

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**“ESTUDIO DE UN MATERIAL ADSORBENTE PARA LA REMOCIÓN DE MERCURIO
EN AGUAS DE CONSUMO HUMANO”**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la
ilustre Universidad Central de Venezuela por la
Br. Marín Bracero Urania del Pilar, para optar
al título de Licenciado en Química.

Caracas, mayo 2010.

Yo Profesor **Murillo Miguel**, Investigador del Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Profesora **Carrión Nereida** Investigadora del Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela. Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado: “**ESTUDIO DE UN MATERIAL ADSORBENTE PARA LA REMOCIÓN DE MERCURIO EN AGUAS DE CONSUMO HUMANO**” que presenta la Br. **Marín Bracero Urania del Pilar**, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2009 - 2010, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 5 de Mayo de 2010

Dr. Murillo Miguel

Dra. Carrión Nereida

CERTIFICACIÓN

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“ESTUDIO DE UN MATERIAL ADSORBENTE PARA LA REMOCIÓN DE MERCURIO EN AGUAS DE CONSUMO HUMANO”**. Presentado por la Br. Marín Bracero Urania del Pilar certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Miguel Murillo
(Director)

Dra. Nereida Carrión
(Directora)

Lic. Gustavo Pérez
(Jurado)

Dr. Andrés Escalona
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

Principalmente agradezco a Dios por haberme otorgado este cuerpo físico el cual es el vehículo de la expresión humana, por haber escogido para mí, padres tan maravillosos, por darme la salud, entereza, constancia, disciplina y la voluntad necesaria para poder superar con éxito todos y cada uno de los obstáculos que se me han presentado en la vida y aprender de ellos.

A mi madre, por su confianza, amor, amistad, sacrificio, tesón, interés y preocupación. Por ser una mujer ejemplar la cual ha dedicado su vida entera a sus hijas. ¡Mami te Amo!.

A mi padre y a Lenis Martínez, por darme el entusiasmo y la motivación necesaria para lograr cada una de mis sueños y metas.

A mis hermanas, por su amor, apoyo y empuje para no decaer ante los obstáculos, y animarme a seguir adelante ¡Hermas las adoro!.

A mi sobrino, por ser esa lucecita que ilumina mi corazón y llena mi vida de amor y alegría.

A la ilustre UCV, por haberme formado profesionalmente y darme la oportunidad de conocer personas tan valiosas las cuales me acompañaron en todo momento.

A mis Amigos MIL GRACIAS, porque me han acompañado en las buenas y las malas, nunca los olvidare.

Al Centro de Química Analítica, y personal que allí labora por su estímulo y apoyo en la realización de este trabajo.

A los profesores, Pérez. G, Escalona. A, Rosa-Brussin. M, Ramírez. A, Marrero. S, Chirinos. J, Amaro. R, Ayala. L, Gómez. L, al Lic. Rivas. A y al Sr. Arturo, por dar su granito de arena para la elaboración de este trabajo.

A mis tutores Murillo. M, y Carrión. N, por haberme guiado en la realización de este trabajo, por enseñarme que también de los errores aprendemos y si tropezamos solo debemos levantarnos y seguir caminando ¡Gracias!.

ÍNDICE

RESUMEN.....	I
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 METALES PESADOS.....	3
2.2 MERCURIO.....	5
2.2.1 Propiedades del mercurio.....	5
2.2.2 Algunos usos de las distintas formas químicas del mercurio.....	6
2.2.2.A Usos del mercurio metálico.....	6
2.2.2.B Usos del mercurio inorgánico.....	6
2.2.2.C Usos del mercurio orgánico.....	6
2.2.3 Uso del mercurio en la minería en Venezuela.....	7
2.2.4 Mercurio en el medio ambiente.....	10
2.2.5 Efectos tóxicos del mercurio y sus compuestos.....	12
2.3 PROCESOS PARA LA REMOCIÓN DE METALES EN AGUAS.....	14
2.4 ARCILLAS.....	17
2.4.1 Unidades estructurales y fundamentales de las arcillas.....	19
2.4.2 Propiedades de las arcillas en la remoción de metales.....	20
2.5 ANTECEDENTES.....	21
2.6 MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE MERCURIO.....	26
2.6.1 Espectroscopia atómica.....	26
2.6.1.A Proceso de absorción atómica.....	27
2.6.1.B Proceso de fluorescencia atómica.....	28
2.6.2 Generación de vapor de mercurio.....	30

3. OBJETIVOS.....	32
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	33
4.1 EQUIPOS.....	33
4.2 REACTIVOS.....	37
4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	38
4.3.1 Lavado del material.....	38
4.3.2 Preparación de las soluciones.....	38
4.3.3 Recolección y caracterización mineralógica del material adsorbente.....	40
4.3.4 Análisis del material arcilloso.....	41
4.3.5 Preparación del material adsorbente en forma cilíndrica.....	41
4.3.6 Preparación de las columnas.....	41
4.3.7 Estudio del proceso de adsorción – desorción del mercurio en las columnas.....	44
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
5.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DEL MATERIAL ADSORBENTE POR ESPECTROSCOPIA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	47
5.2 DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN LA ARCILLA.....	49
5.3 ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE.....	49
5.3.1 Optimización del caudal de la solución mercurial.....	49
5.3.2 Capacidad máxima de adsorción del material adsorbente.....	51
5.3.3 Estudio de la construcción de filtros.....	55
5.4 PROCESO DE DESORCIÓN DEL MERCURIO DE LAS COLUMNAS.....	61
6. CONCLUSIÓN.....	65
7. RECOMENDACIONES.....	66

8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	67
9. GLOSARIO DE TERMINOS.....	71
10. APÉNDICE.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución del agua en la tierra	1
Figura 2. Extracción del mineral.....	7
Figura 3. Molienda del mineral de oro.....	8
Figura 4. Minero amalgamando oro.....	8
Figura 5. Cola.....	9
Figura 6. Calentamiento de la amalgama oro-mercurio.....	9
Figura 7. Distribución de los recursos minerales más importantes de Venezuela.....	10
Figura 8. Ciclo del mercurio.....	12
Figura 9. Tetraedro de SiO_4 que forma la unidad.....	18
Figura 10. Octaedro de AlO_6 que forma la unidad.....	18
Figura 11. Arcilla tipo 1:1, formada por una hoja de silicio tetraédrico y otra de aluminio octaédrico.....	19
Figura 12. Arcilla tipo 2:1, formada por dos hoja de silicio tetraédrico con una de aluminio octaédrico.....	19
Figura 13. Arcilla tipo 2:2, formada por dos hoja de silicio tetraédrico con dos de aluminio octaédrico.....	20
Figura 14. Transiciones en el proceso de absorción atómica... ..	28
Figura 15. Transiciones en el proceso de fluorescencia atómica.....	29
Figura 16. Espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer, modelo FIMS-100 Flow injection.....	33
Figura 17. Diagrama del sistema de inyección de flujo.....	34
Figura 18. Espectrómetro de fluorescencia atómica marca AnalitikaJena, modelo Mercur.....	35
Figura 19. Diagrama de la generación del vapor de mercurio en el Mercur de AnalitikaJena.....	36
Figura 20. Procedimiento para la elaboración de columnas.....	42

Figura 21. Fotografía (a) cartucho usado en la preparación de columnas tipo 4 y 5, (b) filtro comercial.....	43
Figura 22. Esquema de las columnas tipo 4 y 5, (a) cartucho y material filtrante, (b) componentes del filtro.....	44
Figura 23. Esquema del mecanismo de la válvula para la adsorción y desorción de Hg en las columnas.....	45
Figura 24. Montaje para el proceso de adsorción – desorción.....	46
Figura 25. Porcentaje de adsorción de mercurio en la columna en función del tiempo de adsorción, para una columna tipo 1 a diferentes caudales de la solución mercurial.....	50
Figura 26. Porcentaje de adsorción de mercurio en la columna en función del tiempo de adsorción, para una columna tipo 1 a un caudal de 0,91 mL/min	52
Figura 27. Porcentaje de adsorción de mercurio en la columna en función del tiempo de adsorción, para una columna tipo 2 a un caudal de 0,91 mL/min	54
Figura 28. Porcentaje de adsorción de mercurio en la columna en función del tiempo de adsorción, para una columna tipo 5 a un caudal de 1000 mL/min	56
Figura 29. Porcentaje de adsorción de mercurio en la columna en función del tiempo de adsorción, para una columna tipo 5 a un caudal de 1000 mL/min	57
Figura 30. Porcentaje de adsorción de mercurio en la columna en función del tiempo de adsorción, para una columna tipo 3 a un caudal de 0,91 mL/min	58
Figura 31. Porcentaje de adsorción de mercurio en la columna en función del tiempo de adsorción, para una columna tipo 3 a un caudal de 1000 mL/min	59
Figura 32. Porcentaje de adsorción de mercurio en la columna en función del tiempo de adsorción, para una columna tipo 3 a un caudal de 1000 mL/min	60
Figura 33. Porcentaje de desorción de mercurio en la columna en función del tiempo de desorción, a diferentes caudales usando como eluyente HCl 0,5 M	62
Figura 34. Porcentaje de desorción de mercurio en la columna en función del tiempo de desorción, a diferentes caudales usando como eluyente HCl 1 M	63

Figura 35. Porcentaje de desorción de mercurio en el material adsorbente en función de la concentración del eluyente, utilizando HCl y HNO₃ 1, 2 y 3 M respectivamente.....64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Técnicas para la determinación de mercurio.....	26
Tabla 2. Condiciones de trabajo para CV-AAS.....	34
Tabla 3. Condiciones de trabajo para CV-AFS.....	35
Tabla 4. Concentración de las soluciones de mercurio utilizadas en el estudio de la adsorción.....	40
Tabla 5. Concentración de las soluciones de mercurio utilizadas en el estudio de la desorción.....	40
Tabla 6. Composición mineralógica de la arcilla.....	47
Tabla7. Composiciones relativas de tipos de arcillas en la fracción < 2 micras.....	47

RESUMEN

El mercurio es un metal tóxico el cual es usado en la minería y otras actividades industriales. En la extracción de oro artesanal, los mineros utilizan el mercurio sin ningún tipo de control realizando el proceso de amalgamado en ríos u otros afluentes acuáticos cercanos a las minas, trayendo consigo la contaminación de éstos, los seres que allí habitan y las personas que se alimentan de estas especies contaminadas.

Es por ello que en la presente investigación se estudió un material adsorbente tipo arcilla para la remoción de mercurio en aguas de consumo humano. El material tiene una composición de 27% de minerales de arcilla, dentro de los cuales están presentes la caolinita, lilita y esmectita. Se estudió el tamaño de partícula, caudal de adsorción y desorción, capacidad de adsorción, recuperación de la columna rellena con el material adsorbente luego de ser usada y forma de empaquetamiento del material adsorbente para ser utilizado como filtro para la remediación de las aguas contaminadas con mercurio. El filtro optimizado consta de una columna rellena con aproximadamente 48 gramos del material adsorbente con un tamaño de grano entre 250 y 500 micras, el cual adsorbe 100% de mercurio por largos períodos de tiempo en condiciones de caudal mínimo (0,91 mL/min) y para caudales cercanos al del servicio de agua doméstica (1000mL/min) adsorbe entre 85% y 33% dependiendo de la concentración de mercurio presente en el agua.

La determinación de la concentración de mercurio fue realizada utilizando espectrometría de absorción atómica con generación de vapor frío y espectrometría de fluorescencia atómica con generación de vapor frío.

1. INTRODUCCIÓN

El agua, elemento básico para todas las formas de vida, es un recurso irremplazable, irregular en su forma de presentarse en el tiempo y en el espacio, fácilmente vulnerable y susceptible de usos sucesivos. El agua constituye en si mismo un recurso que se renueva a través del ciclo hidrológico. A pesar de que más de dos tercios de la tierra está constituida por agua, la mayoría es salada. De la poca que queda mucha no es accesible ya que se encuentra congelada en forma de glaciares y capas subterráneas llamadas permafrost (suelo que ha estado bajo el punto de congelación del agua 0°C durante uno o más años). En la figura 1 podemos evidenciar la distribución del agua en la Tierra.

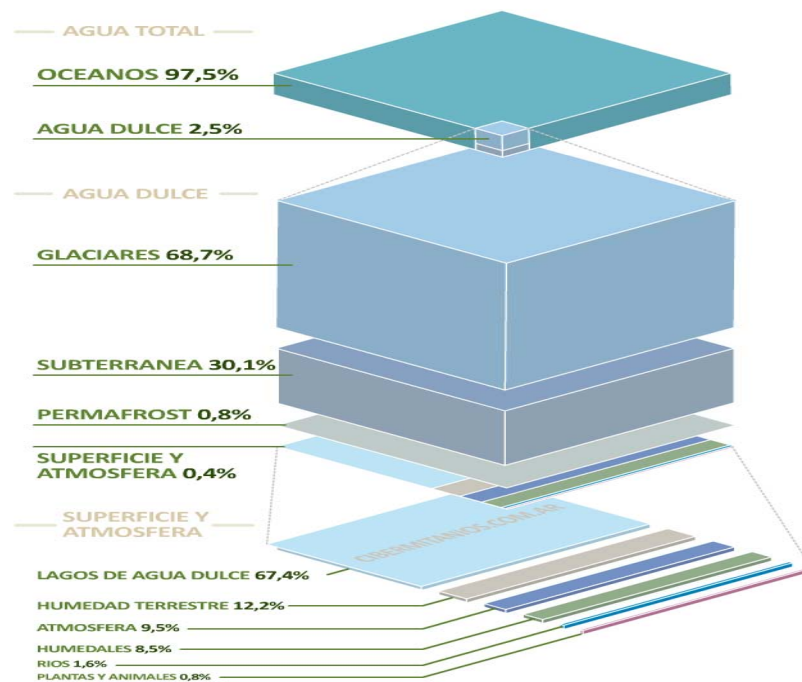


FIGURA 1. Distribución del agua en la Tierra 1 Realizado con datos tomados de la UNEP

El agua es la necesidad más urgente para el ser humano. A pesar de ello, son muy pocas las poblaciones que disponen de este elemento en cantidad suficiente, ya

que su distribución en el mundo es dispareja. Las aguas pluviales no se reparten equitativamente, sino que se concentran en zonas templadas y en los trópicos húmedos, ayuda a que la vegetación prospere en algunos países y deja que sólo los desiertos prosperen en otros. De toda el agua dulce que hay en la tierra sólo la mitad es potable, entendiendo como agua potable la que es apta para el consumo y para los demás usos domésticos, ésta debe ser límpida e inodora, fresca y agradable; debe contener algunos gases, especialmente aire y sales disueltas en pequeñas cantidades. No debe poseer materia orgánica, gérmenes patógenos ni sustancias químicas tóxicas.

