad de acuerdo con los reportes de la literatura. Sin embargo, los resultados de los ensayos de caracterización de cromo en la muestra de ARnD mostraron que la especie predominante es el Cr(III). Como en un trabajo

previo de investigación se habían establecido las condiciones óptimas para la remoción de Cr(III) con la arcilla bentonita sódica [53], se implementó un proceso de adsorción en dos etapas, la primera con dos columnas empacadas con compósitos de bentonita sódica al 2% para eliminar el Cr(III) y la segunda con una columna empacada con el hidrogel organoarcilla-alginato al 2% para remover el Cr(VI).

3.5.1 Adsorción de cromo trivalente

Debido a la alta concentración de Cr(III) en la muestra de agua real, para los ensayos de adsorción en columna se realizó una dilución 1:35 de la muestra, de manera que la concentración inicial de cromo total fue de 71.86 mg/L, de los cuales 67.26 mg/L corresponden a Cr(III) y 4.6 mg/L a Cr(VI).

La adsorción de Cr(III) se realizó a las siguientes condiciones experimentales: volumen de muestra = 1000 mL, pH de la solución = 3.4, cantidad de adsorbente en cada columna = 159.518 g de compósitos de bentonita sódica al 2%, velocidad de flujo = 3.0 mL/min, altura del lecho = 25 cm. En la [Figura 3.18](#) se observa el montaje experimental para la remoción de Cr(III) con las dos columnas empacadas con compósitos de Bent-Na(2%)/Alg y en la [Tabla 3.11](#) se muestran los resultados de remoción de cromo en la primera etapa.

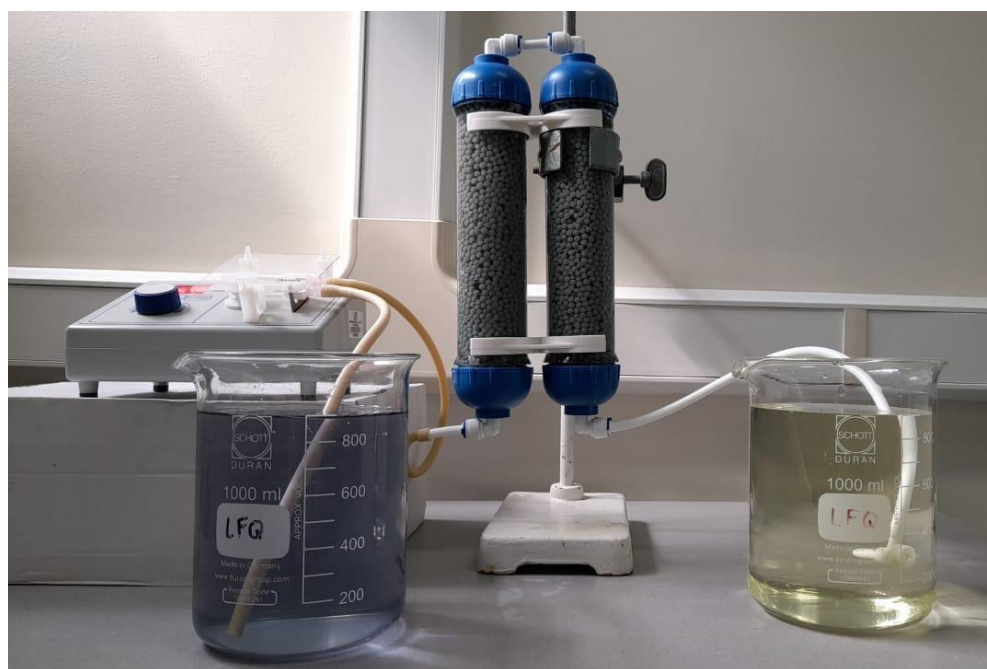


Figura 3.18. Montaje experimental para la adsorción de Cr(III).

Tabla 3.11. Remoción de cromo total, Cr(III), Cr(VI) en la muestra real empleando perlas de arcilla sódica al 2%.

Parámetro	Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	Remoción (%)
Cromo total	71.86	11.76	83.63
Cr(III)	67.26	9.76	85.45
Cr(VI)	4.60	2.00	56.52

En la primera etapa se logró una remoción mayor al 80% de Cr(III), que está asociada al intercambio de los cationes de Cr^{3+} por los iones de sodio (Na^+) presentes en el espacio interlamilar de la bentonita sódica contenida en el compuesto [54, 55]. Castro et al. (2019) en su estudio sobre remoción de Cr(III) con arcilla tipo bentonita lograron remociones del 99.47% bajo las siguientes condiciones: $[\text{Cr}^{3+}] = 50 \text{ mg/L}$, $V = 50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 3.5$, masa de Bent-Na = 0.96 g [53]. La diferencia en la remoción obtenida se puede atribuir a las condiciones en que fueron realizados los dos ensayos, una fue una adsorción batch en equilibrio con el adsorbente en polvo y la realizada en este trabajo fue una adsorción dinámica con la bentonita sódica encapsulada.

3.5.2 Adsorción de cromo hexavalente

Después de la adsorción de Cr(III), el efluente del proceso se pasó por una tercera columna empacada con compósitos de OB-HDTMA(2%)/Alg (Figura 3.19) para la remoción de Cr(VI). La adsorción de Cr(VI) se realizó a las siguientes condiciones experimentales: volumen de muestra = 1000 mL, pH de la solución = 3.4, cantidad de adsorbente en cada columna = 143.94 g de compósitos de OB-HDTMA(2%)/Alg, velocidad de flujo = 3.0 mL/min, altura del lecho = 25 cm.



Figura 3.19. Montaje experimental para la adsorción de Cr(VI).

Para este ensayo no se obtuvo una curva de ruptura, puesto que el volumen de solución alimentado (1000 mL) y la concentración inicial de la muestra (2.0 mg/L de Cr(VI)) no permitieron la saturación de la columna. La concentración de Cr(VI) en el efluente estuvo por debajo del límite de cuantificación del método (0.0332 mg/L), por tanto, la remoción de Cr(VI) fue mayor al 98.34%.

En la [Figura 3.20](#) se muestra el montaje completo con las tres columnas de adsorción, y los resultados obtenidos en este ensayo se muestran en la [Tabla 3.12](#).



Figura 3.20. Montaje experimental para la adsorción de Cr(III) y Cr(VI) en ARnD proveniente de industria de curtiembre. (A) y (B) filtros de compósitos de Bent-Na(2%)/Alg, (C) filtro de compósitos OB-HDTMA(2%)/Alg.

Tabla 3.12. Remoción de cromo total, Cr(III), Cr(VI) en la muestra real.

Parámetro	Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	Remoción (%)
Cromo total	71.86	4.36	93.93
Cr(III)	67.26	4.36	93.52
Cr(VI)	4.60	< 0.0332	99.27

La elevada remoción de Cr(VI) (99.27%) confirma la eficiencia de los compósitos (OB-HDTMA(2%)/Alg) para la adsorción de esta especie en una muestra real de curtiembre. Esto se explica por la facilidad que tienen los iones HDTMA⁺ de la organoarcilla de atraer los oxianiones

de cromo en medio acuoso. Aunque el objetivo principal era la adsorción de cromo hexavalente, también hubo una alta remoción de iones de Cr(III) (93.52%), quedando en el efluente una concentración de 4.36 mg/L, que se puede disminuir realizando un nuevo ciclo de adsorción. En general, los resultados de adsorción de cromo en la muestra real proveniente de una curtiembre demostraron que los compósitos arcilla/alginate y organoarcilla/alginate son adsorbentes potenciales para el tratamiento de aguas provenientes de esta industria.

3.5.3 Ensayos de curva de ruptura para la adsorción de Cr(VI)

Para la elaboración de la curva de ruptura de Cr(VI) se partió de la muestra de agua real después de la remoción de Cr(III) y se ajustó la concentración de Cr(VI) a un valor de ≈ 20 mg/L. En la [Figura 3.21](#) se aprecian los compósitos de Bent-Na(2%)/Alg antes y después de la remoción de Cr(III), y el cambio en la coloración de las perlas durante el proceso de adsorción. La tonalidad café en los compósitos Bent-Na(2%)/Alg es debida a los óxidos de hierro presentes en la bentonita [\[56\]](#), y el color azul violeta en los compósitos después de la adsorción es característico de la solución de sulfato de cromo (III), $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.



Compósitos antes de la adsorción de Cr(III)



Compósitos después de la adsorción de Cr(III)

[Figura 3.21](#). Compósitos de Bent-Na(2%)/Alg antes y después de la adsorción de Cr(III).

Los resultados de adsorción de Cr(VI) en la muestra acondicionada se muestran en la [Tabla 3.13](#), donde se verifica que no se alcanzó la saturación en la columna. Por tanto, se realizaron ciclos sucesivos de adsorción de Cr(VI), partiendo de un volumen de 1000 mL de la solución acondicionada a una concentración de Cr(VI) de ≈ 20 mg/L.

Tabla 3.13. Remoción de cromo total, Cr(III), Cr(VI) en la muestra real empleando compósitos de OB-HDTMA(2%)/Alg – Primer ciclo.

Parámetro	Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	Remoción (%)
Cromo total	29.59	4.66	84.25
Cr(III)	9.76	4.36	55.33
Cr(VI)	19.83	0.30	98.49

Las curvas de ruptura de los diferentes ciclos se muestran en la Figura 3.22. En total se realizaron 6 ciclos de adsorción para lograr la saturación de la columna.

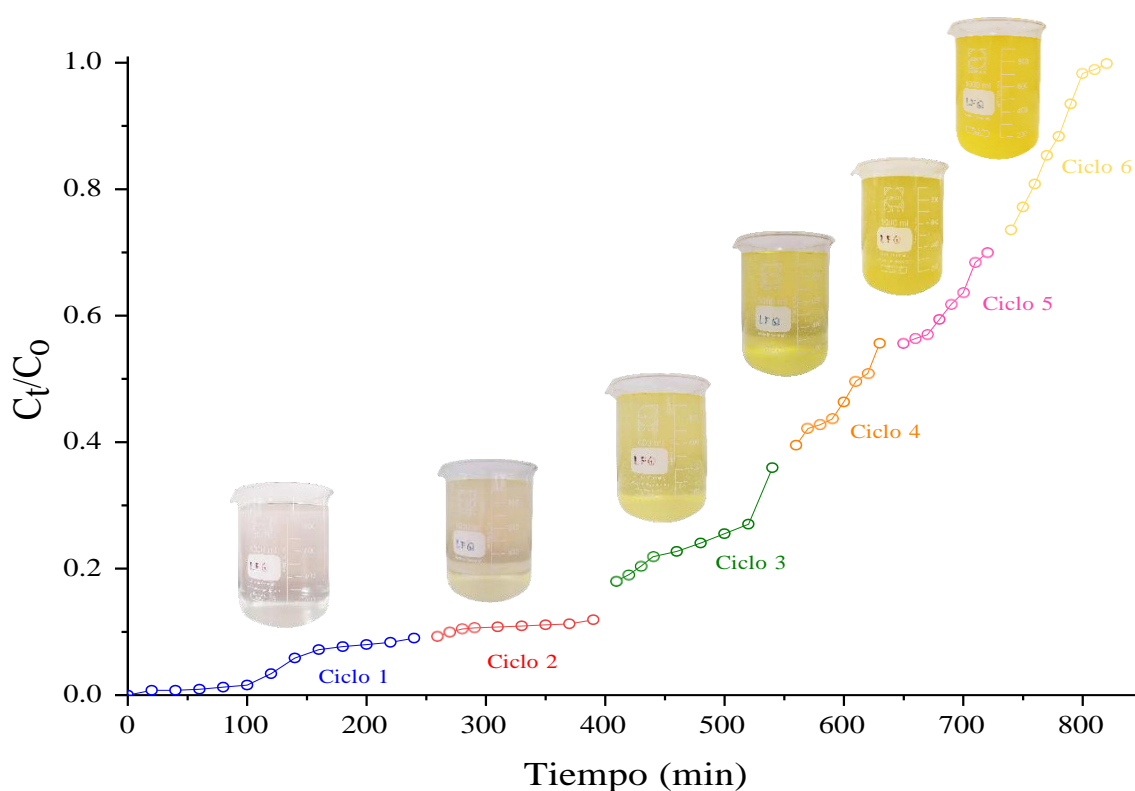


Figura 3.22. Ciclos sucesivos de adsorción de $Cr(VI)$.

En la Figura 3.23 se aprecian los compósitos de OB-HDTMA(2%)/Alg antes y después de los 6 ciclos de adsorción de $Cr(VI)$, y el cambio en la coloración de las perlas durante el proceso de adsorción. La tonalidad café clara en los compósitos OB-HDTMA(2%)/Alg es debida a los óxidos de hierro presentes en la organoarcilla, y el color amarillo en los compósitos después de la adsorción es característico de los iones cromato (CrO_4^{2-}) en solución.