El hombre, en vista de la gran escasez de agua potable que existe en varias partes del mundo, ha intentado eliminar los posibles agentes contaminantes de los medios naturales, pero esos esfuerzos para lograrlo han decaído por varias razones unas de ellas son: incremento de los productos residuales vertidos, aparición de grandes núcleos urbanos industriales y de población los cuales junto con el uso creciente de abonos y plaguicidas en la agricultura, han influido notablemente en el deterioro de la calidad de las aguas naturales. Una de las consecuencias de esto es la transformación de ríos, lagos y costas en sumideros de aguas residuales.^{1,2}

Dentro de los agentes contaminantes presentes en el agua podemos encontrar dos tipos: aquellas sustancias que no se consideran tóxicas, sino que tan sólo producen un mal olor y dan color al agua, sin llegar a ser directamente peligrosas para el hombre; y aquellas que son causantes de graves daños, entre las que se encuentran los compuestos aromáticos policíclicos, pesticidas, material radioactivo y los metales pesados como el mercurio.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 METALES PESADOS

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad relativamente alta y cierta toxicidad para el ser humano. El término "metal pesado" no está bien definido. A veces se emplea el criterio de densidad. Por ejemplo, metales de densidad mayor que $4,5 \text{ g/cm}^3$, pero los valores en la bibliografía pueden ir desde 4 g/cm^3 hasta 7 g/cm^3 . Otros criterios empleados son el número atómico y el peso atómico. Además, el término siempre suele estar relacionado con la toxicidad que presentan, aunque en este caso también se emplea el término "elemento tóxico" o "metal tóxico". Muchos de los metales que tienen una densidad alta no son especialmente tóxicos y algunos son elementos esenciales en el ser humano, independientemente de que a determinadas concentraciones puedan ser tóxicos en alguna de sus formas. Sin embargo, hay una serie de elementos que en alguna de sus formas pueden representar un serio problema medioambiental y es común referirse a ellos con el término genérico de "metales pesados", dentro de estos los más conocidos son el mercurio, el plomo, el cadmio y el talio.³

Los metales pesados pueden ingresar a la atmosfera por medios no antropogénicos (de forma geológica natural, en rocas, suelos, agua y aire) y en medios antropogénicos (la minería, las emisiones de materia particulada a la atmósfera, vertido de efluentes líquidos, vertidos de residuos sólidos, deposición de cenizas, pintura empleada en barcos y estructuras, entre otras).

Por todo lo antes citado, es evidente que el grado de industrialización y desarrollo urbano determina también el contenido de metales pesados en las partículas atmosféricas, por lo que, en aquellas zonas próximas a áreas densamente pobladas o

cuyas condiciones meteorológicas lo favorezcan (fundamentalmente en relación con el régimen de vientos y precipitaciones de la zona), es de esperar una mayor transferencia de metales desde la atmósfera hasta el medio acuático.⁴

La contaminación del medio ambiente por metales tóxicos ha aumentado mucho en los últimos tiempos. En el planeta existe escasez de lugares que se puedan considerar totalmente exentos de contaminación metálica. La presencia de elevadas concentraciones de metales en el medio provoca profundos efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud humana.³

Dentro de los metales pesados más contaminantes y de mayor impacto al medio ambiente y a la salud se encuentra el mercurio.

2.2 MERCURIO

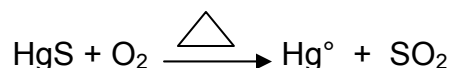
2.2.1 Propiedades del mercurio

El mercurio es un metal pesado de símbolo químico (Hg), número atómico 80 y masa atómica 200,59 u. Es el único metal de transición líquido con una densidad tan elevada ($13,53 \text{ g/cm}^3$), es de coloración plateada, presenta un punto de ebullición de 357°C y se solidifica a $-38,68^\circ\text{C}$. Se alea fácilmente con muchos otros metales como: el oro, plata, platino, uranio, cobre, plomo, sodio y potasio produciendo amalgamas. Es un mal conductor del calor comparado con otros metales, aunque no es mal conductor de la electricidad.

Debido a su alta tensión de vapor, produce a temperatura ambiente vapores tóxicos y corrosivos, más pesados que el aire. Es dañino por inhalación, ingestión y contacto, siendo muy irritante para la piel, ojos y vías respiratorias.⁵

El mercurio en su estado de oxidación más conocido es bivalente y puede combinarse con otros elementos tales como el cloro, azufre u oxígeno para formar compuestos de mercurio inorgánico o "sales," que son generalmente polvos o cristales blancos.⁶

El mineral de mercurio más importante es el cinabrio (HgS), del cual se obtiene el metal por calcinación:



2.2.2 Algunos usos de las distintas formas químicas del mercurio

2.2.2.A Usos del mercurio metálico

- Fabricación de instrumentos científicos como termómetros, barómetros, bombas de vacío, etc.
- En la producción electrolítica de hidróxidos a partir de cloruros de sodio y potasio. También en la síntesis de soda cáustica y ácido acético glacial.⁷
- Fabricación de tubos fluorescentes, tubos de rayos x, lámparas de mercurio, rectificadores, termostatos automáticos y otros relacionados.
- En la extracción de Oro (Au) y Plata (Ag) por la formación de amalgamas.
- En la fabricación de juguetes electrónicos.

2.2.2.B Usos del mercurio inorgánico

- El nitrato de mercurio es empleado para la fabricación de terciopelo a partir del pelo de conejo en la industria del sombrero.
- Diversas sales inorgánicas se emplean en pinturas protectoras, tratamiento de la madera, papel, etc.
- El óxido de mercurio se usa en la fabricación de baterías secas de larga duración.
- El cloruro de mercurio se usa como conservante de tejidos y catalizador químico.
- El fulminato de mercurio se usa en la terapéutica dermatológica.

2.2.2.C Usos del mercurio orgánico

- Los compuestos alquílicos de mercurio son usados en la agricultura como fungicidas con el propósito de evitar la proliferación de limo en la pulpa de papel, como plaguicidas en cultivos de árboles frutales, y también en el tratamiento de granos y semillas para sembrar.

- Los compuestos fenil mercúricos se emplean como antisépticos, en el tratamiento de maderas y granos.
- Y finalmente podemos comentar que los compuestos orgánicos de mercurio se emplearon en el pasado como diuréticos; pero su uso fue eliminado debido que el mecanismo para incrementar la diuresis provocaba daños al túbulo renal.⁸

2.2.3 Uso del mercurio en la minería en Venezuela

La principal fuente de contaminación mercurial en nuestro país es la actividad minera. En esta actividad los mineros están expuestos al mercurio en dos fases de la extracción del oro (formación de la amalgama mercurio-oro y calcinación de la amalgama), a continuación se presenta el proceso de extracción de oro con detalle:

Lo primero que realiza el minero artesano es la extracción del mineral de la mina como se observa en la figura 2.



FIGURA 2. Extracción del mineral 9

Posterior a esto, el mineral es trasladado a los molinos, donde es triturado en finas partículas. El mineral triturado abandona el molino en forma de lodo, ya que en el proceso de molienda se agrega agua como se puede apreciar en la figura 3.



FIGURA 3. Molienda del mineral de oro

Luego a ese lodo se le adiciona mercurio de forma manual, sin ningún tipo de protección personal, esto con el fin de amalgamar el oro.

A la salida del molino se encuentran unas láminas de cobre, las cuales tienen como función retener en su superficie la amalgama mercurio-oro, ver figura 4.



FIGURA 4. Minero amalgamando el oro

El resto de oro que no es amalgamado ni capturado por las láminas de cobre es enviado a la cola (pozo donde drenan todos los desechos del molino figura 5). Cuando estos pozos se llenan los dejan secar, luego de esto, extraen las arenas ya que en

éstas se encuentra el oro que no fue capturado. Posteriormente esas arenas son enviadas a empresas como Minerven para recuperar el oro que contienen.



FIGURA 5. Cola

El paso final de este proceso es retirar la amalgama mercurio-oro de las láminas de cobre. Luego esta amalgama es calentada para separar el mercurio del oro, siendo el mercurio elemental liberado a la atmósfera en forma de vapor, ver figura 6.



FIGURA 6. Calentamiento de la amalgama mercurio-oro¹⁰

Se estima que se utilizan dos gramos de mercurio para extraer un gramo de oro.¹¹

Los yacimientos del mineral de oro en nuestro país se encuentran ubicados en su mayoría en el estado Bolívar como podemos observar en la figura 7, por esta razón la actividad minera de nuestro país se concentra en este estado.

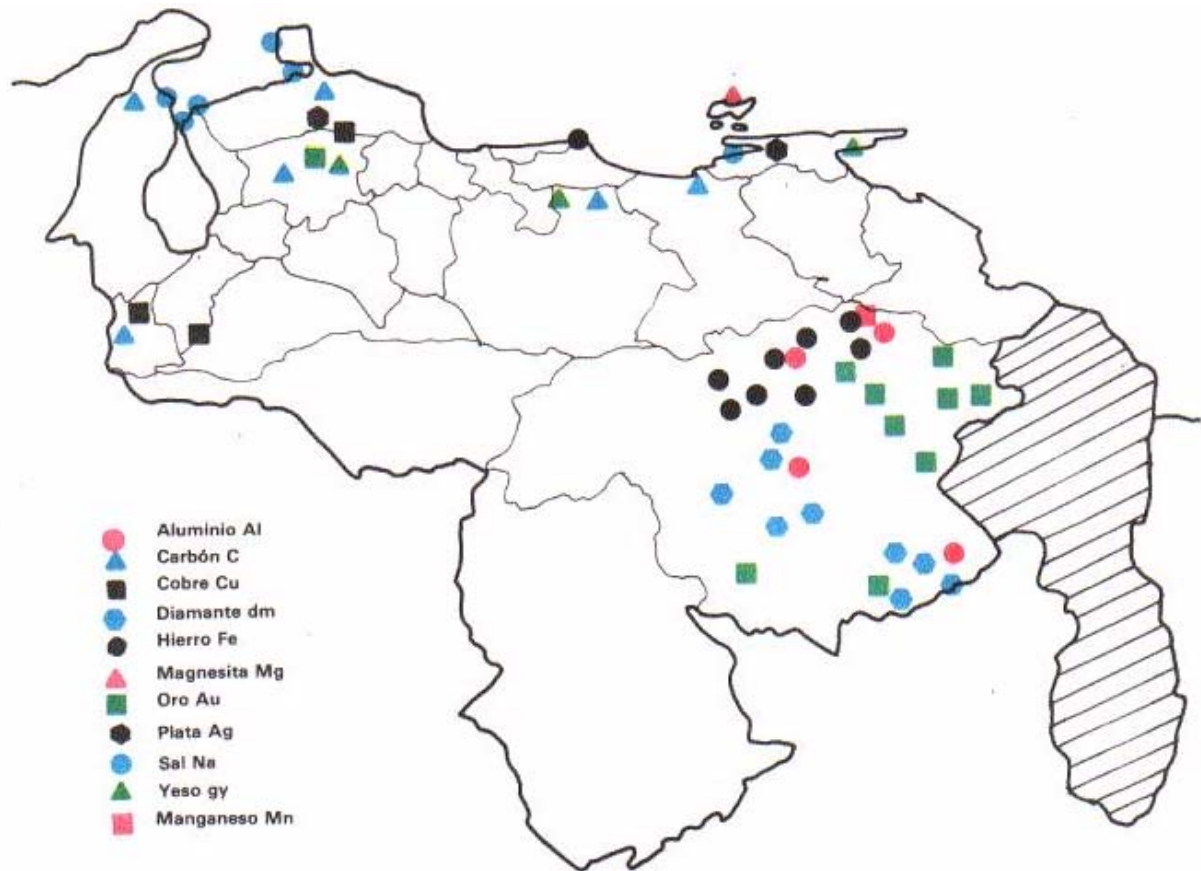


FIGURA 7. Distribución de los recursos minerales más importantes de Venezuela 12

2.2.4. Mercurio en el Medio Ambiente

El mercurio ingresa al Medio Ambiente como resultado de la ruptura de minerales de rocas y suelos a través de la exposición al viento y agua. La liberación de este metal desde fuentes naturales ha permanecido en el mismo nivel a través de los años, y las concentraciones de éste en el medioambiente están creciendo; esto es debido a la actividad humana.

La mayoría del mercurio emanado por las actividades humanas es liberado al aire, a través de la quema de productos fósiles, minería, fundiciones y combustión de residuos sólidos, también es liberado directamente al suelo o al agua, con el uso de fertilizantes para la agricultura perjudicando así no solamente a las plantas sino a todo ser vivo que las consuma.¹³

Tanto el mercurio como sus compuestos tienen toxicidad muy aguda (a corto plazo) y crónica (a largo plazo) debido a que son altamente persistentes en el agua y en el medio ambiente.^{14 , 15}

2.2.4.A Transformación biológica del mercurio en metilmercurio.

Cuando el mercurio entra a un cuerpo de agua, las bacterias naturales presentes lo transforman en metilmercurio. De ahí, el metilmercurio empieza a viajar a través de la cadena alimenticia, cuando los peces grandes se comen a los peces pequeños contaminados y los humanos nos alimentamos de ellos como se puede apreciar en la figura 8. En lugar de disolverse o desintegrarse, el mercurio orgánico se acumula a niveles siempre ascendentes siendo los peces grandes y viejos los que tienden a tener mayores niveles de mercurio. Los peces depredadores como los atunes grandes, el pez espada, el tiburón y la caballa pueden tener en sus cuerpos concentraciones 10 mil veces superiores a las del hábitat que los rodea.¹⁶

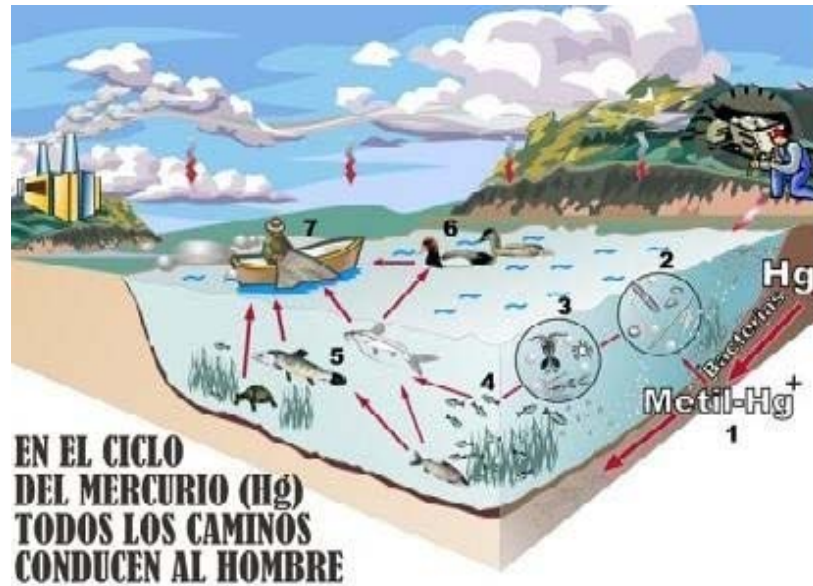


FIGURA 8. Ciclo del mercurio ¹⁷

2.2.5 Efectos tóxicos del mercurio y sus compuestos

Para evaluar la toxicidad del mercurio deben distinguirse la forma química de éste, bien sea vapor de mercurio (mercurio elemental), sales inorgánicas de mercurio ó compuestos orgánicos de mercurio.¹⁸

La exposición a los vapores de mercurio pueden causar dolor de pecho, ceguera, secreción de fluidos pulmonares (edema pulmonar), debilidad, escalofrío, temblores, náuseas, vómitos, diarrea, mareos, disnea, tos, daños en el ADN, daños en el cromosoma y sensación de opresión torácica.¹⁹

La ingesta prolongada de alimentos contaminados con compuestos orgánicos de mercurio producen fundamentalmente alteraciones visuales (escotomas y constricción del campo visual), ataxia, parestesias, neurastenia, pérdida de la audición, deterioro mental, temblor muscular, alteraciones del movimiento y con la exposición prolongada, parálisis y muerte. Los metilmercuriales orgánicos se absorben en forma más completa

que las sales inorgánicas en el tracto gastrointestinal porque son liposolubles, por ende permanecen por más tiempo en el cuerpo.⁸

Las enfermedades o lesiones asociadas al mercurio se llaman hidrargirismo o mercurialismo.

2.3 PROCESOS PARA LA REMOCIÓN DE METALES EN AGUAS

Los metales pesados son tóxicos y no biodegradables, y deberían ser separados de las aguas residuales. Existen varios métodos para la separación de metales pesados, dentro de las cuales podemos mencionar: filtración por membranas líquidas, tratamiento electroquímico, precipitación de los metales, osmosis inversa y la adsorción.²⁰

- La filtración por membranas líquidas es usada para la separación y concentración de iones metálicos. En general, una membrana líquida es como una barrera líquida que separa dos disoluciones inmiscibles con ella y a través de la cual se realiza un transporte de especies químicas. La barrera es usualmente una solución orgánica situada entre dos disoluciones acuosas. Una de las disoluciones acuosas recibe el nombre de solución cargada, en ella se encuentran inicialmente las especies químicas a transportar. La segunda recibe el nombre de disolución receptora, ya que es aquella que recibe a dichas especies al pasar a través de la disolución orgánica que actúa como interfase líquida.⁴

- Los tratamientos electroquímicos, son usados para la recuperación de metales en agua, el proceso se lleva a cabo mediante su deposición en forma metálica sobre el cátodo en un reactor electroquímico. Esto supone la formación de una nueva fase sólida. El tipo de reactor electroquímico se determina en función del valor del metal recuperado y de las leyes medioambientales. En segundo lugar, la elección del diseño está determinada por la posibilidad de reciclar el metal en forma metálica o como una disolución concentrada.²¹

- La precipitación de metales a su forma de hidróxidos se realiza utilizando cal o sosa, pero en este procedimiento se generan grandes cantidades de precipitado y aumento del pH en las aguas. El proceso también es lento a pesar de que se utilizan coagulantes²².

- La osmosis inversa es el proceso mediante el cual el agua, ya sea tratada o de pozo e inclusive agua salobre, es forzada a pasar a través de una membrana semipermeable, evitando que pasen ciertos elementos contenidos en el agua, como virus, bacterias, sedimentos, químicos, sales, minerales y metales pesados. Para ello se utilizan presiones de agua mayores a la osmótica.²³

- Y finalmente la adsorción es un fenómeno de superficie en donde ocurre la acumulación de partículas sobre una superficie. La sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente. Dentro de las ventajas que nos ofrece este proceso podemos citar algunas:

1. Alta selectividad. La cantidad adsorbida depende en gran medida de la naturaleza y del tratamiento previo al que se haya sometido a la superficie del adsorbente, así como de la naturaleza de la sustancia adsorbida. Al aumentar la superficie del adsorbente y la concentración de adsorbato, aumenta la cantidad adsorbida.

2. Es un proceso rápido cuya velocidad aumenta cuando aumenta la temperatura, pero desciende cuando aumenta la cantidad adsorbida.

3. Bajo costo, ya que se pueden utilizar arcillas como sólidos adsorbentes, el cual es el motivo del presente trabajo.

Atendiendo a las fuerzas de interacción entre las moléculas del adsorbente y adsorbato, se acepta la existencia de dos tipos fundamentales de adsorción. Cuando estas fuerzas son del tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido o fuerzas de dispersión, se usa el término de **adsorción física** o **fisisorción**. Cuando las fuerzas son enlaces covalentes se aplica el término de **adsorción química** o **quimisorción**.²⁴

La adsorción física es la más frecuente, mientras que la quimisorción se manifiesta únicamente, cuando el adsorbente y el adsorbato tienden a formar un compuesto. En

general, el proceso de adsorción física puede revertirse con facilidad; por el contrario, la quimisorción es difícil de revertir y generalmente tiene lugar con mayor lentitud que en el caso anterior. La capa adsorbida en la adsorción física puede variar en espesor, desde una molécula a muchas moléculas, debido a que las fuerzas de Van der Waals se pueden extender desde una capa de moléculas a otras. En cambio, la quimisorción no puede, por sí misma, dar lugar a una capa de más de una molécula de espesor, debido a la especificidad del enlace entre el adsorbente y el adsorbato.²⁴

2.4 ARCILLAS

Las arcillas son un grupo de minerales en su mayor parte filoaluminosilicatos los cuales tienen un tamaño de grano inferior de 0,002mm, éstas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan.^{25, 26}

Las arcillas al ser humedecidas aumentan su adherencia y plasticidad (capacidad de ser moldeadas). Debido a los fenómenos de superficie de las arcillas éstas tienen la propiedad de retener agua y nutrientes en cantidades muy superiores a las que pudiera retener partículas más grandes.

Los minerales de arcilla poseen dos componentes estructurales básicas: uno es el tetraedro de Silicio-Oxígeno (Figura 9) y el otro es el octaedro (Figura 10), en el cual un átomo de aluminio, magnesio y/o hierro es rodeado por seis aniones (2 ó 4 oxígenos y 4 ó 2 hidróxilos).

Una parte del silicio del tetraedro puede ser sustituido por otros iones que tengan radios iónicos similares al Si (radio iónico = 0,41 Angstrom; frecuentemente ocurre con el Al ($r_i = 0,50$ Angstrom)). Asimismo, el Fe, Mg, Zn, pueden sustituir al Al en el octaedro. Este proceso de sustitución de un catión por otro de radio iónico similar en la estructura cristalina de cualquier tipo de mineral recibe el nombre de sustitución isomórfica, y ocurre cuando el mineral se cristaliza (este tipo de sustitución es muy frecuente en las arcillas).

En algunos casos los cationes involucrados en la sustitución isomórfica tienen la misma valencia, por ejemplo el hierro (II) y el magnesio (II). En este caso la sustitución isomórfica no altera el balance de cargas de la estructura. Pero en otros casos, cuando los cationes tienen diferentes valencias, como el caso de silicio (IV), aluminio (III) y magnesio (II), la sustitución isomórfica modifica el balance de cargas y esto determina que la estructura adquiera una carga que, en la mayoría de los casos es negativa. En

consecuencia la estructura al formarse adquiere la capacidad de retener cationes, que necesita para compensar su déficit de cargas positivas. Esos cationes pueden ingresar a la estructura en formación, de la cual van a formar parte, o pueden ser solamente retenidos en la superficie de los cristales, en cuyo caso no sólo forman parte de la estructura, sino que pueden ser fácilmente cambiados por otros, si las condiciones fisicoquímicas del ambiente así lo permiten.^{26,27}

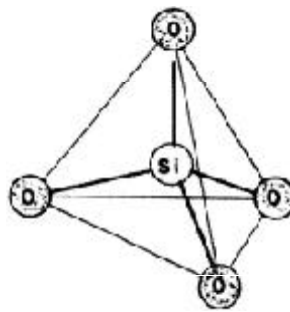


FIGURA 9.²⁷ Tetraedro de SiO_4 que forma la unidad

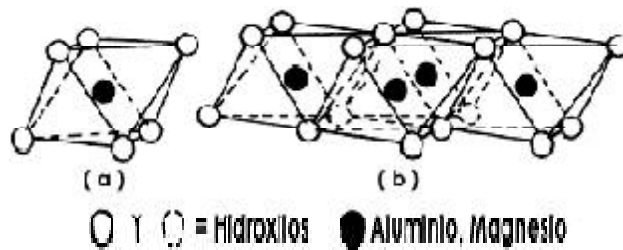
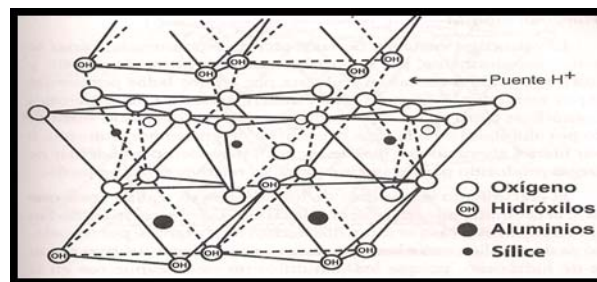


FIGURA 10.²⁷ Octaedro de AlO_6 que forma la unidad

Por otra parte la conexión en un plano de la serie de tetraedros de silicio unidos entre sí por tres oxígenos da origen a una capa de tetraedros. Igualmente, se pueden formar capas de octaedros y estas dos capas arregladas en diferentes maneras y combinaciones, constituyen la unidad estructural y fundamental de las arcillas.²⁷

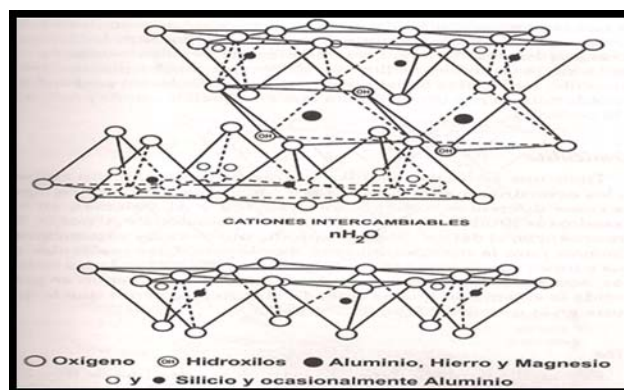
2.4.1. Unidades estructurales y fundamentales de las arcillas

Al unirse las hojas tetraédricas y octaédricas dan origen a tres tipos de arcillas que se clasifican como tipo 1:1 ó T:O , 2:1 ó T:O:T y 2:2 ó T:O:T:O. Así, las capas laminares del tetraedro de silicio y octaedro de aluminio se combinan para dar una arcilla del tipo 1:1 o T:O (Figura 11).



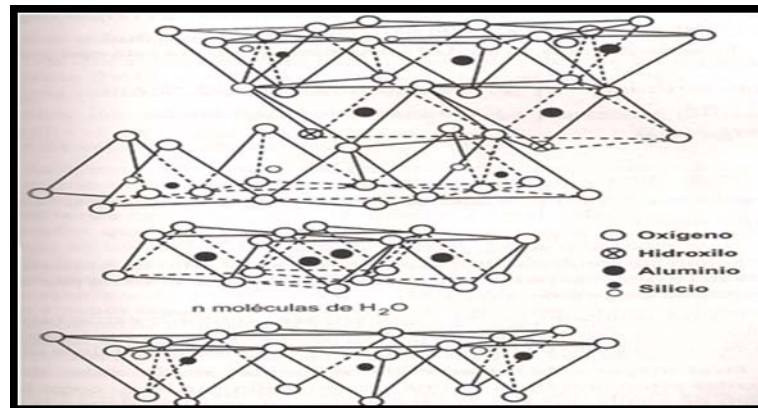
²⁶
FIGURA 11. Arcilla tipo 1:1, formada por una hoja de silicio Tetraédrica y otra de aluminio octaédrica.

Las arcillas 2:1 o T:O:T están formadas por dos hojas o capas de silicio tetraédricas unidas por una hoja de aluminio octaédrica (Figura 12).



²⁶
FIGURA 12. Arcilla tipo 2:1, formada por dos hojas tetraédricas de silicio con una octaédrica de aluminio.

Y finalmente las arcillas 2:2 o T:O:T:O están formadas por dos hojas o capas de silicio tetraédricas unidas por dos hojas de aluminio octaédrica (Figura 13).²⁷



²⁶
FIGURA 13. Arcilla tipo 2:2, formada por dos hojas tetraédricas de silicio con dos octaédrica de aluminio.

2.4.2 Propiedades de las arcillas en la remoción de metales

Las arcillas para compensar la deficiencia de carga originada por la sustitución isomórfica de cationes con valencias diferentes son capaces por medio del intercambio iónico de adsorber cationes dentro de los cuales juegan un papel importante los metales pesados entre ellos y de nuestro interés el mercurio. La CIC (capacidad de intercambio catiónico) indica la cantidad de cationes intercambiados sobre la superficie de la arcilla y es expresada en miliequivalentes por 100 gramos de adsorbente (meq / 100 g material), cuando mayor es la CIC, mayor será la capacidad de adsorción de metales pesados y otros cationes en la arcilla. La CIC es mayor en las arcillas 2:1 que en las 1:1.^{26,27}

En las arcillas la deficiencia de carga se encuentra en la superficie y las fuerzas que atraen a los cationes a éstas son atracciones de tipo electrostáticas.²

2.5 ANTECEDENTES

Manohar y colaboradores (2002)²⁸, estudiaron la adsorción de mercurio en solución utilizando arcillas MBI tanto naturales como modificadas con 2-mercaptobenzimidazole, el seguimiento de la adsorción de mercurio en las arcillas naturales se realizó por espectrofotocolorimetría y en las arcillas modificadas usando isothermas de Langmuir y modificaciones de las isothermas de Langmuir. En las arcillas modificadas se varió el pH, la temperatura, la cantidad y tamaño de partícula del adsorbente, el tiempo de agitación y la concentración de la solución mercurial. Los resultados mostraron que las arcillas tenían alta afinidad con el mercurio, el % de adsorción del metal aumentaba con el pH encontrando un 99% de adsorción para una solución inicial de 50 mg/l. El % de adsorción también incrementó al aumentar la cantidad de adsorbente y disminuyó al aumentar el tamaño de partícula.

Melamed y colaboradores (2005)²⁹, realizaron estudios con muestras de minerales tales como: atapulgites, zeolitas, magnetitas, caolín, vermiculita y bentonita, las cuales utilizaron como adsorbentes para la eliminación de metales pesados en efluentes líquidos. Los resultados mostraron la relativamente alta eficacia de la magnetita y la zeolita sobre la extracción de mercurio. Estos minerales fueron capaces de eliminar el mercurio de efluentes con concentraciones que alcanzan 1000 ng/mL, correspondiente a una capacidad de sorción de 10,000 mg Hg/kg, sin alcanzar en estas pruebas el máximo de sorción.

Arriagada y colaboradores (2005)³⁰. Retuvieron Hg(II) y Cr(VI) en carbones activados de origen lignocelulósico. Los carbones activados fueron preparados a partir de astillas de *Eucalyptus globulus* y de hueso de melocotón por pirólisis y activación física tanto con vapor de agua como CO₂. Mientras los carbones activados de hueso de melocotón son fundamentalmente microporosos con algún grado de desarrollo de la

mesoporosidad que aumenta con el grado de activación, los carbones activados de *Eucalyptus globulus* presentan un importante volumen de macroporos, propios del precursor. Se observaron diferencias tanto en la velocidad de adsorción como en la capacidad de retención del Cr(VI), en estos dos tipos de carbones activados y ellos se comparan favorablemente con el carbón activado comercial usado como referencia, la velocidad inicial de retención de Cr(VI) fue mayor en los carbones activados con *Eucalyptus* en medio ácido, pero la capacidad de retención es mayor en los carbones de hueso de melocotón, debido probablemente al mayor desarrollo de microporosidad. Estos efectos de la velocidad no son tan importantes en el caso del Hg(II) debido a su menor tamaño que hace que presente menores limitaciones difusionales en el proceso de retención.

Cruz-Guzmán y colaboradores (2006)³¹. Estudiaron la adsorción de Pb (II) y Hg (II) con dos tipos de montmorillonitas, Wyoming (SWy-2) y Arizona (SAz-1), las cuales fueron pretratadas con varios cationes naturales orgánicos que contienen grupos funcionales diferentes (la L-carnitina, el éster de etilo de L-cysteina, el éster del dimetil L-cysteina, y cationes tiamina) y con cationes orgánicos sintéticos no funcionales, (hexadeciltrimetilamonio [HDTMA] y feniltrimetilamonio [PTMA] cationes). La mayor parte de las arcillas adsorbieron menos Pb (II) que la montmorillonita sin tratar, a excepción de la montmorillonita tratada con L-carnitina. El grupo funcional carboxil sobre L-carnitina resultó eficaz para acomplejar al Pb. Los cationes sintéticos orgánicos PTMA y HDTMA suprimieron la adsorción de Pb (II) y Hg (II), estos cationes orgánicos compitieron con los metales por sitios de adsorción sobre las superficies de arcilla.