Compósitos antes de la adsorción de Cr(VI)



Compósitos después de la adsorción de Cr(VI)

Figura 3.23. Compósitos de OB-HDTMA(2%)/Alg antes y después de la adsorción de Cr(VI).

3.6 Comparación de la adsorción de Cr(VI) con otros adsorbentes reportados en la literatura Como se analizó en el [Capítulo 1](#), sección [1.11 Tendencias en investigación – Estado del arte](#), los estudios sobre el uso de compósitos arcilla-alginato son un tema reciente y de gran interés en el tratamiento de aguas residuales, específicamente para la remoción de metales pesados como el Cr(VI). En la [Tabla 3.14](#) se resumen los datos de capacidad de adsorción de Cr(VI) empleando diferentes compósitos con alginato, donde se aprecia que los valores de q_e dependen de las características del adsorbente y las condiciones específicas de los ensayos.

Tabla 3.14. Comparación de la capacidad de adsorción de Cr(VI) en diferentes compósitos.

Nombre del compósito	Condiciones experimentales	Tipo de adsorción	Capacidad de adsorción mg/g	Ref
Perlas de alginato compuestas con estructuras metalorgánicas (MOF)	pH = 6.0, concentración Cr(VI) = 20 mg/L T = 308.2 K	Batch	2.43	[57]
Perlas de alginato impregnadas con resina de tanino formaldehído (AC-TFR)	pH = 2.0, concentración Cr(VI) = 200 mg/L T = 388 K	Batch	145.99	[58]
Perlas de alginato envueltas en polímero orgánico (Alg-TCOP)	pH = 2.0	Batch	42.89	[59]

Nombre del compósito	Condiciones experimentales	Tipo de adsorción	Capacidad de adsorción mg/g	Ref
Microperlas de quitosano modificadas con trietilentetramina encapsuladas en alginato	pH = 3.0 Flujo = 1.5, 2.5, 3.5 mg/L	Batch	291.3	[60]
Nanoperlas de alginato impregnadas con óxido de hierro	pH = 2.3, concentración Cr(VI) = 10 mg/L	Continuo	17 mg/L	[19]
Perlas compuestas de alginato-goetita	pH = 3.0 T = 333 K	Batch	27.07	[61]
Compósito organoarcilla-alginato	Cr(VI) = 30 mg/L pH = 3.4 Q = 3 mL/min, h = 15 cm	Continuo	1.99 mg/g compósito 99.45 mg/g OBent-HDTMA 94,8 mg/L (Modelo <u>Log Bohart-Adams</u>)	Presente estudio

3.7 Conclusiones

En este trabajo de investigación se realizó la síntesis de organobentonita y su encapsulación en una matriz de alginato de sodio, dando lugar a la formación de compósitos organoarcilla-alginato (OB-HDTMA/Alg). La modificación estructural de la bentonita con los cationes de hexadeciltrimetilamonio se confirmó con el cambio en la reflexión 001, que pasó de 15.01 Å en ABent-Na a 19.06 Å en la organobentonita (OB-HDTMA). La encapsulación de OB-HDTMA en la matriz de alginato no modificó su estructura, ya que la reflexión 001 se mantuvo alrededor de 19.03 Å.

A partir de los ensayos de adsorción de Cr(VI) en batch, se encontró que la concentración de la organoarcilla en el compósito tiene un efecto inverso en la remoción de este metal. Esto se puede atribuir a que una elevada concentración de organoarcilla genera aglomeración de las partículas y limitaciones difusionales, disminuyendo la capacidad de adsorción de los sitios activos en el material adsorbente. Los compósitos que mostraron mayor eficiencia en el proceso de remoción de Cr(VI) fueron los que tenían 1.0 y 2.0% de OB-HDTMA, y el hidrogel de alginato (blanco) mostró una remoción en el equilibrio cercana al 15.0%. A menor concentración de organoarcilla en el compósito, mayor es la cantidad de alginato, por tanto, se seleccionó para los ensayos en columna el compósito OB-HDTMA(2%)/Alg.

El análisis de las curvas de ruptura mostró que a bajos caudales se presentan las mayores remociones de Cr(VI), sin embargo, el control del caudal a 1.0 y 2.0 mL/min es complejo, por lo

tanto, para los ensayos del efecto de la altura y la concentración inicial de adsorbato se decidió trabajar con un flujo de 3 mL/min. La remoción de Cr(VI) se vio favorecida con el incremento en la altura del lecho, debido a una mayor cantidad de adsorbente en la columna, lo que genera más disponibilidad de sitios activos para la adsorción de los iones. Además, un aumento en la concentración inicial de adsorbato incrementó la capacidad de adsorción de iones Cr(VI), debido a una mayor fuerza motriz proporcionada por el gradiente en la concentración. La capacidad máxima de adsorción de Cr(VI) obtenida en los ensayos en columna con el modelo de dosis-respuesta modificado fue de 1.99 mg/g, bajo las siguientes condiciones: flujo de 3 mL/min, concentración inicial de 30 mg/L, altura de lecho de 20 cm. Es importante resaltar que todos los ensayos en columna se realizaron a pH = 3.4, con los compósitos OB-HDTMA(2%)/Alg.

El ajuste de los datos experimentales de las curvas de ruptura a los modelos no lineales de adsorción dinámica de Log Thomas, Yan y dosis-respuesta modificado, mostró un coeficiente de correlación $R^2 > 0.9$. El modelo de Log Bohart-Adams presentó un comportamiento similar, excepto para el ensayo realizado con un caudal de 2 mL/min, altura de lecho de 10 cm y concentración inicial de 20 cm.

La muestra de agua residual no doméstica proveniente de una curtiembre presentó elevado contenido de cromo, principalmente de Cr(III). Por lo tanto, se implementó un proceso de adsorción de cromo trivalente con compósitos de arcilla/alginato, el cual no estaba contemplado en los objetivos del trabajo final. Los ensayos de adsorción realizados en columna mostraron excelentes resultados, obteniéndose remociones de Cr(III) y Cr(VI) mayores al 93.5 y 99.2%, respectivamente. Los hidrogeles de bentonita/alginato y organobentonita/alginato son adsorbentes potenciales para la remoción de cromo en solución acuosa, con la ventaja adicional de ser preparados a partir de un material natural de bajo costo (arcilla tipo bentonita) y un polímero biodegradable (alginato de sodio).

3.8 Recomendaciones

La implementación de compósitos de organoarcilla-alginato para la adsorción de Cr(VI) en solución acuosa, permitió que la etapa de filtración no fuera necesaria para separar el material adsorbente, sin embargo, la encapsulación de la organobentonita disminuyó la capacidad de adsorción, debido a limitaciones difusionales de la matriz de alginato. Por tanto, se recomienda reducir el diámetro de los compósitos.

Es importante evaluar el potencial de reutilización del adsorbente, ya que esto lo hace amigable con el medio ambiente, por lo tanto, se sugiere realizar ensayos de desorción-adsorción de Cr(VI) con los compósitos a diferentes condiciones.

Efectuar una caracterización fisicoquímica más completa al efluente de la curtiembre, con el fin de analizar la remoción de otras especies como sulfatos en la muestra. Asimismo, se sugiere complementar los estudios de adsorción de Cr(III) con los compósitos de arcilla-alginato.

Se recomienda realizar análisis de costos de la síntesis de los compósitos y escalado del proceso para evaluar su aplicabilidad a nivel industrial.

3.9 Referencias

1. Macías-Quiroga, I. F.; Giraldo-Gómez, G. I.; Sanabria-González, N. R. (2018). Characterization of Colombian clay and its potential use as adsorbent. *Scientific World Journal*, 2018: p. ID 5969178.
2. Sivrikaya, O.; Uzal, B.; Ozturk, Y. E. (2017). Practical charts to identify the predominant clay mineral based on oxide composition of clayey soils. *Applied Clay Science*, 135: p. 532-537.
3. Oussalah, A.; Boukerroui, A.; Aichour, A.; Djellouli, B. (2019). Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124: p. 854-862.
4. Su, J.; Lin, H.-f.; Wang, Q.-P.; Xie, Z.-M.; Chen, Z.-l. (2011). Adsorption of phenol from aqueous solutions by organomontmorillonite. *Desalination*, 269(1): p. 163-169.
5. Garmia, D.; Zaghoulane-Boudiaf, H.; Ibbora, C. V. (2018). Preparation and characterization of new low cost adsorbent beads based on activated bentonite encapsulated with calcium alginate for removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous medium. *International Journal of Biological Macromolecules*, 115: p. 257-265.
6. Gopalakannan, V.; Periyasamy, S.; Viswanathan, N. (2016). Synthesis of assorted metal ions anchored alginate bentonite biocomposites for Cr(VI) sorption. *Carbohydrate Polymers*, 151(1): p. 1100-1109.
7. Abou-Lilah, R. A.; Rizk, H. E.; Elshorbagy, M. A.; Gamal, A. M.; Ali, A. M.; Badawy, N. A. (2020). Efficiency of bentonite in removing cesium, strontium, cobalt and uranium ions from aqueous solution: encapsulation with alginate for column application. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*: p. 1-24.
8. Djebri, N.; Boutahala, M.; Chelali, N.-E.; Boukhalfa, N.; Zeroual, L. (2016). Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: Modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 92: p. 1277-1287.
9. Madejová, J.; Komadel, P. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, 49(5): p. 410-432.
10. Ikhtiyarova, G. A.; Özcan, A. S.; Gök, Ö.; Özcan, A. (2018). Characterization of natural and organobentonite by XRD, SEM, FT-IR and thermal analysis techniques and its adsorption behaviour in aqueous solutions. *Clay Minerals*, 47(1): p. 31-44.
11. Zaghoulane-Boudiaf, H.; Boutahala, M.; Sahnoun, S.; Tiar, C.; Gomri, F. (2014). Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol. *Applied Clay Science*, 90: p. 81-87.

12. Largo, F.; Haounati, R.; Akhouairi, S.; Ouachtak, H.; El Haouti, R.; El Guerdaoui, A.; Hafid, N.; Santos, D. M. F.; Akbal, F.; Kuleyin, A.; Jada, A.; Addi, A. A. (2020). Adsorptive removal of both cationic and anionic dyes by using sepiolite clay mineral as adsorbent: Experimental and molecular dynamic simulation studies. *Journal of Molecular Liquids*, 318: p. 114-247.
13. Menéndez, J. A.; Illán-Gómez, M. J.; Leon Y Leon, C.; Radovic, L. (1995). On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbons*, 33: p. 1655-1657.
14. Agarwal, A.; Upadhyay, U.; Sreedhar, I.; Singh, S. A.; Patel, C. M. (2020). A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 38: p. 101-602.
15. Amaringo Villa, F. A. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 4(2): p. 27-36.
16. Landeros, C. R., (2014). Estudio de la remoción de Cr(VI) presente en soluciones acuosas empleando un silicato natural y modificado. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. Universidad Autónoma del Estado de México. México D.C. p. 105.
17. Miller, J. (2002). Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4 ed., Madrid. p. 286.
18. Nigam, M.; Rajoriya, S.; Rani Singh, S.; Kumar, P. (2019). Adsorption of Cr (VI) ion from tannery wastewater on tea waste: Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3): p. 103-188.
19. Agrawal, P.; Bajpai, A. K. (2011). Biosorption of chromium(VI) ions from aqueous solutions by iron oxide-impregnated alginate nanocomposites: batch and column studies. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 93(7): p. 1277-1297.
20. Sharma, S. K. (2015). Green Chemistry for dyes removal from waste water research trends and applications. 1 ed., EE.UU. p. 492.
21. Achazhiyath Edathil, A.; Pal, P.; Kannan, P.; Banat, F. (2020). Total organic acid adsorption using alginate/clay hybrid composite for industrial lean amine reclamation using fixed-bed: Parametric study coupled with foaming. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 94: p. 102-907.
22. The Royal Society of Chemistry. (2014). Heavy metals in water presence, removal and safety. Jaipur-India. p. 380.
23. Aravindhan, R.; Madhan, B.; Rao, J. R.; Nair, B. U. (2004). Recovery and reuse of chromium from tannery wastewaters using *Turbinaria ornata* seaweed. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 79(11): p. 1251-1258.
24. Hashem, M. A.; Momen, M. A.; Hasan, M.; Nur-A-Tomal, M. S.; Sheikh, M. H. R. (2018). Chromium removal from tannery wastewater using *syzygium cumini* bark adsorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(3): p. 1395-1404.
25. Ranjan, D.; Srivastava, P.; Talat, M.; Hasan, S. H. (2009). Biosorption of Cr(VI) from water using biomass of *Aeromonas hydrophila*: central composite design for optimization of process variables. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 158(3): p. 524-539.
26. Feng, Y.; Wang, H.; Xu, J.; Du, X.; Cheng, X.; Du, Z.; Wang, H. (2021). Fabrication of MXene/PEI functionalized sodium alginate aerogel and its excellent adsorption behavior for Cr(VI) and congo red from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 416: p. 125-777.