Vásquez y colaboradores (2007)³². Desarrollaron compositos recubiertos con quitosán para la adsorción de metales pesados. Escogieron el quitosán porque este es un adsorbente de iones metálicos de bajo costo, el cual posee propiedades antimicrobianas y antiácidas. El quitosán es un polímero biodegradable y biocompatible

producido por la desacetilación de la quitina, que se encuentra en los caparazones de los crustáceos.

Aguado y colaboradores (2008)³³. Desarrollo materiales adsorbentes incorporándole aminas a un material mesoporoso SBA-15, para la adsorción de metales pesados en aguas contaminadas. Los materiales fueron funcionalizados por dos métodos, por inserción y por condensación. Tres aminas fueron seleccionadas para incorporar los sitios activos: aminopropyl ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-$), [2-aminoethylamino]-propyl ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$) [y-ethylamino (2-aminoethylamino)]-propyl ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$). A los materiales funcionalizados se les realizó (DRX) para evidenciar la presencia de nitrógeno. Para examinar la adsorción por parte de estos materiales se usaron soluciones acuosas de Cu (II), Ni (II), Pb (II), Cd (II), y Zn (II). Encontrando que los materiales funcionalizados vía condensación no mostraron adsorción de los cationes en solución, por lo que atribuyen que el grupo amino incorporado al material no era accesible a la especie metálica, por el contrario los materiales funcionalizados por inserción del grupo amino mostraron una alta adsorción de los cationes en solución, dentro de los cuales el Pb(II) es el que muestra una adsorción mayor, seguido de Cd (II) y el Ni (II), Cu (II) y Zn (II) muestran una adsorción similar.

Andrew y colaboradores (2008)³⁴. Demuestran que el hierro puede ser usado para remediar aguas y suelos contaminados con compuestos orgánicos, inorgánicos y radiactivos. Una de las formas del hierro para usarlo como adsorbente de estas especies es en forma de nanopartículas de hierro cero-valente ó en forma de oxohidróxidos el cual fue usado para el retiro de arsénico en aguas contaminadas.

Jiuhui (2008)³⁵, en esta publicación bibliográfica se muestran diversas alternativas para la purificación de aguas con adsorbentes y/o catalizadores debido a su alta reactividad y selectividad hacia compuestos contaminantes específicos. Dentro de

estas alternativas podemos encontrar el dióxido de titanio, el cual es un material fotocatalítico usado para eliminar sustancias químicas tóxicas del agua, pero como es muy fino y se disgrega en el agua, han estudiado maneras de inmovilizarlo utilizando diversos materiales, dentro de las cuales mencionan materiales porosos tales como silicona, carbón activado, alúmina y zeolitas entre otros, de esta manera el dióxido de titanio aumenta su capacidad de adsorción en comparación a cuando no está inmovilizado. Otra clase de adsorbentes / catalizadores que presentan una alta capacidad de adsorción y actividad catalítica hacia compuestos orgánicos son los compuestos de óxidos magnéticos metálicos y los adsorbentes de óxidos magnéticos metálicos soportados, la ventaja de estos es que una vez usados pueden ser removidos por medio de las tecnologías de separación magnéticas, una de las mezclas usadas ha sido CuFe_2O_4 y $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$, también se ha usado montmorillonite-Cu (II)/Fe (III).

El proceso de adsorción/reducción catalítica, ha sido eficiente para la purificación de aguas contaminadas con nitratos, metales pesados y componentes orgánicos, dentro de estos adsorbentes se cita hydrotalcite-tipo modificado (HT), Hydrotalcite-soportado en Pd-Cu. También se han utilizado adsorbentes acoplados a procesos redox, los cuales son convenientes para purificar aguas contaminadas con arsénico, dentro de éstos se encuentran adsorbentes basados en compuestos de dióxido de titanio y en dióxido de manganeso. Los biomimetic también han sido usados para la purificación de aguas que contienen micro agentes contaminantes, dentro de los adsorbentes se mencionan: hidrogeles de ADN de la leche del salmón, sintetizado selectivamente para la adsorción de dioxinas, dentro de las cuales destacan dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran, y biphenyl; otro de los adsorbentes citados es “triolein la membrana de acetato de integrar-celulosa (TECAM)”, usada para eliminar pesticidas hidrófobos organoclorados (OCPs) del agua. Finalmente muestran la modificación de arcillas naturales con partículas magnéticas como óxido de hierro, una de las arcillas modificadas fue la zeolita encontrando como resultado una buena adsorción de cationes tales como níquel, cobre y cadmio.

Guerra y colaboradores (2009) ³⁶ , utilizaron muestras de montmorillonita de la región de amazonas, las cuales fueron modificadas químicamente con piridina, dimetilsulfoxido y 3-aminopropiltrietoxisileno. Las arcillas naturales y modificadas fueron usadas para la adsorción del catión mercurio en soluciones acuosas a temperatura ambiente y pH 3.0, encontrando que las arcillas modificadas aumentaron la capacidad de adsorción del catión mercurio en comparación con las arcillas naturales.

2.6 MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE MERCURIO

Las técnicas reportadas de mayor uso para la determinación de mercurio son: espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo con inyección de flujo, espectroscopia de absorción atómica con vapor frío con inyección de flujo, generación de vapor con espectrometría de emisión atómica con plasma inductivo por microondas y espectrometría de fluorescencia atómica. Los límites de detección alcanzables con estas técnicas se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Técnicas para la determinación de mercurio ³⁷

Método	LOD* (µg/L)
FI-CV-AAS	0,02
FI-CV-AFS	0,0001
ICP-OES	0,05
ICP-AFS	0,04
MIP-OES	0,00001
ETA-AAS	0,001 - 0,6
ICP-MS	0,0001

*LOD (Límite de detección)

En la presente investigación se utilizaron dos de estas técnicas, la espectrometría de adsorción atómica con vapor frío (CV-AAS) y la espectrometría de fluorescencia atómica con generación de vapor frío (CV-AFS).

2.6.1 Espectroscopia atómica

La disciplina que se encarga del estudio de la radiación electromagnética emitida o absorbida por las sustancias, se conoce con el nombre de espectroscopia

La espectroscopia se encarga del estudio de la interacción de radiación electromagnética con la materia. La radiación electromagnética posee propiedades tanto de materia como de partícula y estas propiedades incluyen frecuencia, longitud de onda, velocidad y amplitud. La radiación electromagnética está compuesta por partículas llamadas fotones los cuales tienen una energía característica (E joule).

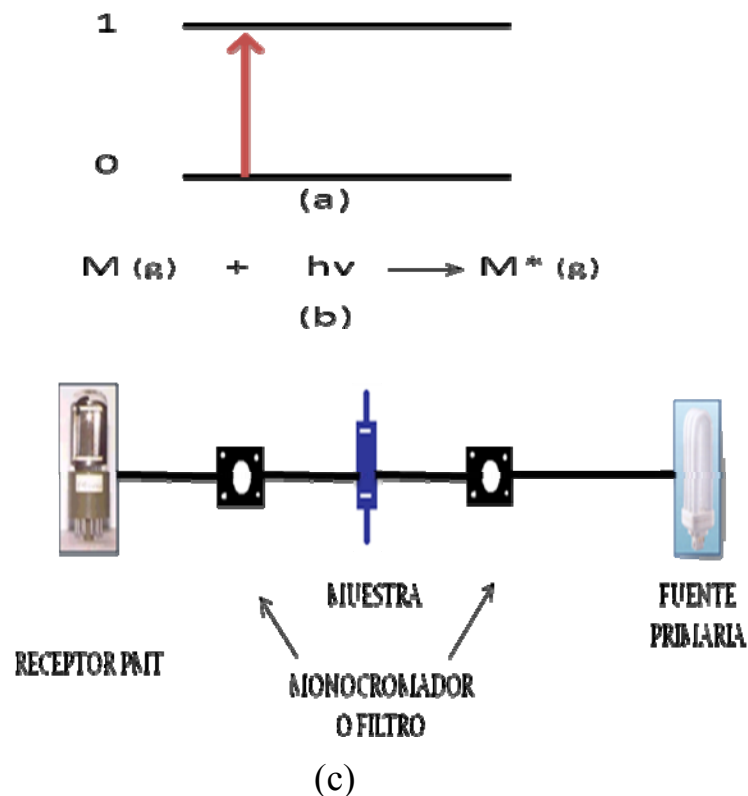
El espectro electromagnético cubre una gama de longitudes de onda de más de 14 órdenes de magnitud, incluyendo los rayos gamma, rayos γ , rayos X , ultravioleta, visible, infrarrojo, microondas y regiones de radio frecuencia.

La espectroscopia atómica implica la interacción entre la radiación electromagnética y los átomos en estado gaseoso dentro de una celda de atomización.

Los tipos básicos de espectroscopia atómica son: emisión atómica, absorción atómica (2.6.1.A) y fluorescencia atómica (2.6.1.B). Para explicar estos fenómenos, vamos a considerar solo dos estados de energía del átomo, en los cuales el estado de menor energía es el fundamental 0 y el excitado de mayor energía 1.³⁸

2.6.1.A Proceso de absorción atómica

Si una población de átomos en el estado fundamental son irradiados con radiación electromagnética absorberán la radiación que corresponda a la longitud de onda característica de la transición del nivel fundamental al primer nivel excitado del elemento. Si la intensidad de la fuente es prácticamente constante, podríamos asumir que la disminución de la intensidad de la radiación es debida a la excitación de los átomos desde el estado fundamental al excitado (absorción) pudiendo ser esta disminución de intensidad medida y relacionada grafica o numéricamente con la concentración del analito, en la figura 14 se puede observar una representación esquemática de este fenómeno.³⁹



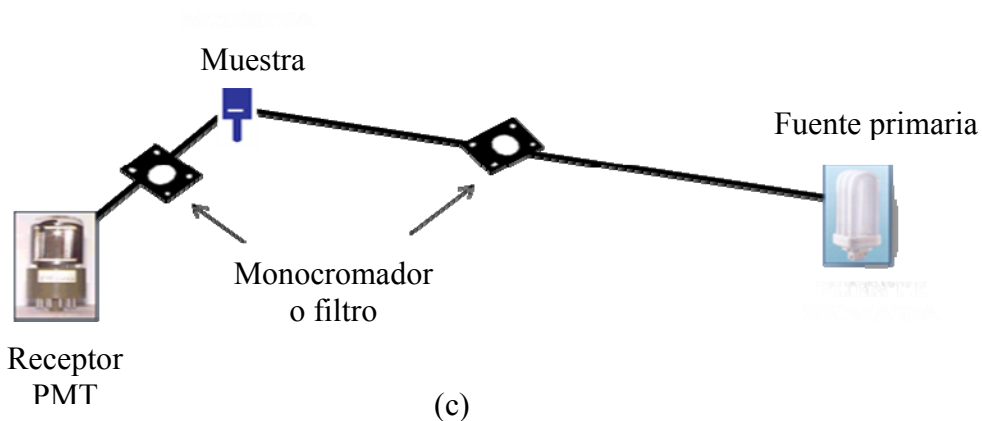
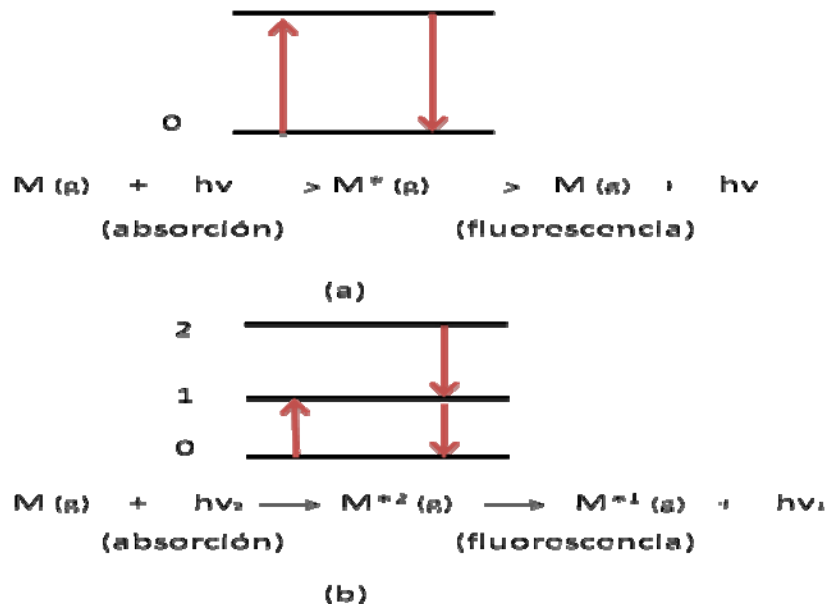
³⁸
 FIGURA 14 . Transiciones en el proceso de absorción atómica: (a) promoción de un átomo desde su estado fundamental (0) a uno excitado de mayor energía (1), (b) representación esquemática del proceso de absorción atómica donde M^* representa al átomo en el estado excitado y (c) Esquema de instrumentación.

2.6.1.B Proceso de fluorescencia atómica

Para explicar el proceso de fluorescencia atómica debemos hablar de absorción atómica y emisión atómica. Primero ocurre el proceso de absorción en el cual una población de átomos en el estado fundamental son irradiados con radiación electromagnética, éstos absorberán la radiación que corresponda a la longitud de onda característica de la transición del nivel fundamental al primer nivel excitado del elemento. Posterior a este ocurrirá el proceso de emisión en el cual los átomos se relajan a estados energéticos de menor energía emitiendo radiación electromagnética,

en la figura 15.a y 15.b se puede observar una representación esquemática de este fenómeno.

En este proceso el átomo emite radiación electromagnética en todas direcciones, pero en este caso como solo queremos medir la producida por la fluorescencia, la fuente primaria es colocada a 90° con respecto al detector, de manera tal no de medir la radiación producida por ésta (ver figura 15.c)



38

FIGURA 15. Transiciones en el proceso de fluorescencia atómica: (a) resonante, (b) no resonante. El estado fundamental es representado por (0) y los excitados por (1) y (2). $M(g)$ representa los átomos en el estado fundamental y $M^*(g)$ representa a los átomos en el estado excitado (c) Esquema de instrumentación.

El proceso de fluorescencia atómica puede ser agrupado en cuatro categorías:

- (a) **Fluorescencia resonante**, los átomos del estado fundamental son excitados y remiten la misma energía absorbida cuando retornan a este estado.
- (b) **Fluorescencia de línea directa**, los átomos excitados de mayor energía pueden caer a niveles más bajos pero intermedios en relación con el estado fundamental.
- (c) **Fluorescencia de línea gradual**, los átomos pueden estar excitados y encontrarse en niveles de alta energía y luego desactivarse por pasos, un primer paso está en una transición de energía intermedia al estado fundamental y un segundo paso es la transición al estado al fundamental
- (d) **Fluorescencia sensibilizada**, los átomos que se excitan por absorción de radiación electromagnética transfieren energía a un segundo átomo, la cual lo conduce a su estado excitado, emitiendo luego radiación de fluorescencia.³⁸

2.6.2 Generación de vapor de mercurio

Para generar el vapor de mercurio se usa un agente reductor tal como el borohidruro de sodio (NaBH_4) o el cloruro de estaño II (SnCl_2) en un sistema cerrado mediante cualquiera de las siguientes reacciones químicas según sea el caso:



Estas dos reacciones generan mercurio elemental, volátil a temperatura ambiente, el cual es arrastrado mediante una corriente de gas inerte a una celda de

atomización situada en la trayectoria de la radiación de mercurio a una longitud de onda de 253,7 nm.

La señal se obtiene por la cantidad de radiación absorbida (espectrometría de absorción atómica) ó emitida medida a 90 ° con respecto a la fuente (espectrometría de fluorescencia atómica).

3. OBJETIVOS

Debido al gran interés que se ha despertado en profesionales de la salud y movimientos ecologistas, con relación al mercurio como contaminante en aguas, por sus nocivos efectos a la salud se propone trabajar con arcillas como adsorbentes de este metal a fin de purificar aguas para consumo humano, para ello nos planteamos los siguientes objetivos.

3.1 OBJETIVO GENERAL

Optimizar el tratamiento y las condiciones experimentales para el uso de una arcilla como adsorbente en la remoción de mercurio en aguas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

3.2.1 Estudiar un material adsorbente para usarlo en la remoción de mercurio en aguas.

3.2.2 Ensayar un procedimiento para moldear el material adsorbente a una forma geométrica adecuada.

3.2.3 Estudiar la capacidad de adsorción de mercurio en el material adsorbente.

3.2.4 Estudio de un procedimiento para la recuperación del material adsorbente después de su uso.

3.2.5 Optimizar las formas geométricas del contenedor y de empaque del material adsorbente en un sistema de flujo continuo.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 EQUIPOS

La determinación de la concentración de mercurio se realizó por espectrometría de absorción atómica con generación de vapor frío CV-AAS y fluorescencia atómica con generación de vapor frío CV-AFS, para la primera técnica se usó un espectrómetro de absorción atómica con generación de vapor frío, marca Perkin Elmer modelo, FIMS-100 Flow Injection el cual se muestra en la figura 16, provisto de una lámpara de mercurio, una celda de cuarzo del tipo FIMS-cell y bomba peristáltica para impulsar los reactivos (solución transportadora (HCl), agente reductor (NaBH_4)) y las muestras. La señal fue adquirida y tratada con el software AA WinLab-FIMS System versión 2.0, las condiciones de trabajo se presentan en la Tabla 2.

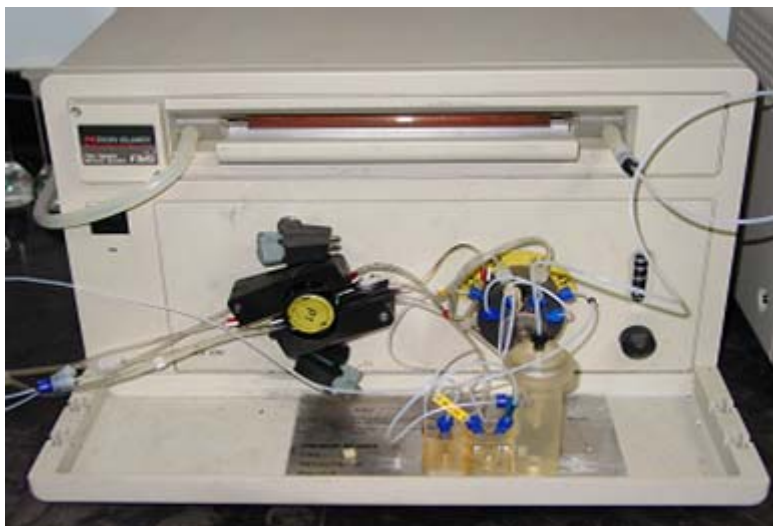


FIGURA 16. Espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer, modelo FIMS-100 Flow Injection.

Tabla 2. Condiciones de trabajo para CV-AAS

Parámetros	Valor
Longitud de onda	253,7 nm
Concentración NaBH ₄ (0,05 % p/v de NaOH)	0,2% m/v
Concentración de HCl	5% m/v
Volumen de inyección de muestra	200 µL
Flujo de reductor	5mL/min
Flujo del ácido transportador (HCl)	9mL/min

La Figura 17, muestra un diagrama del sistema de inyección de flujo, en el cual se esquematiza el recorrido que realiza la muestra y las soluciones dentro del equipo hasta llegar al reactor. La reacción de oxidación - reducción genera el vapor de Hg elemental el cual es enviado por una corriente de nitrógeno al separador gas-líquido, donde se separa la fase acuosa que es enviada al desecho y la gaseosa pasa a la celda de atomización donde tiene lugar el proceso de absorción de la radiación la cual es registrada y finalmente enviada al computador para su procesamiento.

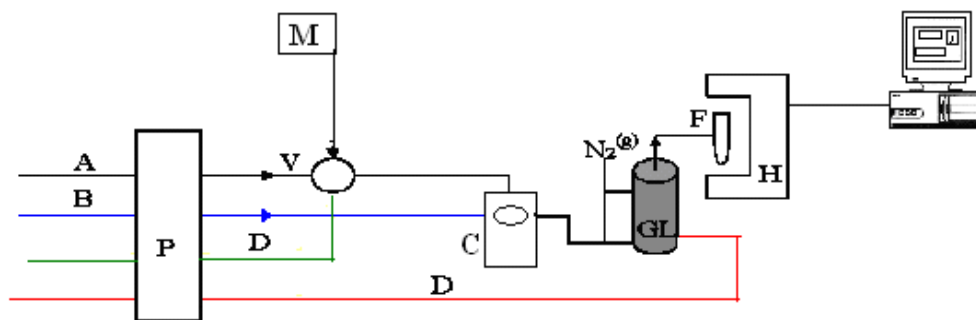


FIGURA 17. Diagrama del sistema de inyección de flujo. A, solución ácida transportadora; B, agente reductor; C, reactor; D, desechos; GL, separador gas/líquido; F, celda de atomización (cuarzo); H, espectrómetro de absorción atómica; V, válvula de inyección; P, bomba peristáltica.

Para la segunda técnica CV-AFS, se usó un espectrómetro de fluorescencia atómica con generación de vapor frío marca AnalytikJena modelo Mercur el cual se

muestra en la figura 18. La radiación se obtiene por una lámpara de mercurio a bajas presiones en forma de U y para la detección se uso un fotomultiplicador (PMT) R 928, 9-stage. El quipo cuenta con dos bombas peristálticas una de ellas para impulsar los reactivos (agente reductor (SnCl_2), solución ácida (HCl) y solución limpiadora (HCl-HNO_3)) y la otra para el arrastre de la muestra; el equipo tiene incorporado un automuestreador (modelo S51 de 30 posiciones) y dos colectores de oro para preconcentrar el mercurio. La señal fue adquirida y tratada con el software WinAAS. Las condiciones de trabajo se muestran en la Tabla 3.



FIGURA 18. Espectrómetro de fluorescencia atómica marca AnalytikJena, modelo Mercur.

Tabla 3. Condiciones de trabajo para CV-AFS

Parámetros	Valor
Longitud de onda	253,7 nm
Concentración SnCl_2	2% m/v
Concentración de HCl	1,85 % v/v
Flujo de reductor	2mL/min
Flujo del ácido transportador (HCl)	2mL/min

La Figura 19, muestra un diagrama de la generación del vapor de mercurio que ocurre dentro del equipo. Para generar el vapor de mercurio la muestra, la solución transportadora y el agente reductor son transportados por las bombas peristálticas P1 y P4 hasta el reactor (R) en el que ocurre la reacción de oxido-reducción generando el vapor de mercurio, el cual es transportado por una corriente de argón hacia el separador gas – líquido, la fase acuosa va al desecho y la gaseosa a un sensor de burbuja, de allí pasa a un secador de membrana para verificar que el vapor esté libre de humedad y finalmente el vapor es enviado a una celda de cuarzo donde interacciona con la radiación emitida por la fuente para que ocurra el fenómeno de fluorescencia.

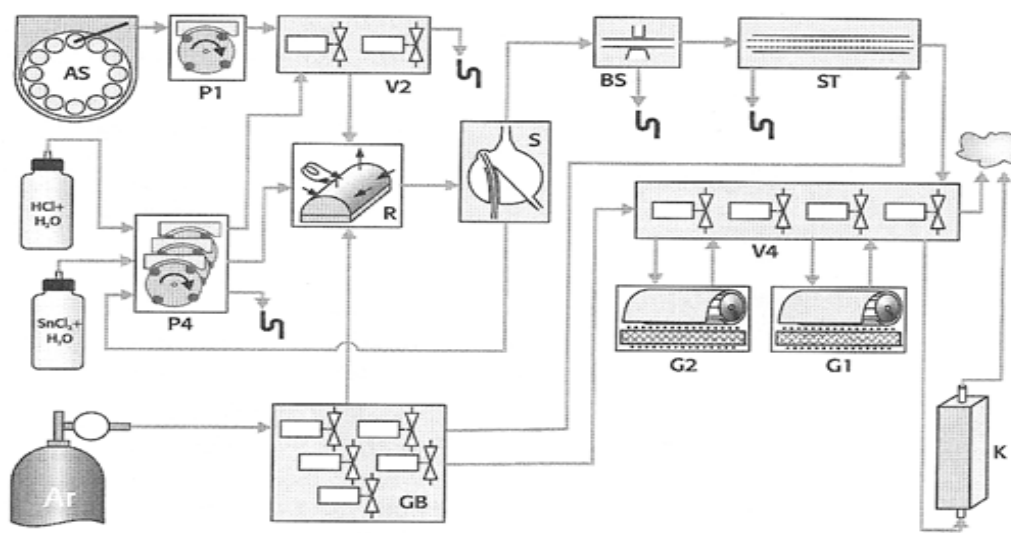


FIGURA 19. Diagrama de la generación del vapor de mercurio en el Mercur de AnalytikJena. AS, Automuestreador; P1, Bomba peristáltica de muestra; V2, 2 grupos de válvulas; BS, sensor de burbujas; ST, secador de la membrana; P4, bomba peristáltica de agente reductor y solución ácida; R, reactor; S, separador gas-líquido; V4, 4 grupos de válvulas; G1, primer colector de oro; G2, segundo colector de oro; AR, cilindro de argón; GB, sistema de distribución de gas; K, celda de atomización.

Para realizar los experimentos de absorción-desorción del mercurio en las soluciones mercuriales de ensayo, se usó: una bomba peristáltica multicanal marca Wilson modelo Minipuls 3 de cuatro canales para impulsar los reactivos y una válvula de

inyección de baja presión marca Rheodyne de seis puertos para la introducción de la solución de mercurio, ácido clorhídrico para la desorción y agua para la limpieza de la columna empacutada con el material adsorbente.

Para la obtención de agua desionizada $18 \text{ M}\Omega\text{-cm}^{-2}$ se uso un sistema de destilación Barnstead, Mega-Pure ® MP-3A y un sistema de destilación Barnstead, Nanopure ®.

El análisis mineralógico de la arcilla se realizó por la técnica de difracción de rayos X (DRX), empleando un equipo marca Philips modelo X'PERT, equipado con un monocromador de cristal de grafito y utilizando radiaciones de cobre alpha. La caracterización fue realizada por el Centro de Investigación y Desarrollo de Intevp, S.A. Filial de Petróleos de Venezuela, S.A.

Se utilizó un agitador por ultrasonido marca Cole-Parmer 8894, para agitar las muestras mientras eran digestadas.

4.2 REACTIVOS

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Para la preparación de los patrones y de las muestras se utilizó agua desionizada $18 \text{ M}\Omega\text{-cm}^{-2}$. Los patrones de mercurio se prepararon a partir de un estándar de $1000 \mu\text{g/mL}$ marca High Purity.

Se usó ácido nítrico (65% m/v) y ácido clorhídrico (35% m/v) ambos suministrados por la casa Riedel-dehaën (estos fueron destilado dos veces), borohidruro de sodio (alfa chemicals), NaOH (Riedel-dehaën), cloruro estañoso al 99% de pureza (sigma), bromuro de potasio (Riedel-dehaën), bromato de potasio (Hopkin & Williams) y cloruro de hidroxilamina (AnalaR).

4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 Lavado del material

Todo el material empleado fue lavado con abundante agua corriente y enjuagado tres veces con agua destilada, luego se dejó sumergido en ácido nítrico al 10% durante 24 horas y finalmente se enjuagó con agua desionizada y secado en la estufa a una temperatura aproximada de 50 °C.

4.3.2 Preparación de las soluciones

4.3.2.A Reactivos usados en CV-AAS

- Solución ácida transportadora: la solución transportadora (5% m/v en HCl), se preparó diluyendo 135mL del ácido en un volumen de 1000mL de agua desionizada.
- Agente reductor: el agente reductor (0,2% m/v NaBH_4), se preparó disolviendo 1 g de NaBH_4 en 500 mL de una solución de NaOH (Merck) al 0,05% p/v.

4.3.2.B Reactivos usados en CV-AFS

- Solución ácida transportadora: la solución transportadora (1,85% m/v en HCl), se preparó diluyendo 24mL del ácido en un volumen de 500mL de agua desionizada.
- Agente reductor: el agente reductor (2% m/v SnCl_2 en 36% m/v de HCl), se preparó disolviendo 5 g de la sal en 24 mL de HCl y llevándolo a un volumen de 250 mL con agua desionizada.
- Solución lavadora: la solución lavadora (HCl-HNO_3), se preparó disolviendo en 2L de agua desionizada una mezcla de 20mL de HCl y 20mL de HNO_3 .

- Solución oxidante: la solución (KBr/KBrO₃), se preparó disolviendo 0,278 g de KBrO₃ en 50mL de agua desionizada y 1,19 g de KBr en otros 50mL de agua desionizada, finalmente mezclando ambas soluciones.
- Solución de pre-reducción: se preparó disolviendo 6 g cloruro de hidroxilamina en 50mL de agua desionizada a fin de obtener una solución (12 % m/v NH₂OH*Cl).

4.3.2.C Estándares de calibración usados en CV-AAS

Se preparó una solución madre de 100ng/mL. A partir de esta solución se prepararon los estándares de 0,5 ng/mL a 15 ng/mL de mercurio en HCl 3M ⁴⁰.

4.3.2.D Estándares de calibración usados en CV-AFS

Se prepararon soluciones madres de 100ng/mL y 200ng/mL. A partir de estas soluciones se prepararon los estándares de 0,01 ng/mL a 4 ng/mL de mercurio en HCl 0,3M. Estos estándares se prepararon al 2% en KBr/KBrO₃ y 0,05% en NH₂OH* Cl.

Los estándares y el agente reductor fueron preparados a diario tanto en CV-AAS como en CV-AFS.

4.3.2.E Soluciones utilizadas en el estudio del material adsorbente

Para realizar los experimentos de adsorción – desorción se utilizaron soluciones de mercurio (adsorción) y ácido clorhídrico (desorción), en las tabla 4 y tabla 5 se presentan las concentraciones de ambas soluciones.

Tabla 4. Concentración de las soluciones de mercurio utilizadas en el estudio de la adsorción

Concentración de la solución (ng Hg/mL)	Concentración alícuota (ng Hg/mL)	Volumen alícuota (mL)	Volumen enrase (mL)
1	100	1	100
6	100	6	100
7	100	7	100
10	100	10	100

Tabla 5. Concentraciones de las soluciones de ácido clorhídrico utilizadas en el estudio de la desorción

Concentración solución HCl (mol/L)	Concentración HCl concentrado (mol/L)	Volumen alícuota (mL)	Volumen enrase (mL)
0,5	12	8,33	100
1	12	4,16	100
2	12	16,66	100

4.3.3 Recolección y caracterización mineralógica de la arcilla

El material adsorbente fue recolectado en los alrededores de Las Mercedes del Llano, Edo Guárico, específicamente de la Quebrada el Tigre. La caracterización de éste fue realizada utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX) por el Centro de Investigación y Desarrollo del Intevep, PDVSA.

4.3.4 Análisis de la arcilla

La arcilla fue analizada para determinar la concentración de mercurio utilizando la técnica de espectrometría de absorción atómica con generación de vapor frío, la muestra fue previamente digestada con agua regia. Para ello se tomaron aproximadamente 0,75 gramos de la arcilla y se trataron en una mezcla de 5,25mL de ácido clorhídrico y 1,75mL de ácido nítrico (ambos bidestilados) bajo agitación durante 60 min a temperatura ambiente, luego se enrazó a 25 mL. Este procedimiento se realizó por triplicado. Adicionalmente se realizaron dos blancos con la finalidad de realizar la corrección de blanco.