27. Castro-Castro, J. D.; Macías-Quiroga, I. F.; Giraldo-Gómez, G. I.; Sanabria-González, N. R. (2020). Adsorption of Cr(VI) in aqueous solution using a surfactant-modified bentonite. *The Scientific World Journal*, 2000: p. ID 3628163.
28. Nag, S.; Bar, N.; Das, S. K. (2020). Cr(VI) removal from aqueous solution using green adsorbents in continuous bed column – statistical and GA-ANN hybrid modelling. *Chemical Engineering Science*, 226(1): p. 115-904.
29. Mthombeni, N. H.; Mbakop, S.; Ray, S. C.; Leswif, T.; Ochieng, A.; Onyango, M. S. (2018). Highly efficient removal of chromium (VI) through adsorption and reduction: A column dynamic study using magnetized natural zeolite-polypyrrole composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4): p. 4008-4017.
30. Thanos, A. G.; Katsou, E.; Malamis, S.; Psarras, K.; Pavlatou, E. A.; Haralambous, K. J. (2012). Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 211-212: p. 77-88.
31. Oliveira, R. F.; Nunes, K. G. P.; Jurado, I. V.; Amador, I. C. B.; Estumano, D. C.; Féris, L. A. (2020). Cr (VI) adsorption in batch and continuous scale: A mathematical and experimental approach for operational parameters prediction. *Environmental Technology & Innovation*, 20(2): p. 101.
32. Gutiérrez-López, D.; Flores-Alamo, N.; Carreño-de-León, M. C.; Solache-Rios, M. J. (2020). Removal of Pb (II) from aqueous solution by using micro-spheres of Zea mays rachis–sodium alginate by batch and column systems. *Water Supply*, 20(6): p. 2133-2144.
33. Lezehari, M.; Baudu, M.; Bouras, O.; Basly, J.-P. (2012). Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads. *Journal of Colloid and Interface Science*, 379(1): p. 101-106.
34. Srivastava, S.; Agrawal, S. B.; Mondal, M. K. (2020). A fixed bed column study of natural and chemically modified *Lagerstroemia speciosa* bark for removal of synthetic Cr(VI) ions from aqueous solution. *International Journal of Phytoremediation*, 22(12): p. 1233-1241.
35. Nithya, K.; Sathish, A.; Kumar, P. S. (2020). Packed bed column optimization and modeling studies for removal of chromium ions using chemically modified *Lantana camara* adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*, 33: p. 101-169.
36. Reck, I. M.; Paixão, R. M.; Bergamasco, R.; Vieira, M. F.; Vieira, A. M. S. (2020). Investigation of Moringa oleifera seeds as effective and low-cost adsorbent to remove yellow dye tartrazine in fixed-bed column. *Separation Science and Technology*, 55(1): p. 13-25.
37. Aslam, M. M. A.; Den, W.; Kuo, H.-W. (2021). Removal of hexavalent chromium by encapsulated chitosan-modified magnetic carbon nanotubes: Fixed-bed column study and modelling. *Journal of Water Process Engineering*, 42: p. 102-143.
38. Agani, I.; Fatombi, J. K.; Ossen, S. A.; Idohou, E. A.; Neumeyer, D.; Verelst, M.; Mauricot, R.; Aminou, T. (2020). Removal of atrazine from aqueous solutions onto a magnetite/chitosan/activated carbon composite in a fixed-bed column system: optimization using response surface methodology. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 10(68): p. 41588-41599.
39. González-López, M. E.; Pérez-Fonseca, A. A.; Arellano, M.; Gómez, C.; Robledo-Ortíz, J. R. (2020). Fixed-bed adsorption of Cr(VI) onto chitosan supported on highly porous composites. *Environmental Technology & Innovation*, 19: p. 100-824.

40. Wang, Z.; Kang, S. B.; Won, S. W. (2021). Selective adsorption of palladium(II) from aqueous solution using epichlorohydrin crosslinked polyethylenimine-chitin adsorbent: Batch and column studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2): p. 105-058.
41. Yan, G.; Viraraghavan, T.; Chen, M. (2001). A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorption Science & Technology*, 19(1): p. 25-43.
42. Rojas-Mayorga, C. K.; Aguayo-Villarreal, I. A.; Moreno-Pérez, J.; Muñiz-Valencia, R.; Montes-Morán, M. Á.; Ocampo-Pérez, R. (2021). Influence of calcium species on SO₂ adsorption capacity of a novel carbonaceous materials and their ANN modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1): p. 104-810.
43. Zhang, Y.; Mo, Y.; Vincent, T.; Faur, C.; Guibal, E. (2021). Boosted Cr(VI) sorption coupled reduction from aqueous solution using quaternized algal/alginatPEI beads. *Chemosphere*, 281: p. 130-844.
44. Kumari, U.; Mishra, A.; Siddiqi, H.; Meikap, B. C. (2021). Effective defluoridation of industrial wastewater by using acid modified alumina in fixed-bed adsorption column: Experimental and breakthrough curves analysis. *Journal of Cleaner Production*, 279: p. 123-645.
45. Ma, J.; Li, J.; Guo, Q.; Han, H.; Zhang, S.; Han, R. (2020). Waste peanut shell modified with polyethyleneimine for enhancement of hexavalent chromium removal from solution in batch and column modes. *Bioresource Technology Reports*, 12: p. 100-576.
46. Khamseh, A. G.; Ghorbanian, S. A. (2018). Experimental and modeling investigation of thorium biosorption by orange peel in a continuous fixed-bed column. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 317(2): p. 871-879.
47. Feizi, F.; Sarmah, A. K.; Rangsidek, R. (2021). Adsorption of pharmaceuticals in a fixed-bed column using tyre-based activated carbon: Experimental investigations and numerical modelling. *Journal of Hazardous Materials*, 417: p. 126-010.
48. Zeng, H.; Sun, S.; Yu, Y.; Zhang, J.; Li, D. (2021). Column studies on the adsorption of As(V) by granular chitosan adsorbent prepared with backwashing iron-containing sludge. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 627: p. 127-247.
49. Khalfa, L.; Sdiri, A.; Bagane, M.; Cervera, M. L. (2021). A calcined clay fixed bed adsorption studies for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, 278: p. 123-935.
50. CORPONARIÑO - Corporación Autónoma Regional de Nariño. (2011). Plan de ordenamiento quebrada Mocondino Molinos. San Juan de Pasto. p. 20.
51. Minambiente - Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia. (2015). Resolución 631 de 2015 por el cual es establecen los parámetros y valores límites máximos permisibles en vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público. Bogotá D.C. p. 73.
52. Prasad, S.; Yadav, K. K.; Kumar, S.; Gupta, N.; Cabral-Pinto, M. M. S.; Rezanía, S.; Radwan, N.; Alam, J. (2021). Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches. *Journal of Environmental Management*, 285: p. 112-174.
53. Castro-Castro, J. D.; Sanabria-González, N. R.; Giraldo-Gómez, G. I. (2020). Experimental data of adsorption of Cr(III) from aqueous solution using a bentonite: Optimization by response surface methodology. *Data in Brief*, 28: p. 1-8.

54. Sarkar, B.; Naidu, R.; Megharaj, M. (2013). Simultaneous Adsorption of Tri- and Hexavalent Chromium by Organoclay Mixtures. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(12): p. 1704.
55. Chakir, A.; Bessiere, J.; Kacemi, K. E. L.; Marouf, B. b. (2002). A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 95(1): p. 29-46.
56. Inoue, A.; Meunier, A.; Beaufort, D. (2004). Illite-smectite mixed-layer minerals in felsic volcaniclastic rocks from drill cores, Kakkonda, Japan. *Clays and Clay Minerals*, 52(1): p. 66-84.
57. Daradmare, S.; Xia, M.; Le, V. N.; Kim, J.; Park, B. J. (2021). Metal–organic frameworks/alginate composite beads as effective adsorbents for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution. *Chemosphere*, 270: p. 129-487.
58. Sun, X.; Zhang, J.; Ding, G.; You, Y. (2020). Tannin-based biosorbent encapsulated into calcium alginate beads for Cr(VI) removal. *Water Science and Technology*, 81(5): p. 936-948.
59. Periyasamy, S.; Naushad, M.; Viswanathan, N. (2020). Hydrothermal fabrication of triazine-functionalized covalent organic polymer enfolded alginate biocomposite beads for Cr(vi) removal from water. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6(3): p. 851-863.
60. Zhang, W.; Wang, H.; Hu, X.; Feng, H.; Xiong, W.; Guo, W.; Zhou, J.; Mosa, A.; Peng, Y. (2019). Multicavity triethylenetetramine-chitosan/alginate composite beads for enhanced Cr(VI) removal. *Journal of Cleaner Production*, 231: p. 733-745.
61. Lazaridis, N. K.; Charalambous, C. (2005). Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate–goethite beads. *Water Research*, 39(18): p. 4385-4396.

Anexo A : Metodología para el procesamiento de las curvas de ruptura

A continuación, se describe la metodología utilizada para el análisis de una curva de ruptura, en particular la obtenida a las siguientes condiciones: caudal = 3 mL/min, altura del lecho = 10 cm, concentración inicial de la solución = 20 mg/L a un pH = 3.4. (Capítulo 3, Tablas 3.2, 3.3). En la Tabla A.1. se muestran los datos sobre los cuales se realizó el procesamiento.

Tabla A.1. Datos experimentales obtenidos de la curva de ruptura.

T (min)	C _o (mg/L)	C _t (mg/L)	C _t / C _o
0	20.703	0.000	0.000
2	20.703	3.788	0.183
4	20.703	7.557	0.365
6	20.703	9.504	0.459
8	20.703	9.786	0.473
10	20.703	9.943	0.480
20	20.703	14.171	0.684
30	20.703	14.548	0.703
40	20.703	14.987	0.724
60	20.703	15.741	0.760
80	20.703	16.495	0.797
100	20.703	17.186	0.830
120	20.703	17.437	0.842
140	20.703	17.877	0.863
160	20.703	18.254	0.882
180	20.703	19.573	0.945
200	20.703	20.138	0.973
220	20.703	20.578	0.994
240	20.703	20.641	0.997

A.1. Tiempos de ruptura y agotamiento

Para calcular los tiempos de ruptura (t_b) y agotamiento (t_a) se realizó la interpolación en el software OriginLab®-Pro 2018. Escogiendo para el tiempo de ruptura una relación $C_t/C_o = 0.1$ (ver definición pág.9) y para el tiempo de agotamiento $C_t/C_o = 0.95$ (ver definición pág.10).

En la herramienta Analysis escogemos la opción Mathematics, luego se elige Interpolate/Extrapolate Y from X como se muestra en la Figura A.1.

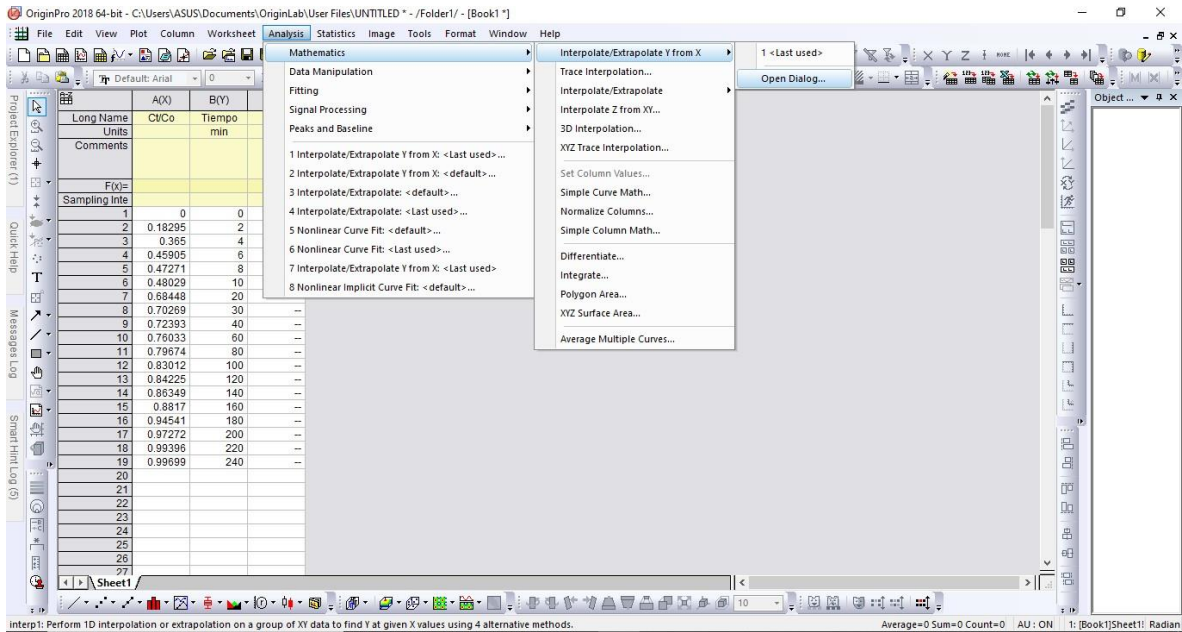


Figura A.1. Interpolación para calcular los tiempos de ruptura y agotamiento.

Se selecciona Open Dialog. Se abre la ventana y se introducen las columnas que se muestran en la Figura A.2. En X Values to Interpolate se selecciona la columna C(Y) y en Input se selecciona la columna B(Y), seguido de OK.

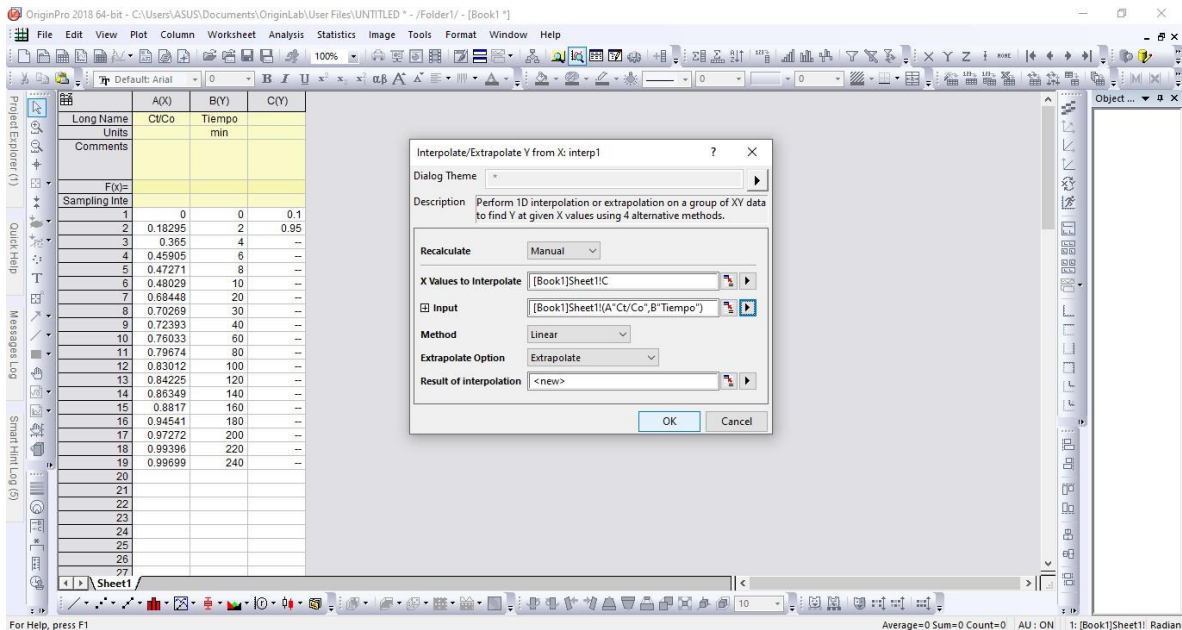


Figura A.2. Selección de las columnas.

Finalmente, en la columna D(Y) aparece el tiempo de ruptura (1.093 min) y el tiempo de agotamiento (183.360 min) como se observa en el Figura A.3.

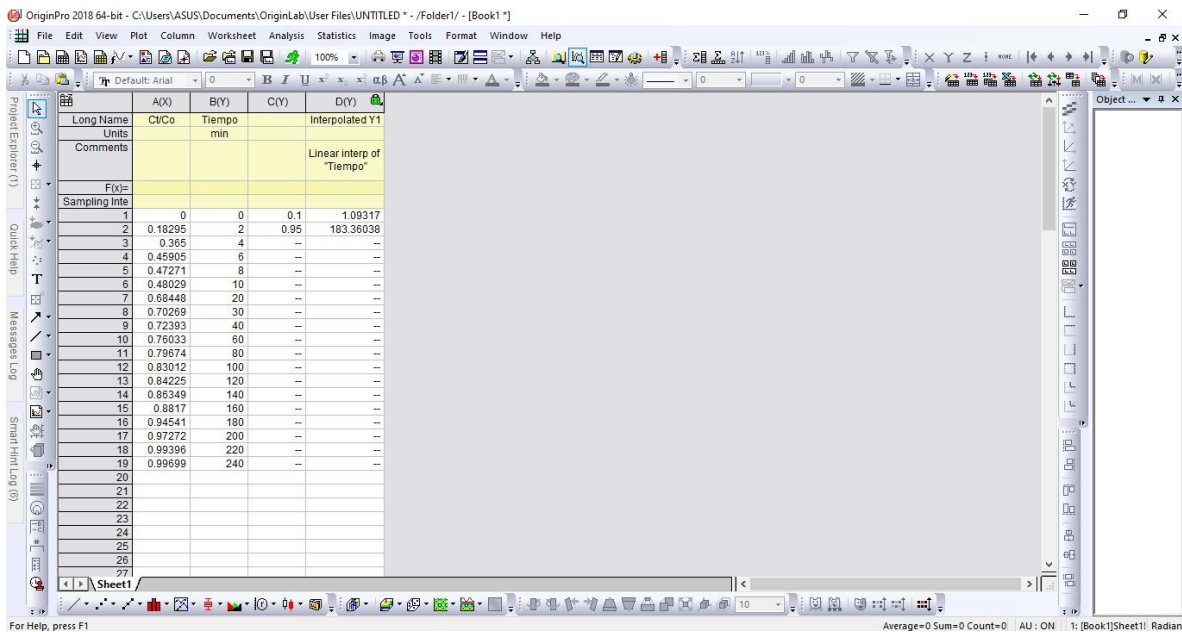


Figura A.3. Tiempo de ruptura y agotamiento calculados.

A.2. Capacidad total de adsorción

Para determinar la capacidad total de adsorción q_{total} (mg) de la columna se utilizó la siguiente ecuación:

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt \quad \text{Ec. 1.1}$$

donde Q es el flujo volumétrico (mL/min) utilizado, C_{ad} es la diferencia de las concentraciones de adsorbato a la entrada C_o y a la salida de la columna C_t en un tiempo determinado t (min), el t_{total} (min) es el tiempo total de la adsorción en continuo, y el valor de 1000 corresponde a un factor de conversión de unidades. Se copia los valores de C_{ad} con el respectivo tiempo t como se muestra en la Figura A.4.

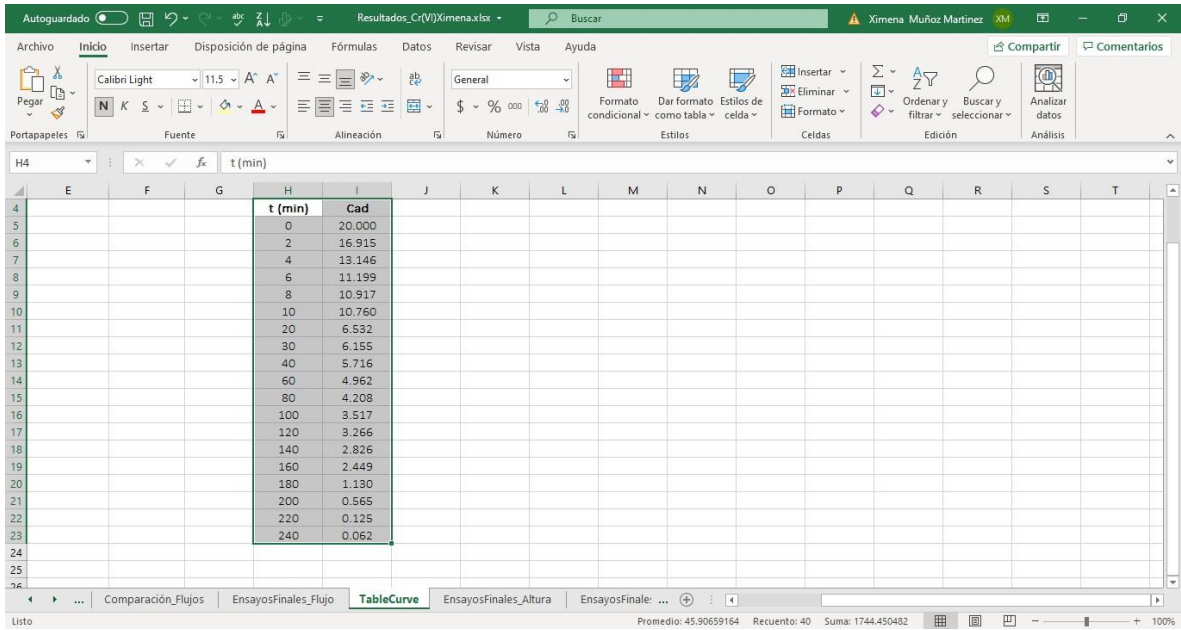


Figura A.4. Datos de la concentración adsorbida frente al tiempo.

Después de copiar los anteriores datos se ingresa al software TableCurve 2D donde se selecciona File seguido de la opción Import Clipboard como se muestra en la Figura A.5.

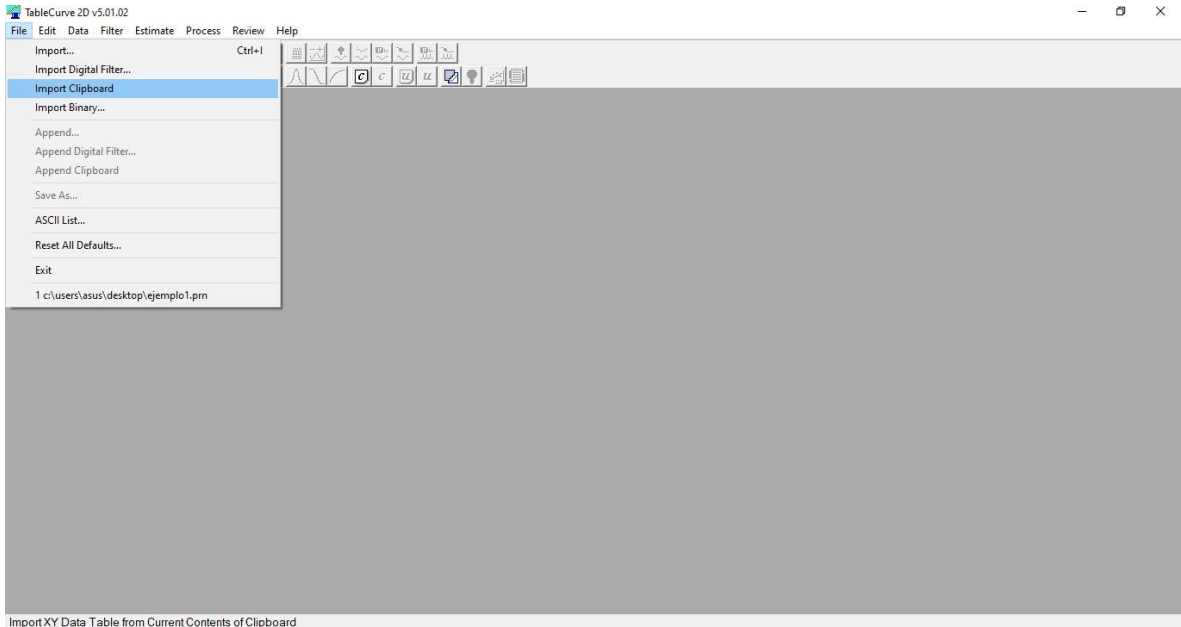


Figura A.5. Importar los datos al software TableCurve 2D.

Seguido de esto aparece un cuadro de diálogo (Data Description and Variables Names) donde se escribe el nombre de los ejes X y Y (Figura A.6.), y se finaliza con la opción OK.