4.3.5 Preparación del material adsorbente en forma cilíndrica

Se ensayó el procedimiento propuesto por Naranjo⁴⁰ para darle una forma geométrica a la arcilla. La muestra previamente pulverizada, se le añadió agua desionizada hasta formar una pasta fácilmente moldeable con la finalidad de hacer estrudados cilíndricos (espaguetis) de dicho material, para ello se llenó una inyectora con esta pasta y al presionar el embolo de la misma salió el material en forma de espaguetis, los cuales fueron calcinados en dos etapas de calentamiento (250 °C durante 2,3 horas y a 500°C por 3,0 horas más).

4.3.6 Preparación de las columnas

Según resultados aportados por Naranjo⁴⁰ el uso de columnas empacadas con el material adsorbente facilita la utilización de la técnica de flujo continuo para someter a tratamiento la solución a purificar, por lo tanto se decidió utilizar el material adsorbente de esta manera. Los espaguetis obtenidos son triturados en un mortero de porcelana y tamizados, primero por un tamiz de 500 micras y luego por uno de 250 micras. Se tomó la fracción de tamaño de grano menor a 500 micras y mayor a 250 micras para empacar

las columnas (tipo 1,2,3 y 4) con material fino y la otra parte del material se dejó en forma de espaguetis para la elaboración de la columna (tipo 5).

Las columnas tipo 1, 2 y 3 fueron elaboradas utilizando cilindros de PVC de diferentes dimensiones en los cuales se compactó el material adsorbente y fueron sellados con tapones de algodón a fin de mantener el material en el interior, en la figura 20 se presenta en forma esquematizada este procedimiento.

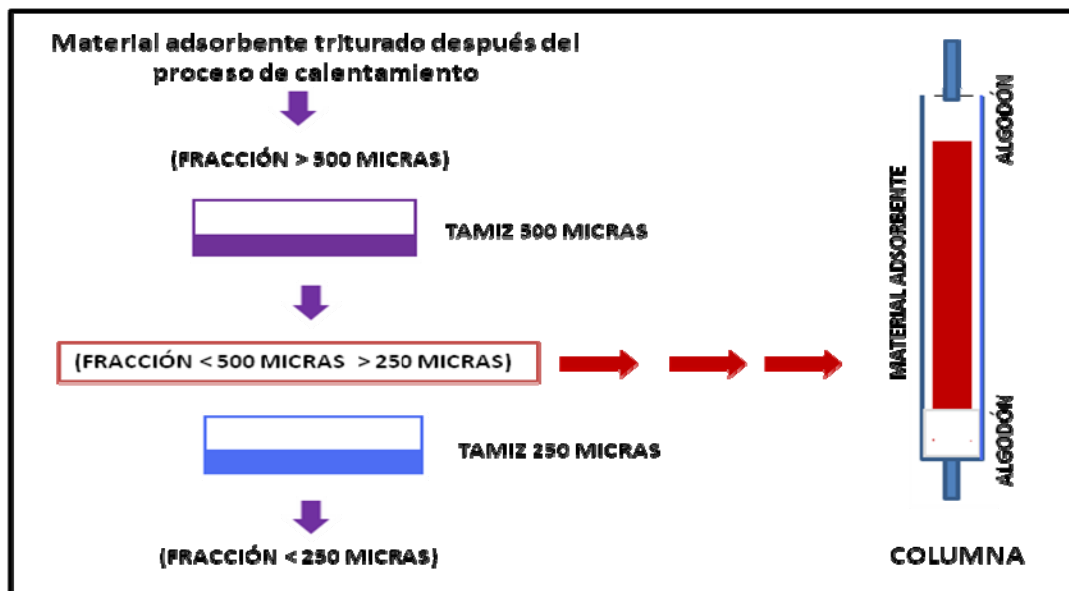


FIGURA 20. Procedimiento para la elaboración de las columnas

Las dimensiones de cada una de las columnas y el tipo de relleno se indican a continuación:

- Columna tipo 1: Las dimensiones son 5 mm de diámetro y 4 cm de largo. La columna se llenó con aproximadamente 0,4 gramos del material adsorbente y fue usada para la optimización del caudal de adsorción-desorción, estudio de la capacidad de adsorción y selección de la concentración de ácido para la limpieza del material adsorbente.

- Columna tipo 2: Las dimensiones son 5 mm de diámetro y 8 cm de largo. La columna se llenó con aproximadamente 0,9 gramos del material adsorbente y fue usada para verificar si existía linealidad entre la cantidad (masa) del material adsorbente y el porcentaje de adsorción de mercurio en éste.
- Columna tipo 3: Las dimensiones son 2 cm de diámetro y 20 cm de largo. La columna se llenó con aproximadamente 48 gramos del material adsorbente y fue usada para estudiar el comportamiento de adsorción de dicho material utilizando caudales bajos (0,91 mL/min) y altos (1000 mL/min). El aumento del caudal se realizó con la finalidad de simular la cantidad de agua suministrada por una tubería doméstica.

Las columnas tipo 4 y 5 fueron elaboradas utilizando un filtro comercial (Figura 21) fabricado en PVC el cual tenía un cartucho en el interior de un diámetro de aproximado de 6 cm y una longitud de 13 cm. Este cartucho estaba fabricado con una sección alrededor de 6 cm de un material poroso por donde ingresa el agua como se muestra en la figura 21-a y esquematizado en la figura 22-b. El interior de este cartucho se encontraba originalmente relleno con carbón y para nuestro estudio fue reemplazado por el material adsorbente como se muestra en la figura 22-a.

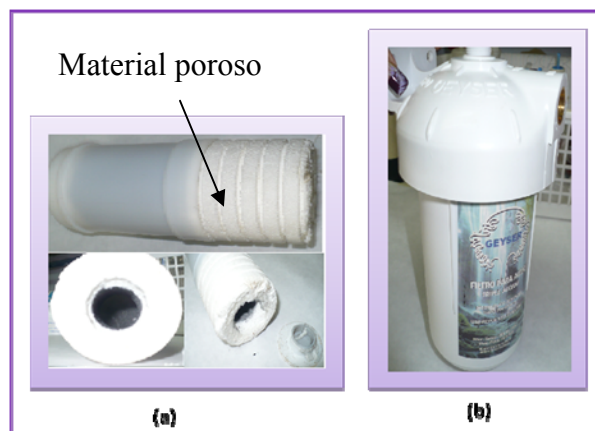


FIGURA 21. Fotografías (a) cartucho usado para preparar las columnas tipo 4 y 5 , (b) filtro comercial

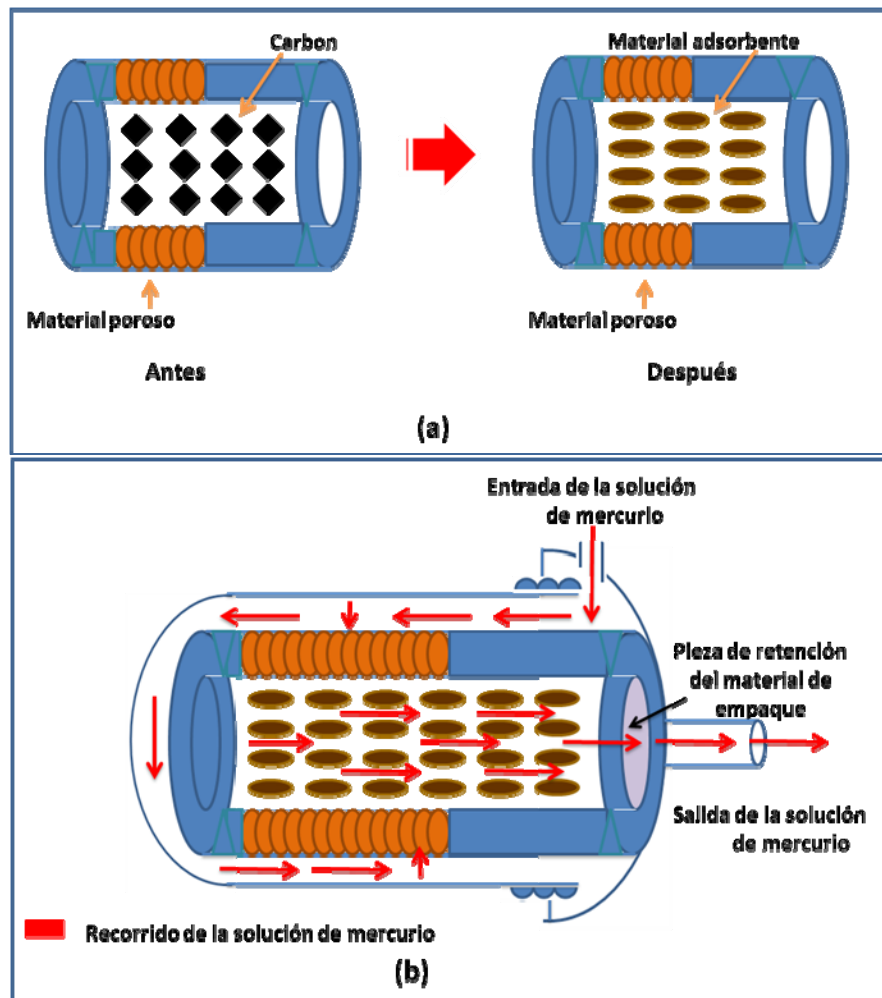


FIGURA 22. Esquema de las columnas tipo 4 y 5. (a) Cartucho y material filtrante, (b) Componentes del filtro.

4.3.7 Estudio del proceso de adsorción - desorción del mercurio en las columnas

Para la adsorción y desorción de mercurio en las columnas se utilizó una bomba peristáltica acoplada a una válvula de inyección tipo Rheodyne, igual a la usada por Naranjo ⁴⁰ como se muestra en las figuras 23 y 24, este sistema permite alternar el paso de la solución mercurial para la adsorción y la solución ácida para la desorción. En

el paso 1, la solución de mercurio es transportada hacia la columna mediante el uso de la bomba peristáltica y en el paso 2 se desvía esta solución permitiendo ahora el paso de la solución ácida para desorber el mercurio previamente adsorbido.

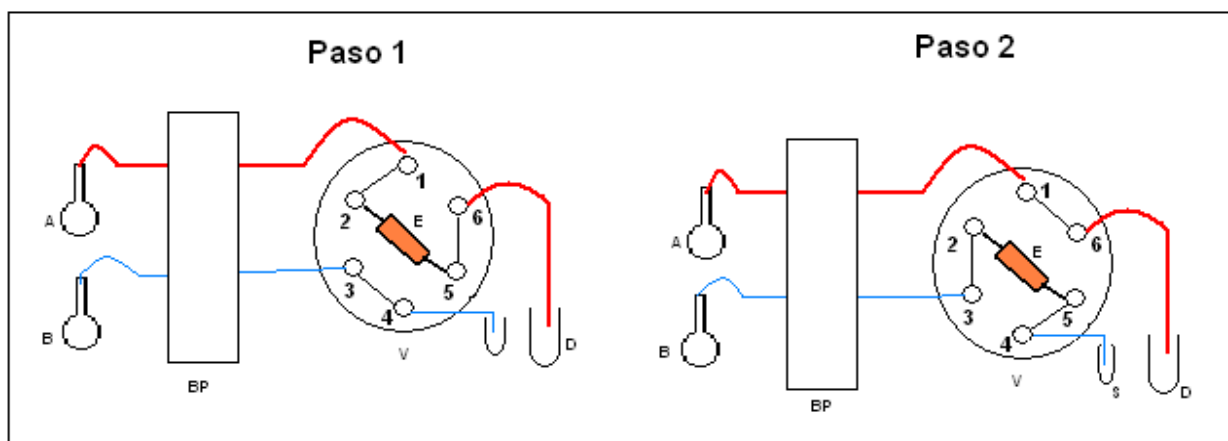


FIGURA 23. Esquema del mecanismo de la válvula para la adsorción y desorción de Hg en la columna. A. Solución de Hg, B. HCl y/o agua; D. Fracción posterior a la adsorción o desorción (Solución a medir); BP Bomba peristáltica; V. Válvula de inyección; E. Columna rellena del material adsorbente.

Para estudiar la capacidad de adsorción de mercurio en el material adsorbente, se realizaron varios experimentos haciendo pasar por las columnas soluciones con diferentes cantidades de mercurio (Paso 1) y se colectaron fracciones a diferentes tiempos. Estas fracciones fueron analizadas usando las técnicas de CV-AAS y CV-AFS. Los experimentos se realizaron variando el caudal de transporte con la bomba peristáltica lo que permitió optimizar el caudal de adsorción, así como la concentración de mercurio en la solución inicial y determinar la capacidad máxima de adsorción del material adsorbente.



FIGURA 24. Montaje para el proceso de adsorción-desorción.

La desorción del mercurio se realizó utilizando HCl como eluyente siguiendo el mismo procedimiento utilizado por Naranjo ⁴⁰, las concentraciones de ácido utilizadas fueron de 0,5, 1 y 2 M respectivamente. Para cada concentración de ácido se realizaron tres experiencias con caudales de 0,54, 0,91 y 1,62 mL/min respectivamente.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DEL MATERIAL ADSORBENTE POR ESPECTROSCOPIA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los resultados de la caracterización de la arcilla por difracción de rayos X son mostrados en las tablas 6 y 7.

Tabla 6. Composición mineralógica de la arcilla

Mineral	%
Cuarzo	68
Feldespato-Na	5
Calcita	-
Mineral arcilloso	27

Tabla 7. Proporciones relativas de minerales de arcilla en fracción la < 2 micras

Mineral Arcilloso	%
Caolinita	37
Caolinita + Clorita	-
Ilita	6
Esmectita	57

La tabla 6, nos indica la composición mineralógica de la arcilla, en la cual observamos la presencia de minerales de cuarzo, arcilla y feldespato sódico en proporciones porcentuales decrecientes. El cuarzo y el feldespato sódico presentan estructuras constituidas, por tetraedros de silicio formando una red tridimensional, ambos son constituyentes importantes en la arena y el limo, lo que los diferencia es que en el feldespato sódico, una parte del silicio ha sido reemplazado en el momento de su formación por aluminio, originando un déficit de carga positiva que es compensado por

el ingreso de sodio (plagioclasas) en este caso, también puede ser sustituido por potasio (ortoclasas). Estos dos tipos de minerales no tienen deficiencia de cargas de ningún tipo por lo que no contribuyen en el proceso de adsorción de mercurio. Por otra parte, los minerales de arcilla presentan deficiencias de cargas positivas lo que los convierten en materiales aptos para la adsorción de cationes en solución.