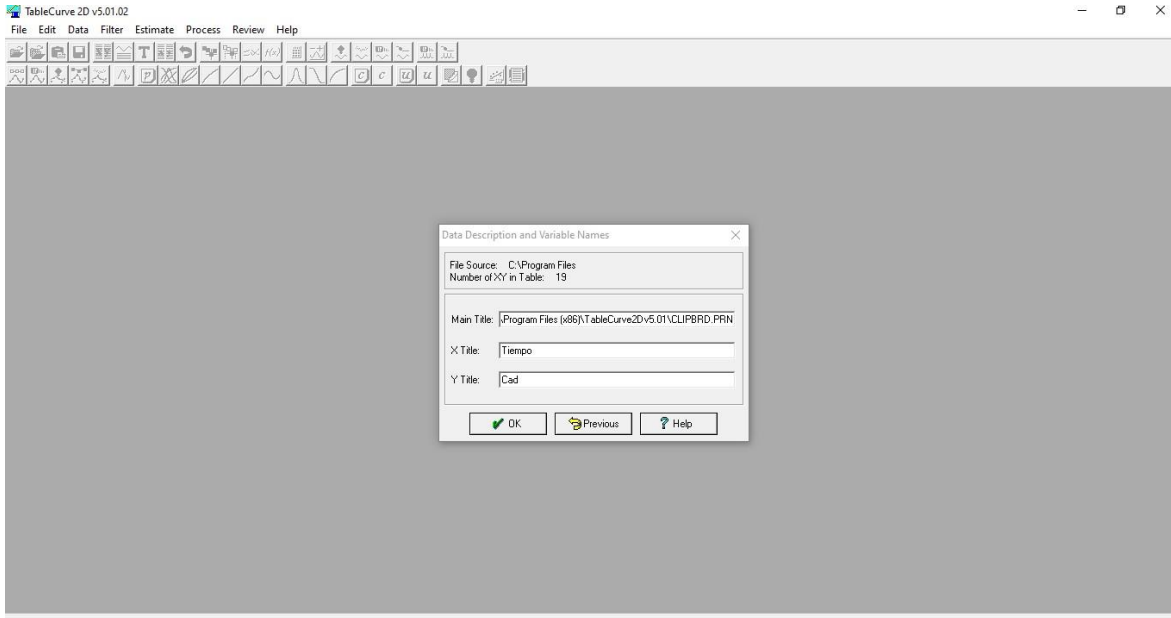


Figura A.6. Descripción de los nombres de cada eje.

Luego de eso automáticamente se importan los datos que provienen del archivo Excel, como se observa en la Figura A.7 y se muestran de una vez graficados.

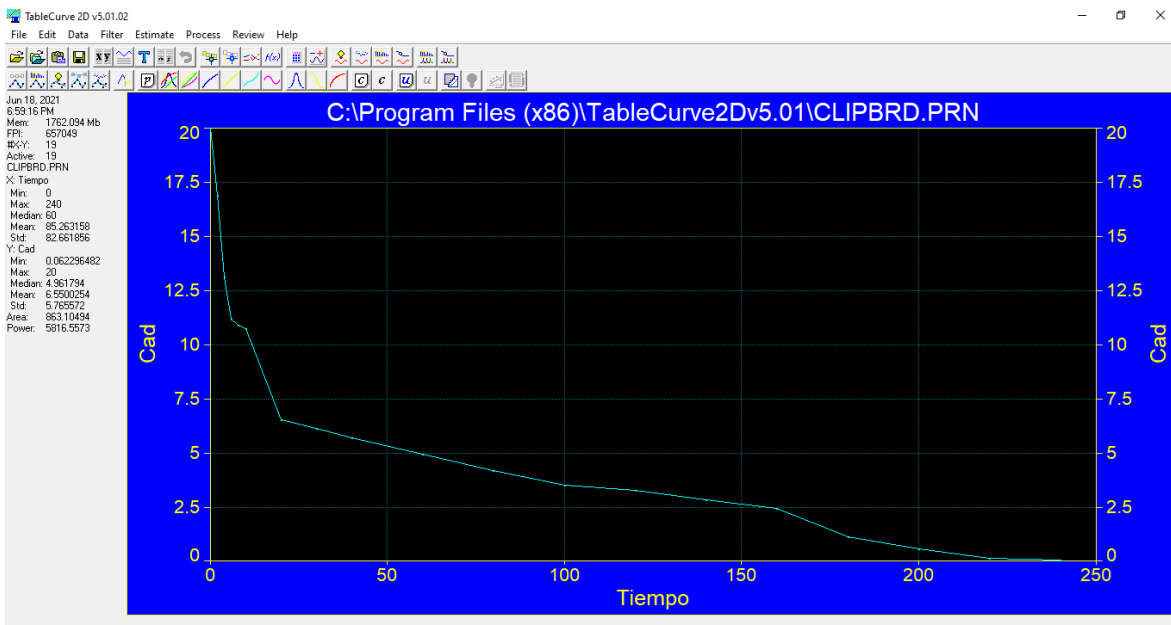


Figura A.7. Gráfica de los datos importados del archivo Excel.

Después se selecciona la opción Process seguido de la opción Curve-Fit all Equations como se muestra en la Figura A.8 para realizar el procesamiento de datos.

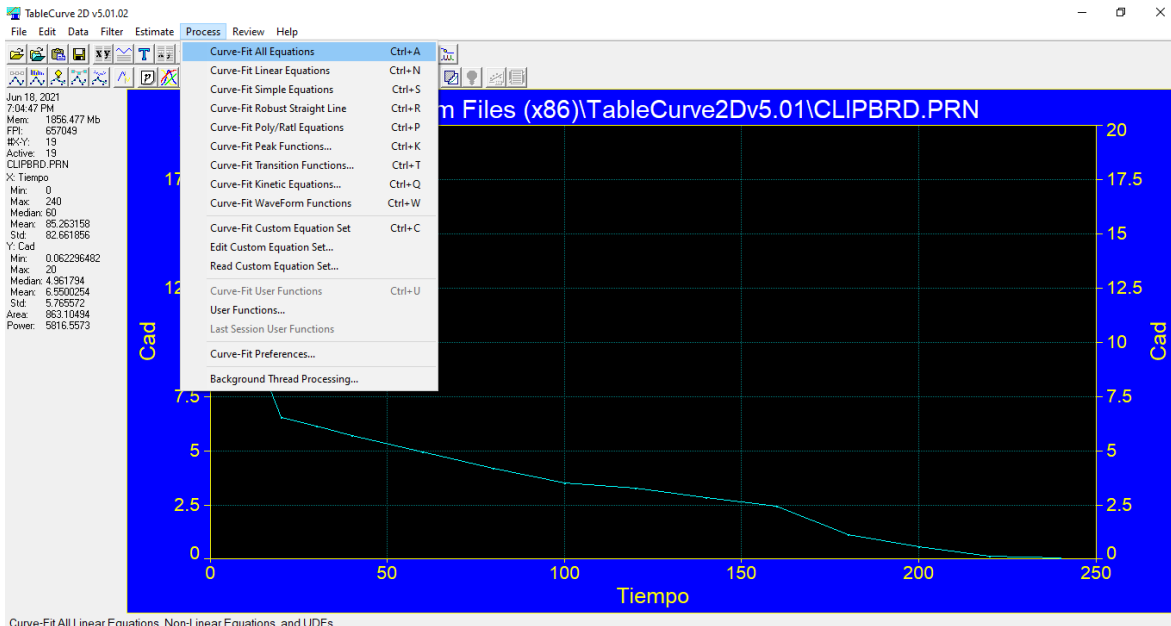


Figura A.8. Procesamiento de datos.

Este procesamiento de datos arroja una lista de ecuaciones (Figura A.9.), para este caso un total de 417 ecuaciones, de las cuales se escoge una que garantice un buen ajuste a los datos, se puede elegir teniendo en cuenta el R^2 que cada ecuación presenta. Estas ecuaciones no tienen un significado físico, sólo son correlaciones matemáticas para el tratamiento de los datos experimentales.

The screenshot shows a list of 417 equations generated by the software. The list is sorted by rank, with the top equation being a Chebyshev Polynomial Order 17. The equations are listed in a table with columns for Rank, r^2 , FP, Eq#, and Eqn. The equations include various polynomial orders (e.g., High Precision Polynomial Order 17, Chebyshev Polynomial Order 17, Fourier Series Polynomial 8x2) and some non-linear (NL) equations with complex mathematical expressions.

Rank	r^2	FP	Eq#	Eqn
1	0.9999827474	73	6817	Chebyshev Polynomial Order 17
2	0.9999827474	35	6067	High Precision Polynomial Order 17
3	0.9999827474	35	6867	Chebyshev=>Std Polynomial Order 17
4	0.9999256477	69	6816	Chebyshev Polynomial Order 16
5	0.9999256477	33	6066	High Precision Polynomial Order 16
6	0.9999256477	33	6866	Chebyshev=>Std Polynomial Order 16
7	0.9998627755	118	6848	Fourier Series Polynomial 8x2
14	0.9960157577	64	6815	Chebyshev Polynomial Order 15
15	0.9960157577	31	6065	High Precision Polynomial Order 15
16	0.9960157577	31	6865	Chebyshev=>Std Polynomial Order 15
17	0.9960135079	29	6064	High Precision Polynomial Order 14
18	0.9960135079	60	6814	Chebyshev Polynomial Order 14
19	0.9960135079	29	6864	Chebyshev=>Std Polynomial Order 14
21	0.9958657899	103	6847	Fourier Series Polynomial 7x2
22	0.9955348260	18	7936	$y=(a+cx^0.5+ex+gx^{1.5})(1+bx^0.5+dx+b^{1.5}+hx^2)$ [NL]
24	0.9953706536	27	6863	Chebyshev=>Std Polynomial Order 13
25	0.9953706536	56	6813	Chebyshev Polynomial Order 13
26	0.9953706536	27	6063	High Precision Polynomial Order 13
27	0.9948720678	52	6812	Chebyshev Polynomial Order 12
28	0.9948720678	25	6862	Chebyshev=>Std Polynomial Order 12
29	0.9948720678	25	6062	High Precision Polynomial Order 12
30	0.9947131223	18	7907	$y=(a+cx+ex^2+cx^2+ex^3)(1+bx+dx^2+bx^3+hx^4)$ [NL]
32	0.9941943463	12	7904	$y=(a+cx+ex^2)(1+bx+dx^2+bx^3)$ [NL]
33	0.9941584497	89	6846	Fourier Series Polynomial 6x2
34	0.9940597940	48	6811	Chebyshev Polynomial Order 11
35	0.9940597940	23	6861	Chebyshev=>Std Polynomial Order 11
36	0.9940597940	23	6061	High Precision Polynomial Order 11
37	0.9940573056	22	7938	$y=(a+cx^0.5+ex+gx^{1.5}+ix^2)(1+bx^0.5+dx+bx^{1.5}+hx^2+jx^{2.5})$ [NL]
38	0.9939382740	12	6113	$y^2=a+bx+cx^2+dx^3+ex^4+fx^5$
39	0.9937933125	40	6810	Chebyshev Polynomial Order 10
40	0.9937933125	21	6860	Chebyshev=>Std Polynomial Order 10
41	0.9937933125	21	6060	High Precision Polynomial Order 10
42	0.9937933125	21	6007	$y=a+bx+cx^2+dx^3+ex^4+fx^5+gx^6+hx^7+ix^8+jx^9$
43	0.9935707826	20	7937	$y=(a+cx+ex^2+cx^2+ex^3+ix^4)(1+bx+dx^2+bx^3+hx^4)$ [NL]
44	0.9934835887	25	7605	Chebyshev Rational Order 2/3
45	0.9934835887	12	7655	Chebyshev=>Std Rational Order 2/3
46	0.9933491495	22	8145	Decay1+1(a,b,c,d,e)
47	0.9931865641	10	7903	$y=(a+cx+ex^2)(1+bx+dx^2)$ [NL]
50	0.9927970453	19	6006	$y=a+bx+cx^2+dx^3+ex^4+fx^5+gx^6+hx^7+ix^8+jx^9$

Figura A.9. Lista de ecuaciones.

Para este caso particular se seleccionó la ecuación Número 47 (NL), que presenta un R^2 de 0.9931. A continuación, se selecciona la opción MS Excel Export de la barra de opciones ubicada en la parte lateral izquierda, y aparece un recuadro (Export Excel XLS File) donde se termina con la opción OK, como se muestra en la [Figura A.10](#).

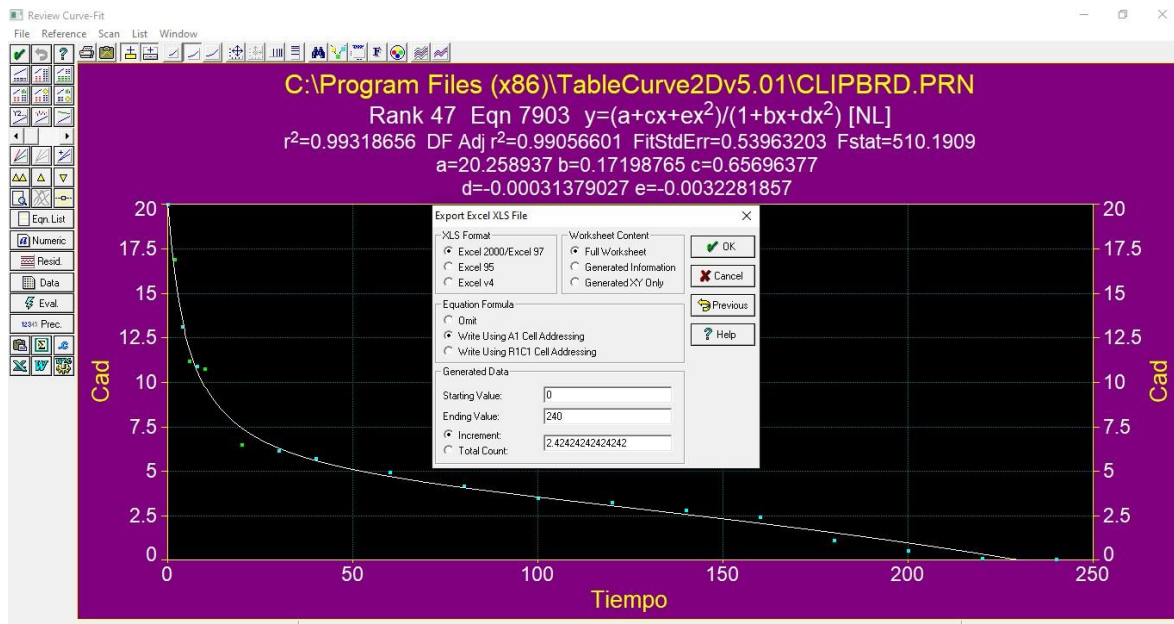


Figura A.10. Selección de la opción Ms Excel Export.

Finalmente se elige la ubicación de la carpeta donde se desee guardar el archivo en forma Excel. Una vez guardado el documento, se procede a abrirlo y se verifica que los datos experimentales (Columna J) concuerden con los datos predichos (Columna k) y la Columna T corresponde al valor del área bajo la curva como se observa en la [Figura A.11](#). El valor final de la columna T es el área bajo la curva que en este caso fue de **860.053 mg min/L**.

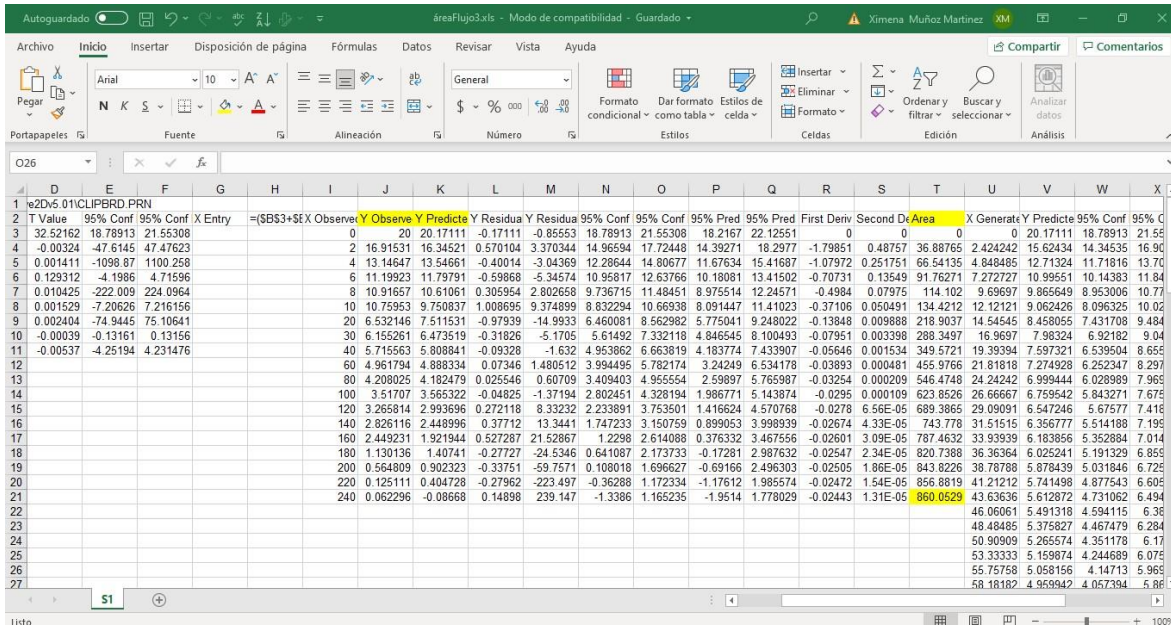


Figura A.11. Archivo de Excel con los datos arrojados por el software TableCurve.

De esta forma, con el valor del área bajo la curva se aplica la ecuación Ec 1.1 para calcular la capacidad total de adsorción q_{total} (mg).

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt = \frac{3 \text{ mL/min}}{1000} * 860.053 \frac{\text{mg} * \text{min}}{L} = 2.580 \text{ mg}$$

A.3. Capacidad máxima de adsorción por gramo de adsorbente

A partir de la siguiente ecuación se obtiene la capacidad máxima de adsorción q_e (mg/g), donde m representa la masa de adsorbente (g) utilizado en la columna, en este caso fue de 4.103 g.

$$q_e = \frac{q_{total}}{m} = \frac{2.580 \text{ mg}}{4.103 \text{ g}} = 0.629 \frac{\text{mg}}{\text{g}} \tag{Ec. 1.2}$$

A.4. Cantidad de adsorbato que permanece en la columna

La cantidad de adsorbato (W_{total}) en mg se calcula utilizando la ecuación Ec. 1.3, donde t_{total} es el tiempo total que duro la adsorción en la columna.

$$W_{total} = \frac{C_o * Q * t_{total}}{1000} = \frac{20 \frac{\text{mg}}{l} * 3 \frac{\text{mL}}{\text{min}} * 240 \text{ min}}{1000} = 14.4 \text{ mg} \tag{Ec. 1.3}$$

A.5. Volumen del efluente tratado

La ecuación Ec.1.4 permite calcular el volumen del efluente tratado V_{ef} (mL).

$$V_{ef} = Q * t_a = 3 \frac{mL}{min} * 183.360 min = 550.08 mL \quad \text{Ec. 1.4}$$

A.6. Concentración del adsorbato

La concentración del adsorbato que permanece en solución cuando se alcanza el equilibrio (mg/L) se determina mediante la ecuación Ec.1.5.

$$C_e = \frac{W_{total} - q_{total}}{V_{ef}} * 1000 = \frac{14.4 mg - 2.580 mg}{550.08 mL} * 1000 = 21.49 mg/L \quad \text{Ec. 1.5}$$

A.7. Porcentaje de remoción

Finalmente, la siguiente ecuación permite analizar la cantidad total de adsorbato removido en la columna R (%).

$$R (\%) = \frac{q_{total}}{W_{total}} * 100 = \frac{2.580 mg}{14.4 mg} * 100 = 17.92 \% \quad \text{Ec. 1.6}$$

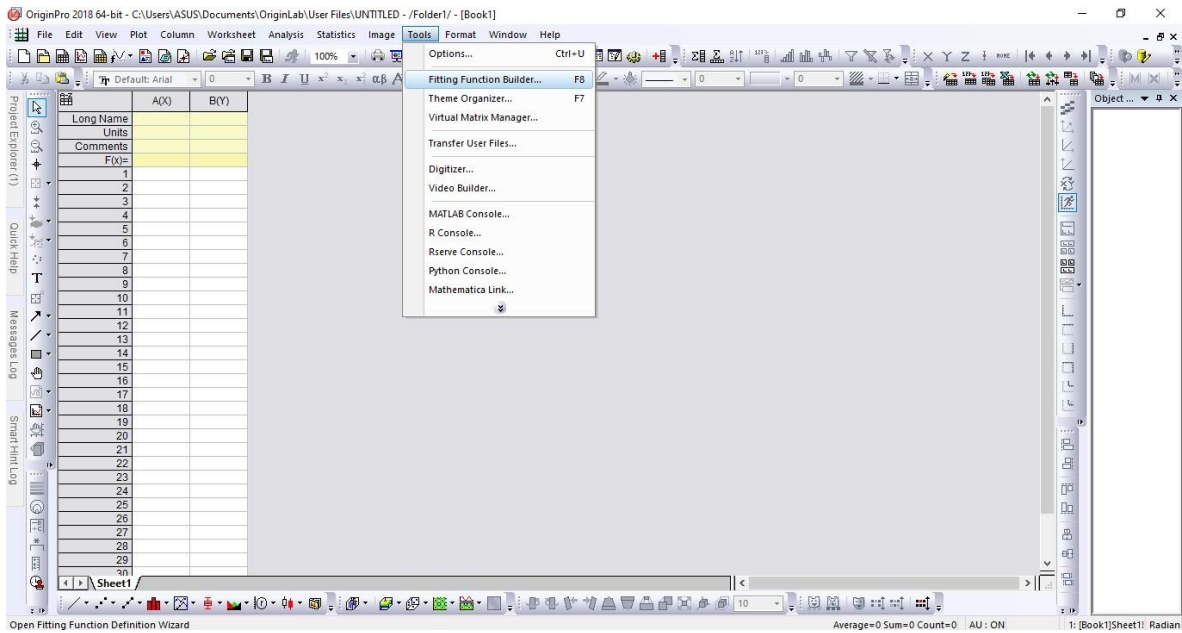
A partir de los datos experimentales obtenidos se elaboraron las curvas de avance y se aplicaron los modelos de Log Thomas, Yan, dosis-respuesta modificado y Log-Adams-Bohart. El ajuste de estos modelos se realizó con el software OriginLab®-Pro 2018 para luego obtener las constantes cinéticas propias de cada modelo. Para mostrar el procesamiento que se hizo se seguirán utilizando los datos de la curva que se presentó inicialmente y se realizará el ejemplo con el modelo Log Thomas.

A.8. Creación de la función en el software OriginLab

La ecuación Ec.1.7 es la función del modelo de Log Thomas, donde, q_T es la máxima capacidad de adsorción del adsorbato por gramo de adsorbente (mg/g), k_T es la constante de Log Thomas (mL/min mg), m es la cantidad de adsorbente en la columna (g), Q es el caudal del efluente en (mL/min), C_o es la concentración de entrada en (mg/L) y C_t es la concentración de salida (mg/L) en un determinado momento t (min).

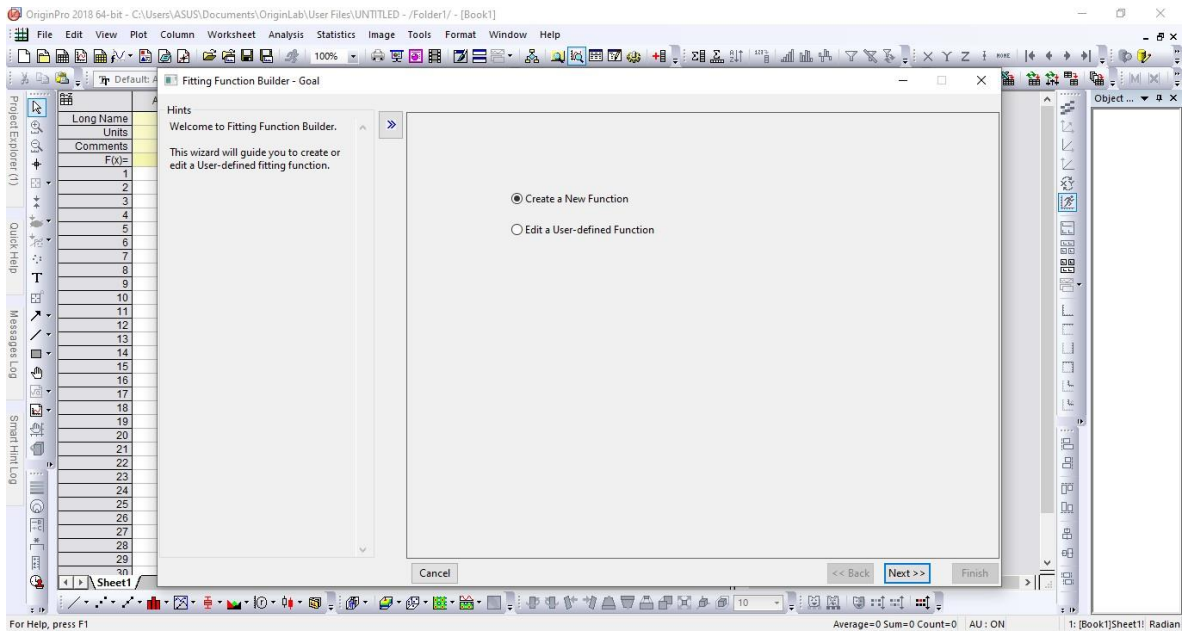
$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(k_T * \ln\left(\frac{q_T * m}{C_o * t}\right) - k_T * \ln(C_o * t)\right)} \quad \text{Ec. 1.7}$$

Para la creación de una función en el software OriginLab se selecciona Tools seguido de Fitting Function Builder como se muestra en la [Figura A.11](#).