En la tabla 7, se muestran las composiciones relativas de los tipos de minerales presentes en el material adsorbente. Se encontró esmectita, caolinita e illita en proporciones porcentuales decrecientes. La caolinita no contribuye al proceso de adsorción de mercurio por tratarse de una arcilla T:O ó 1:1, en este tipo de arcillas el crecimiento de los cristales en espesor se logra por apilamiento de muchas unidades estructurales superpuestas, en las cuales los OH del Al en la capa octaédrica están muy cerca de los oxígenos de la capa tetraédrica adyacente, resultando así la formación de puentes de hidrógeno, los cuales les dan suficiente rigidez a la estructura de la arcilla, impidiendo de esta manera que el agua o cationes penetren en el espacio interlaminar. Por el contrario la illita y la esmectita son arcillas T:O:T ó 2:1 en las cuales el crecimiento de los cristales se realiza igual que para la caolinita, por apilamiento de las unidades estructurales; sin embargo en este caso ocurren dos hechos importantes: por un lado, no se desarrollan entre las capas adyacentes enlaces del tipo puente de hidrógeno, porque los oxhidrilos no están expuestos en la superficie, sino ocultos por los tetraedros y por otra parte, debido a las cargas generadas por la sustitución isomórfica, entre las unidades estructurales pueden entrar cationes que estén libres en el medio, compensando las cargas eléctricas y uniendo las unidades estructurales, pero sin formar parte de ellas. Los cationes en solución al estar hidratados, tienden a mantener las capas interlaminares separadas, y este grado de separación dependerá del tamaño del catión y determinará el grado de expansión de la arcilla, aunado a esto estas arcillas presentan una elevada capacidad de intercambio catiónico, pues los cationes ubicados entre las unidades estructurales pueden ser sustituidos por otros. Por estas razones podemos esperar que el material adsorbente posea una elevada capacidad de adsorción de mercurio.

5.2 DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN LA ARCILLA

Se determinó la concentración del mercurio presente en la arcilla original utilizando la técnica de espectrometría de absorción atómica con generación de vapor frío, obteniéndose una concentración de $4,03 \pm 0,03$ ng Hg/g arcilla.

Como en el procedimiento para formar los espaguetis de la arcilla ésta fue calentada hasta $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, se podría esperar que los niveles de mercurio presentes en ésta disminuyeran por lo que se realizó nuevamente la determinación de mercurio, obteniéndose una concentración de $2,03 \pm 0,01$ ng Hg/g arcilla. Esta disminución en la concentración de mercurio nos indica que el procedimiento de calcinación además de darle dureza al material también elimina aproximadamente la mitad del mercurio presente en la arcilla natural.

5.3 ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE

Con la finalidad de estudiar la capacidad de adsorción del mercurio por el material adsorbente se elaboraron columnas de diferentes dimensiones.

5.3.1 Optimización del caudal de la solución mercurial

Se usaron cuatro columnas tipo 1, a cada una de ellas se les hizo pasar una solución de mercurio de concentración $1,03 \pm 0,01$ ng/mL a diferentes caudales 0,34, 0,54, 0,91 y 1,62 mL/min respectivamente. Se tomaron fracciones de la solución a medida que éstas fueron pasando a través de ellas y se determinó la concentración de mercurio, usando la técnica de espectrometría de absorción atómica con generación de vapor frío, se graficó el porcentaje de adsorción de Hg en la columna en función del tiempo de adsorción para los diferentes caudales de la solución mercurial, los resultados son mostrados en la figura 25.

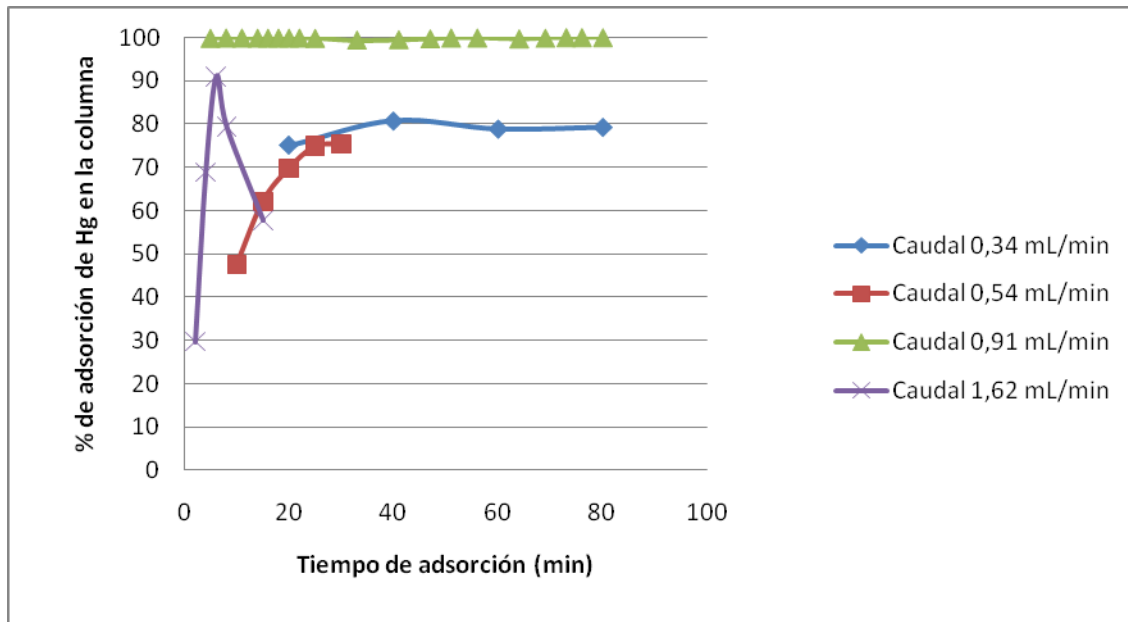


Figura 25. Porcentaje de adsorción de mercurio en la columna en función del tiempo de adsorción, para una columna tipo 1 a diferentes caudales de la solución mercurial.

En la figura 25, podemos observar que para el caudal de 0,34 mL/min el porcentaje de adsorción de mercurio aumenta levemente con el tiempo hasta un valor máximo de 80% el cual se mantiene constante con el tiempo, al incrementar el caudal hasta 0,54 mL/min, se observa que el % de adsorción de mercurio se incrementa con el tiempo hasta alcanzar un máximo aproximado del 80% después de 30 minutos aproximadamente. Si se sigue aumentando el caudal hasta 0,91 mL/min, se logra una adsorción de mercurio del 100% que permanece invariable con el tiempo, sin embargo al continuar incrementando el caudal, el máximo alcanzado es del 90%, como se puede observar para el caudal de 1,62 mL/min, pero después de 8 minutos comienza a descender rápidamente. Este comportamiento del material adsorbente nos indica que a caudales bajos existe un mejor contacto entre él y el líquido, alcanzándose un óptimo de adsorción a un caudal de 0,91 mL/min.

Es importante destacar que de acuerdo a este razonamiento era de esperar que para el caudal de 0,34 mL/min y 0,54mL/min se obtuviera igualmente un 100% de adsorción, tal vez alcanzado a diferentes tiempos de adsorción, ya que estos caudales proveen un mayor tiempo de contacto. Esto nos hace pensar que el tiempo de contacto no es el único parámetro a considerar para la adsorción del mercurio en la arcilla, es posible que adicionalmente al tiempo de contacto se tengan modificaciones en la arcilla que influyen en la eficiencia para la adsorción del mercurio. También hay que hacer notar que las columnas se elaboraron manualmente y no se puede asegurar una reproducibilidad perfecta del empacado.

5.3.2 Capacidad máxima de adsorción del material adsorbente

El objetivo de este estudio fue determinar la capacidad máxima de adsorción de mercurio en el material adsorbente, para ello se usaron tres columnas tipo 1 a las cuales se les hicieron pasar soluciones de mercurio de diferentes concentraciones $1,03 \pm 0,01$, $6,07 \pm 0,03$ y $10,02 \pm 0,01$ ng/mL respectivamente, al caudal óptimo de 0,91 mL/min y durante un tiempo fijo de 60 min, lo que corresponde a 58,36 ng de Hg, 301,08 ng de Hg y 517,98 ng de Hg total pasados por la columna en estas condiciones, para las tres soluciones de mercurio. Se tomaron fracciones a la salida de las columnas, para determinar el mercurio no adsorbido por medio de espectrometría de absorción atómica con generación de vapor frío, se graficó el porcentaje de adsorción de Hg en función del tiempo de adsorción para las tres soluciones mercuriales, los resultados se presentan en la figura 26.

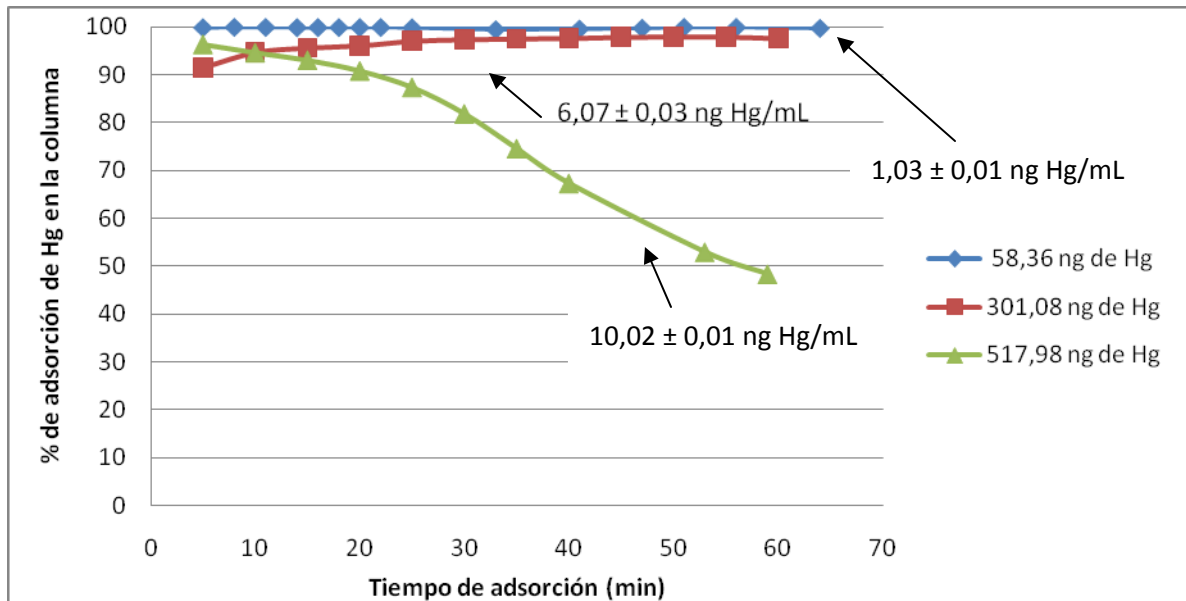


Figura 26. Porcentaje de adsorción de mercurio en la columna en función del tiempo de adsorción, para una columna tipo 1 a un caudal de 0,91 mL/min.

En la figura 26, observamos que a tiempos cortos se obtiene el máximo de adsorción para las diferentes concentraciones de la solución mercurial, siendo del 100 % para la solución menos concentrada en mercurio ($1,03 \pm 0,01$ ng/ml de Hg) manteniéndose prácticamente constante en el tiempo, al incrementar la concentración de mercurio ($6,07 \pm 0,03$ ng/ml de Hg) disminuye el porcentaje de adsorción a 90%, dicho porcentaje va aumentando con el tiempo hasta valores cercanos al 100%, sin embargo para concentraciones de mercurio más elevadas ($10,02 \pm 0,01$ ng/mL) el % de adsorción se mantiene del orden del 90% por poco tiempo, ya que a partir de 20 minutos comienza a decaer fuertemente alcanzando valores menores del 50% a los 60 minutos.

Por otra parte al aumentar la concentración de la solución mercurial ($10,02 \pm 0,01$ ng/mL), el porcentaje de adsorción decae fuertemente hasta aproximadamente 50%, cuando sólo han sido adsorbidos 250 ng de Hg, por el contrario

cuando la solución es de 6,07 ng/ml se llegan adsorber 294 ng manteniendo su eficiencia (100% de adsorción). Quizás esto se deba a que la adsorción del mercurio sobre la arcilla no sea en un solo tipo de sitio, o modo de interacción, y en una solución muy concentrada quizás la densidad de átomos de mercurio adsorbidos, bloqueen de alguna forma, el acceso de los siguientes a la superficie interna del poro o imposibiliten de alguna manera la interacción de los átomos de mercurio con la arcilla.

En el siguiente experimento se estudió el comportamiento del lecho adsorbente cuando se aumenta la cantidad de material adsorbente en la columna. Con este fin, se utilizó la columna tipo 2 en la cual, se aumentó la cantidad de lecho de 0,4 gramos (columna tipo 1) a 0,9 gramos. En este experimento se le hizo pasar a la columna una solución de $9,04 \pm 0,02$ ng/mL de mercurio al caudal de 0,91 mL/min y por un tiempo total de 245 min, a las fracciones recogidas a la salida de las columnas, se les determinó el mercurio no adsorbido y se graficó el porcentaje de Hg adsorbido en función del tiempo, los resultados se presentan en la figura 27. En este caso para esta concentración corresponde a una cantidad total de mercurio a pasar por la columna de 2056,6 ng de Hg.

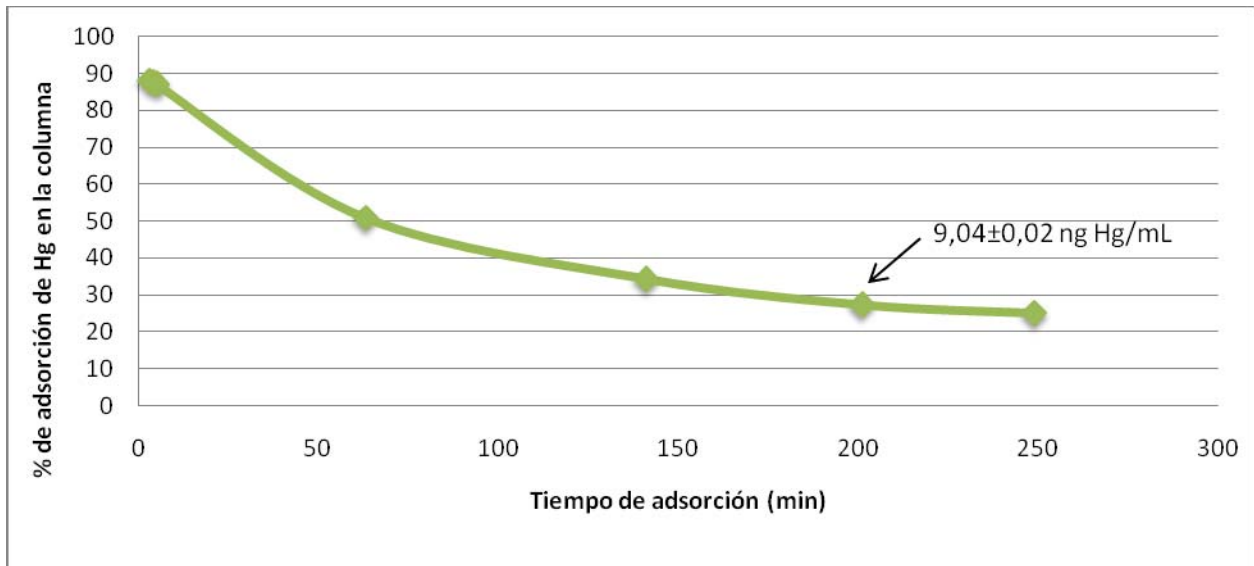


Figura 27. Porcentaje de adsorción de mercurio en la columna en función del tiempo de adsorción, para una columna tipo 2 a un caudal de 0,91 mL/min.

En la figura 27, se puede observar como el porcentaje de adsorción del mercurio en la columna descende continuamente. Si consideramos la cantidad adsorbida cuando el porcentaje de adsorción es del 50% se obtiene cerca de 290 ng de Hg para la solución de $9,04 \pm 0,02$ ng/mL usando una columna con un lecho de 0,9 gramos de arcilla, mientras que para la solución de $10,02 \pm 0,01$ ng/mL usando una columna con un lecho de 0,4 gramos de arcilla se adsorben 245 ng de Hg, lo que nos indica que al duplicar la masa del material adsorbente en el lecho se aumentan apenas en un 20% la cantidad de mercurio adsorbido. Con el aumento de la cantidad de lecho en la columna de adsorción, en principio debe aumentar la capacidad de adsorción de la columna, lo cual no se pudo delucidar con estos dos experimentos, debido a que el tiempo de duración de los mismos fue diferente, y no se tuvo la oportunidad de llegar a la saturación de las columnas empleadas.