[Figura A.11](#). Herramientas para la creación de una función.

Luego aparece el recuadro de la [Figura A.12](#), en el cual se escoge la opción Create a New Function y se selecciona Next.



[Figura A.12](#). Selección de la opción Create a New Function.

Después aparece el siguiente recuadro (Figura A.13.), donde se escribe el nombre de la nueva categoría seleccionando New, en este caso se nombró la categoría Curvas de ruptura, luego se escribe el nombre de la función que se denominó LogThomas, las demás opciones se dejan tal como aparecen en la imagen seguido de la opción Next.

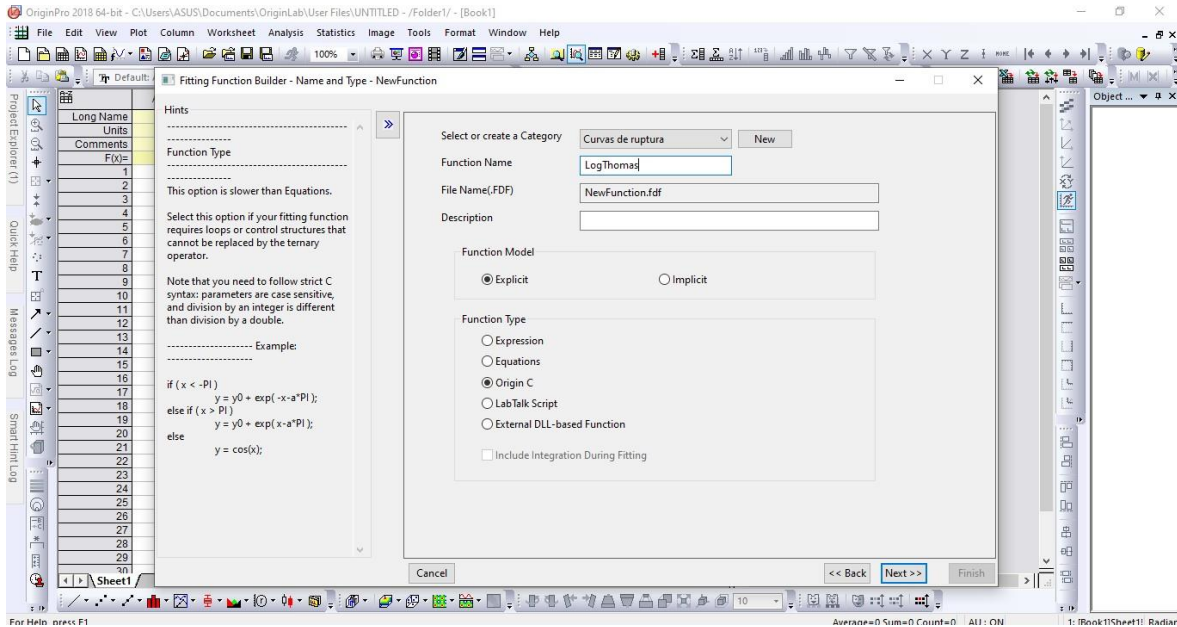


Figura A.13. Descripción de la categoría y la función.

A continuación, aparece el siguiente recuadro de la Figura A.14, donde se definen las variables del modelo, en la Tabla A.2 se observa las variables independientes, dependientes y los parámetros del modelo de la ecuación de Log Thomas. Después de completar la información se selecciona Next.

Tabla A.2. Definición de las variables para ser introducidas al modelo.

Definición de la variable en la ecuación	Definición de la variable en el modelo
t	t
C_T/C_o	y
K_T	k
q_T	q_e
m	m
C_o	c
Q	Q

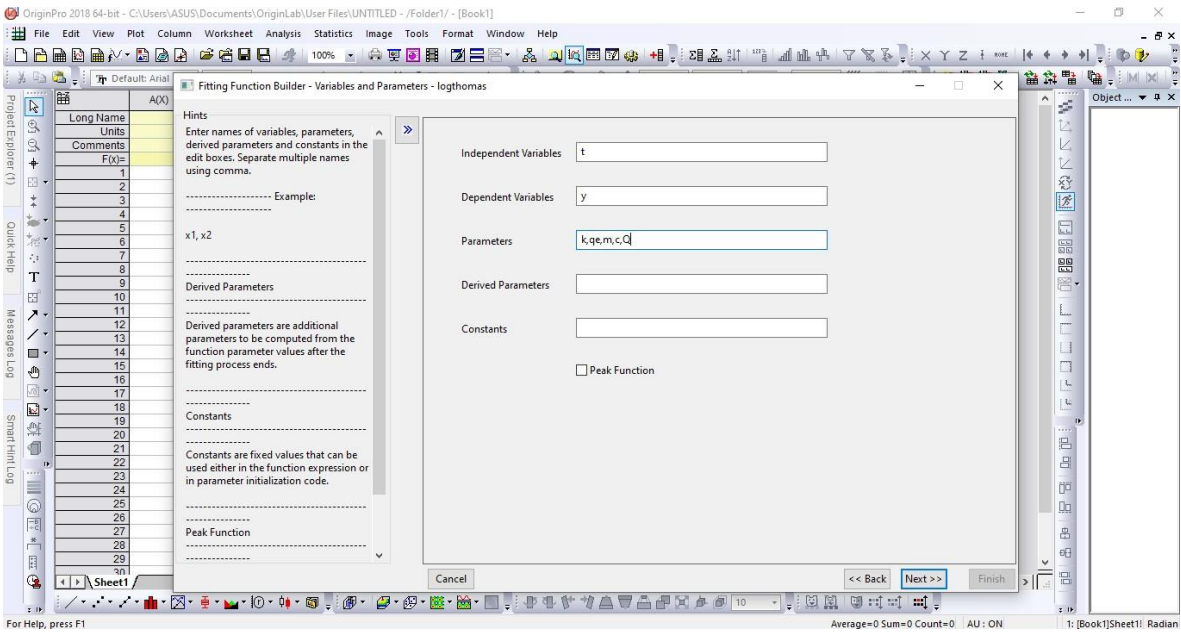


Figura A.14 Definición de las variables del modelo.

Una vez establecidas las variables, aparece un nuevo recuadro en el que se introduce la ecuación del modelo como se observa en la Figura A.15.

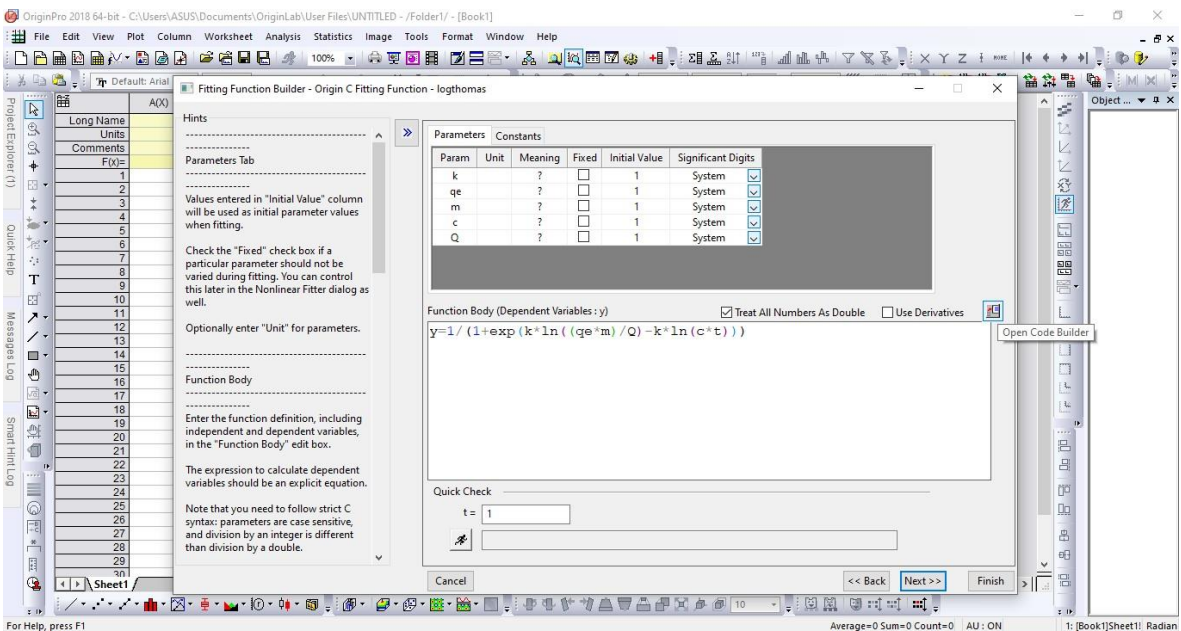


Figura A.15. Introducción de la ecuación del modelo Log Thomas.

Para comprobar si la ecuación quedó bien escrita se oprime en el cuadro que se encuentra a la mitad de la parte lateral derecha (Open Code Builder) y aparece un nuevo recuadro (Figura A.16.)

En él se selecciona la opción Compile y en la parte baja lateral izquierda que aparece la siguiente nota: Compile Done ! que significa que la ecuación del modelo no presentó problemas.

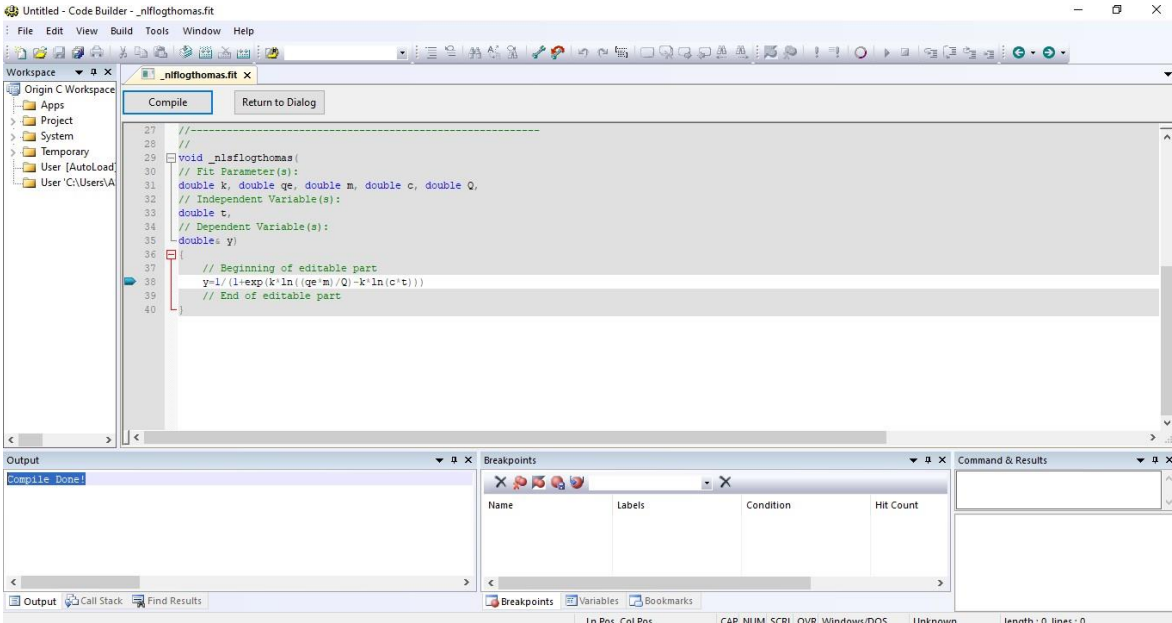


Figura A.16. Compilar la ecuación del modelo.

Por último, se selecciona la opción Return to Dialog, para regresar al recuadro anterior seguido de la opción Next hasta que aparezca la opción Finish como se observa en la Figura A.17 y de esta manera se finaliza la creación de las funciones de los respectivos modelos a utilizar.

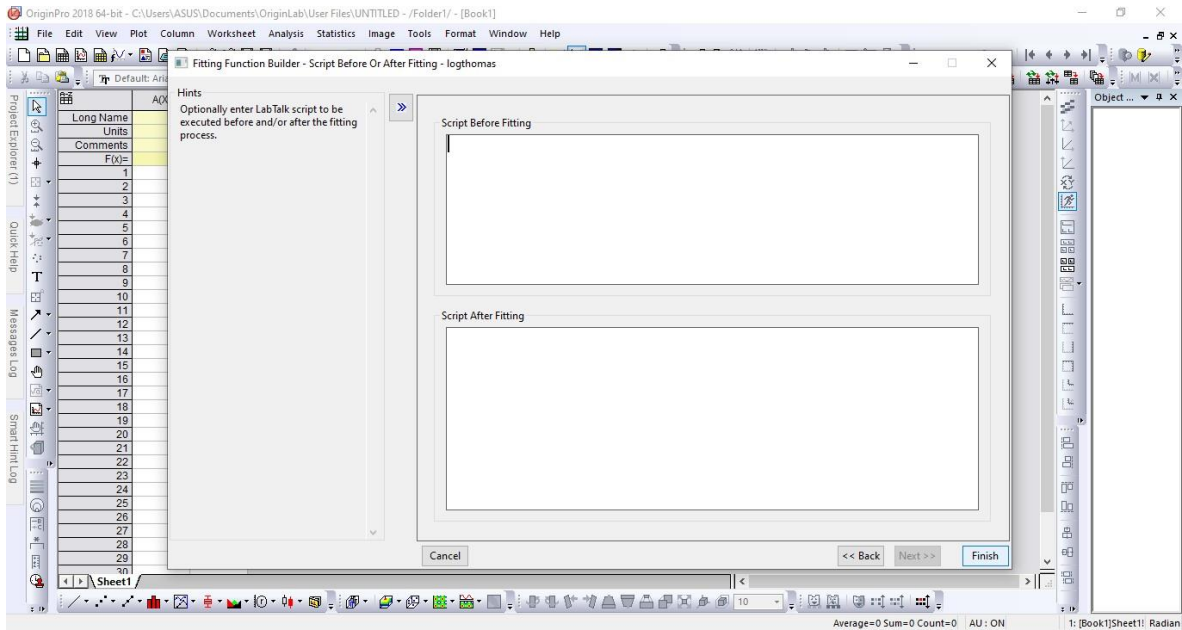


Figura A.17. Opción Finish para terminar la creación de la ecuación del modelo.

A.9. Aplicación del modelo Log Thomas a la curva de avance

Para ello se introducen los datos al programa, se grafica la curva de avance y posterior a esto se procede a ajustar el modelo seleccionando la opción de Analysis seguido de Fiting, Nolinear Curve Fit y Open Dialog como se muestra en la [Figura A.18](#).

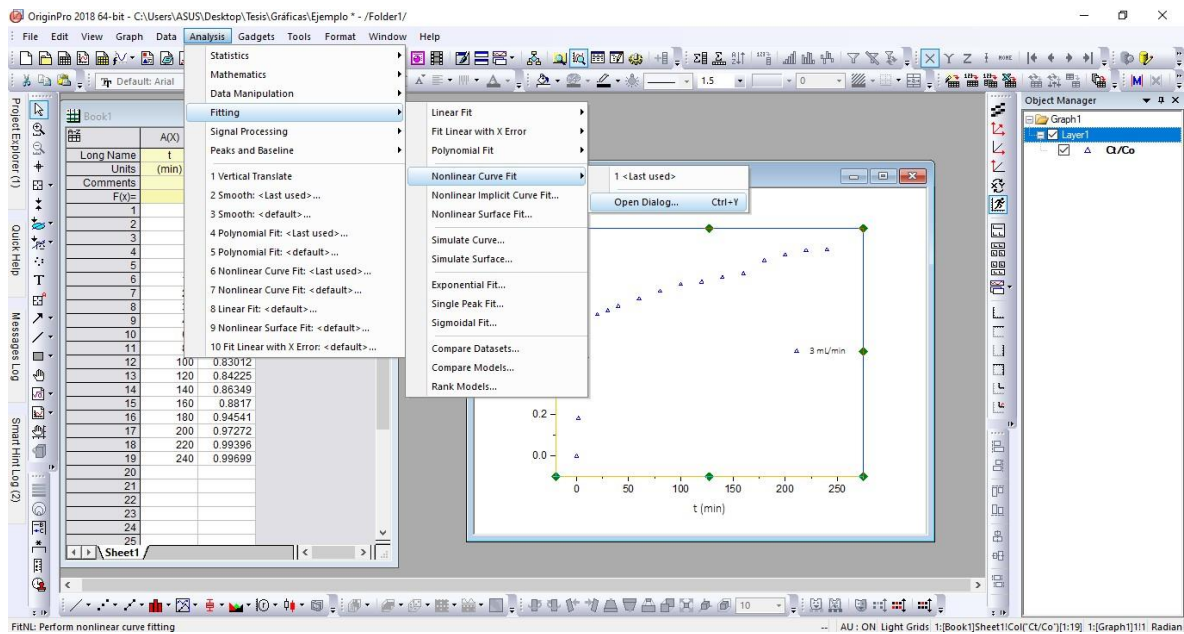


Figura A.18. Pasos para ajustar los datos experimentales a la ecuación del modelo.

Posteriormente se abre un recuadro ([Figura A.19.](#)) en el que escoge la categoría y la función creadas con anterioridad.

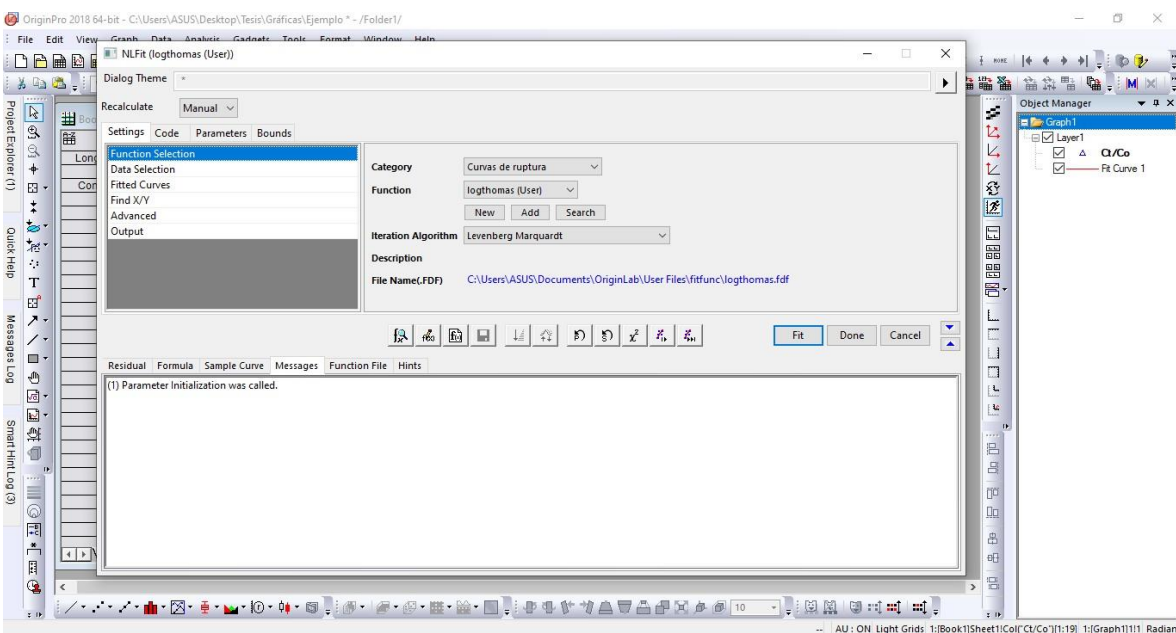


Figura A.19. Selección de la categoría y función a utilizar.

Se selecciona la opción Parameters ubicada en la parte superior izquierda como se observa en la [Figura A.20](#), y se establecen los valores de los parámetros fijos de la curva (m , C , Q), de la misma manera se introducen unos valores aproximados de (k , q_e) para que el modelo converja correctamente. El valor de la concentración (C) se dividió entre 1000 por tratamiento de unidades.

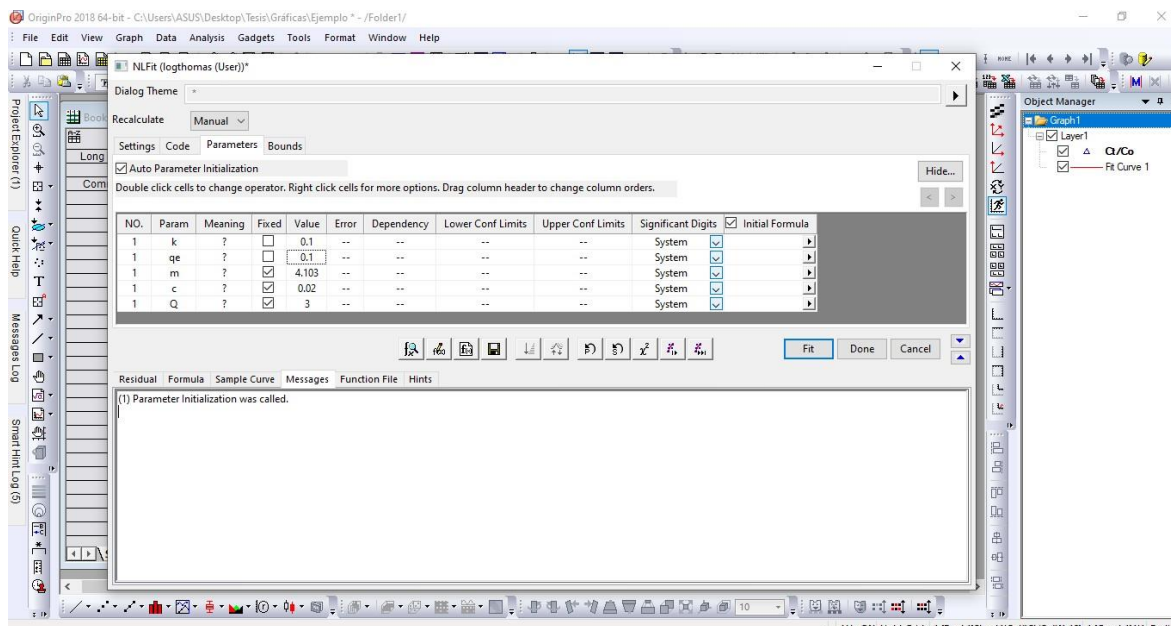


Figura A.20. Asignación de valores fijos y valores estimados.

Luego de esto se oprime la opción Fit y se obtienen los resultados como se muestran en la [Figura A.21](#), donde aparece un cuadro de diálogo junto con la gráfica y la línea de tendencia del modelo, en el cuadro se encuentran los datos de los parámetros calculados por el modelo (k , q_e) y el ajuste de este (R^2) con su desviación estándar.

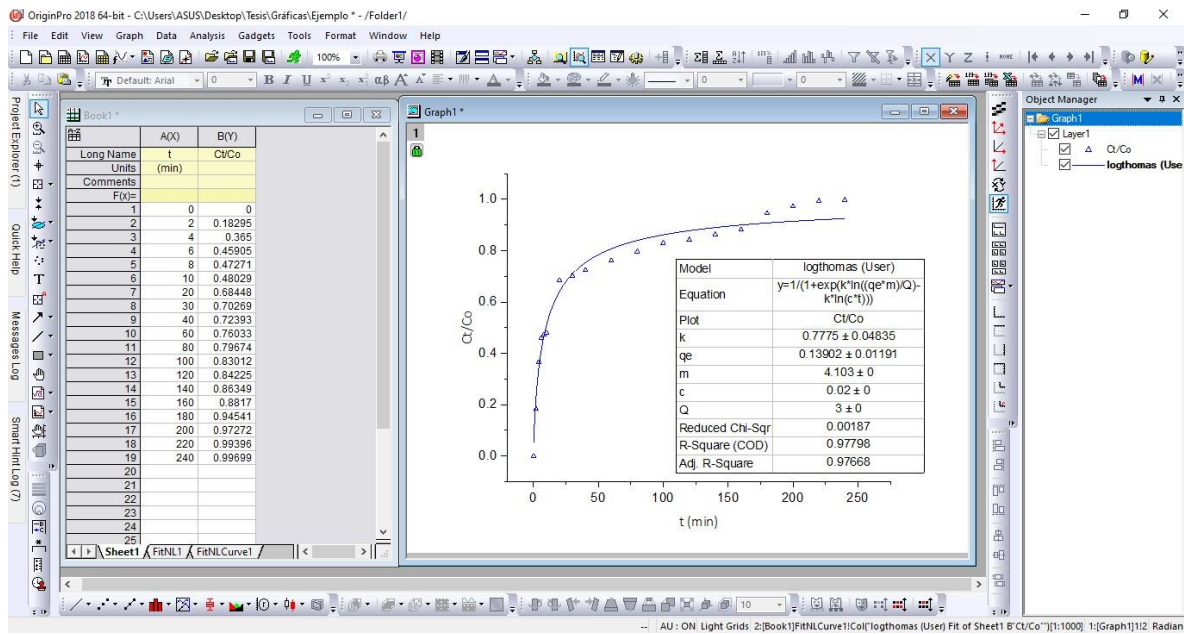


Figura A.21. Resultados del modelo no lineal Log Thomas.