5.3.3 Estudio de la construcción de filtros

Los resultados nos indican que tenemos un material con una capacidad de adsorción de mercurio apropiada para la purificación de aguas de consumo humano contaminadas con mercurio. Con este objetivo se estudiaron diferentes formas de lecho, empaquetamiento y caudales de agua, para ello se realizaron 6 experimentos con tres tipos de empaques.

Filtros comerciales a los que se le sustituyó el relleno con dos formas geométricas del material adsorbente estudiado (columnas tipo 4 y 5, ver página 43). Para el primer experimento (columna 4) se hizo pasar una solución de $1,78 \pm 0,01 \text{ ng/mL}$ por la columna a un caudal de 1000 mL/min , que es un caudal aproximado al del servicio de agua doméstica, en este arreglo el material adsorbente fue arrastrado por la solución de mercurio, a través de la pieza de retención del material de empaque (ver figura 22.b). Este experimento indica que la forma del material adsorbente y tipo de empaquete juegan un papel importante, por lo que se prepararon otras experiencias en las que se mantuvo el caudal en 1000 mL/min y se modificó la forma del material adsorbente dándole forma de espaguetis para evitar la pérdida de éste (columna tipo 5).

En este experimento al igual que en el anterior se hizo pasar por la columna tipo 5 una solución de $1,78 \pm 0,01 \text{ ng/mL}$ de mercurio a un caudal de 1000 mL/min por un tiempo de 10 minutos, lo que corresponde a pasar 17.800 ng de Hg totales. Se tomaron fracciones a la salida a diferentes tiempos de adsorción para determinar el mercurio presente por medio de espectrometría de fluorescencia atómica con generación de vapor frío, el porcentaje de adsorción de mercurio en función del tiempo se presentan en la figura 28.

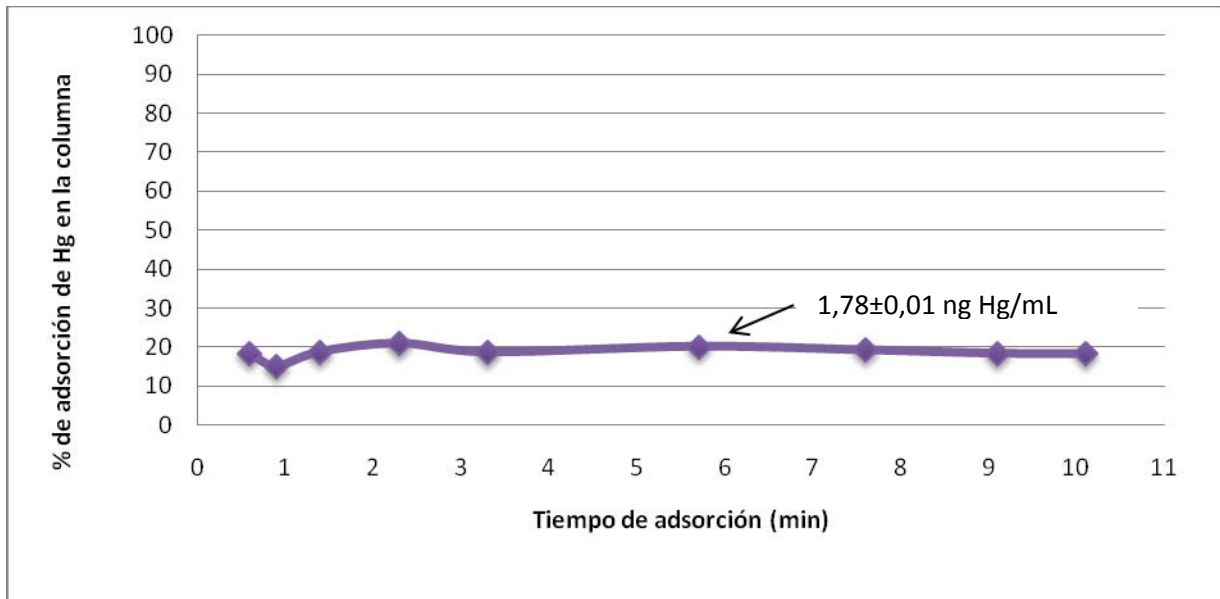


Figura 28. Porcentaje de adsorción de mercurio en la columna en función del tiempo de adsorción, para una columna tipo 5 a un caudal de 1000 mL/min.

En la figura 28 podemos notar que el porcentaje de adsorción de mercurio en el cartucho del filtro comercial se mantiene alrededor de un 20 % en el tiempo estudiado.

Sin embargo este comportamiento está muy lejos del esperado de acuerdo a los obtenidos en la etapa de optimización en el cual alcanzábamos un 100% de adsorción, esto puede ser atribuido a que en este experimento se aumentó 1000 veces el caudal de la solución mercurial, disminuyendo por ende el tiempo de residencia de ésta dentro de la columna. También es importante resaltar que cuando el material adsorbente se encuentra en forma de espacuetis la solución mercurial podría crear caminos, trayendo consigo una disminución del contacto entre la arcilla y dicha solución.

Con la finalidad de establecer si la baja adsorción es debida a la forma geométrica del material adsorbente se realizó el mismo experimento pero en este caso se trabajó con una solución de mercurio más concentrada de $15,07 \pm 0,01$ ng/mL de Hg, manteniendo el caudal de 1000 mL/min, esto representó pasar una solución de

mercurio que proporciona 45.210 ng de Hg en el volumen de solución pasado por la columna en un tiempo de 3 minutos. No fue conveniente incrementar el tiempo en esta escala debido al alto consumo de la solución mercurial, los resultados se presentan en la figura 29.

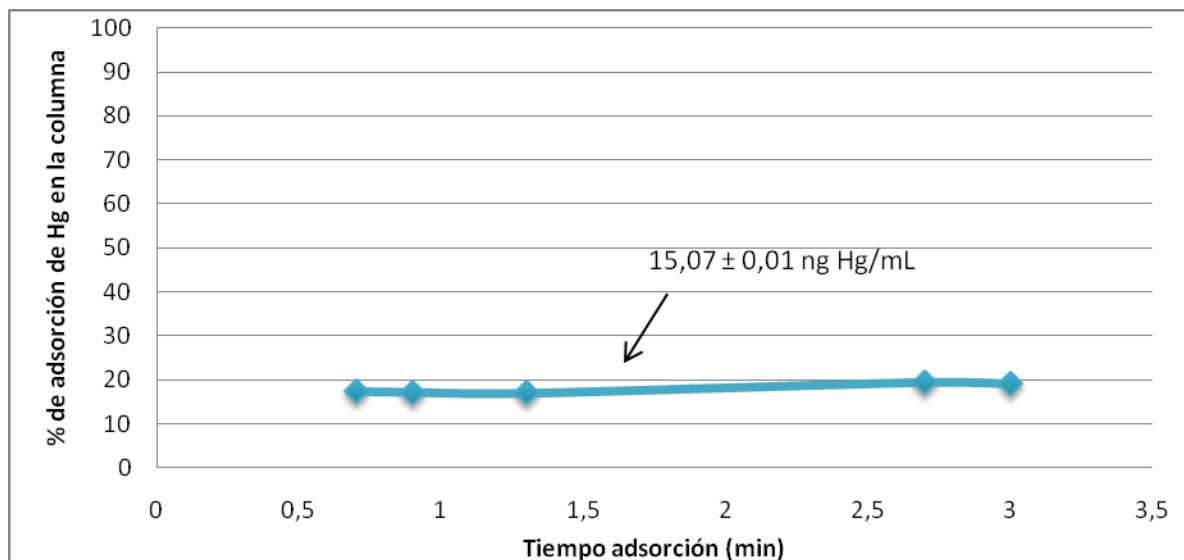


Figura 29 Porcentaje de adsorción de mercurio en la columna en función del tiempo de adsorción, para una columna tipo 5 a un caudal de 1000 mL/min.

Como se puede observar en la figura 29, la adsorción del mercurio por la columna es muy bajo alcanzándose un máximo de adsorción del 20% similar al encontrado cuando se usó una concentración de mercurio menor, utilizando una geometría en forma de espaguetis para el material de empaque de la columna.

Los resultados de los dos últimos experimentos nos indican que el material adsorbente en forma de espaguetis no ofrece un óptimo contacto entre la arcilla y la solución mercurial, esto motivó a preparar columnas con aproximadamente 48 gramos del material adsorbente compactado con un tamaño de partícula entre 500 y 250

micras (columnas tipo 3), para asegurar que el contacto entre él y la solución de Hg fuese mayor.

Para este estudio se realizaron una serie de experimentos variando las concentraciones de mercurio utilizadas y los caudales de solución mercurial, los resultados son mostrados en las Figuras 30, 31 y 32.

En la figura 30, se muestran los resultados obtenidos cuando se hizo pasar una solución de mercurio de 0,86 ng/mL por la columna a un caudal de 0,91 mL/min por 177 minutos, lo que representa una cantidad de mercurio total a pasar por la columna de 136,96 ng de Hg. Se tomaron fracciones a la salida de la columna para determinar la concentración de mercurio por medio de espectrometría de fluorescencia atómica con generación de vapor frío.

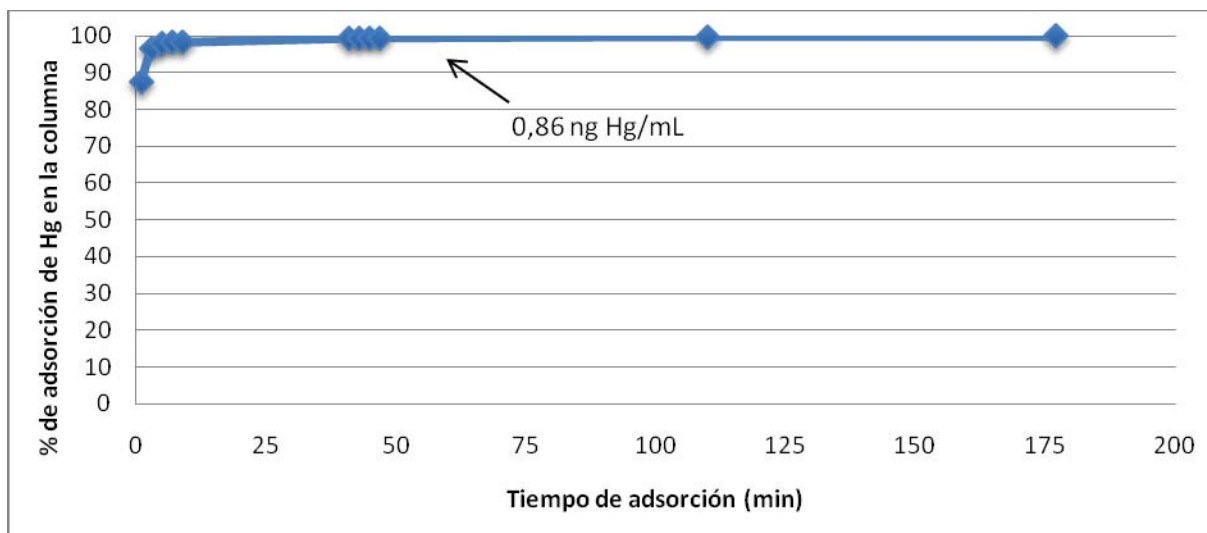


Figura 30. Porcentaje de adsorción de mercurio en la columna en función del tiempo de adsorción, para una columna tipo 3 y un caudal de 0,91 mL/min.

En la figura 30, podemos apreciar que el porcentaje de adsorción aumenta desde un 85 % hasta un 100% , y permanece durante el tiempo de la experiencia en este rango. Esto confirma los resultados hasta ahora obtenidos, que para concentraciones bajas de mercurio y al caudal óptimo, las columnas con este tipo de empaque son eficientes, con porcentajes de adsorción cercanos al 100 % y durante largo tiempo.

Con la finalidad de aproximarse a los valores de caudal comercial del servicio de agua potable se repitió el experimento anterior con una solución mercurial de 0,94 ng/mL de Hg y un caudal de 1000mL/min durante 189 minutos, lo que corresponde a una cantidad total de mercurio a pasar por la columna de 2.272,92 ng de mercurio, en este caso al utilizar caudales altos el tipo de empaque utilizado produjo caídas de presión importantes obteniéndose caudales de salida de la columna de 13 mL/min, el porcentaje de adsorción en función del tiempo son mostrados en la figura 31.

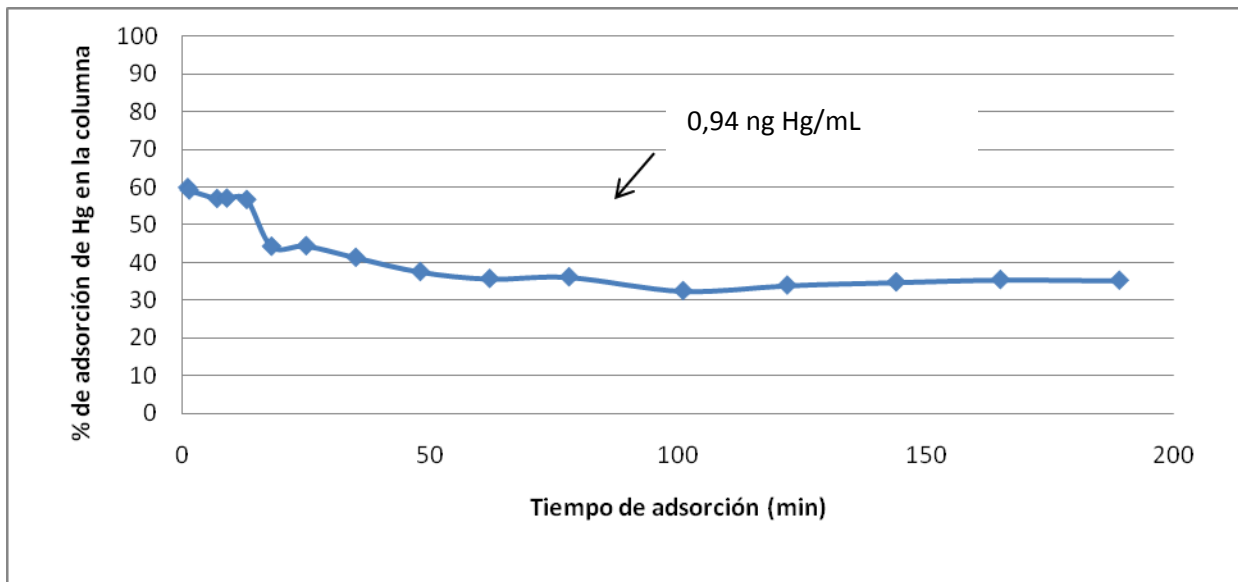


Figura 31. Porcentaje de adsorción de mercurio en la columna en función del tiempo de adsorción, para una columna tipo 3 y un caudal de 1000 mL/min.

En la figura 31, podemos notar que el porcentaje de adsorción de Hg decae desde un máximo de 60% hasta un 35%, valor que se mantiene aproximadamente constante desde los 50 minutos hasta los 189 minutos.

Este experimento se repitió manteniendo todas las condiciones de operación iguales pero se utilizó una mayor concentración de mercurio 7,03 ng/mL de Hg, con la finalidad de observar si la columna mantenía su comportamiento al aumentar siete veces la concentración de mercurio. Se pasó la solución mercurial durante 130 minutos lo que corresponde a un máximo de mercurio pasado por la columna de 11.423,75 ng. En la figura 32 se muestran los resultados de este ensayo.

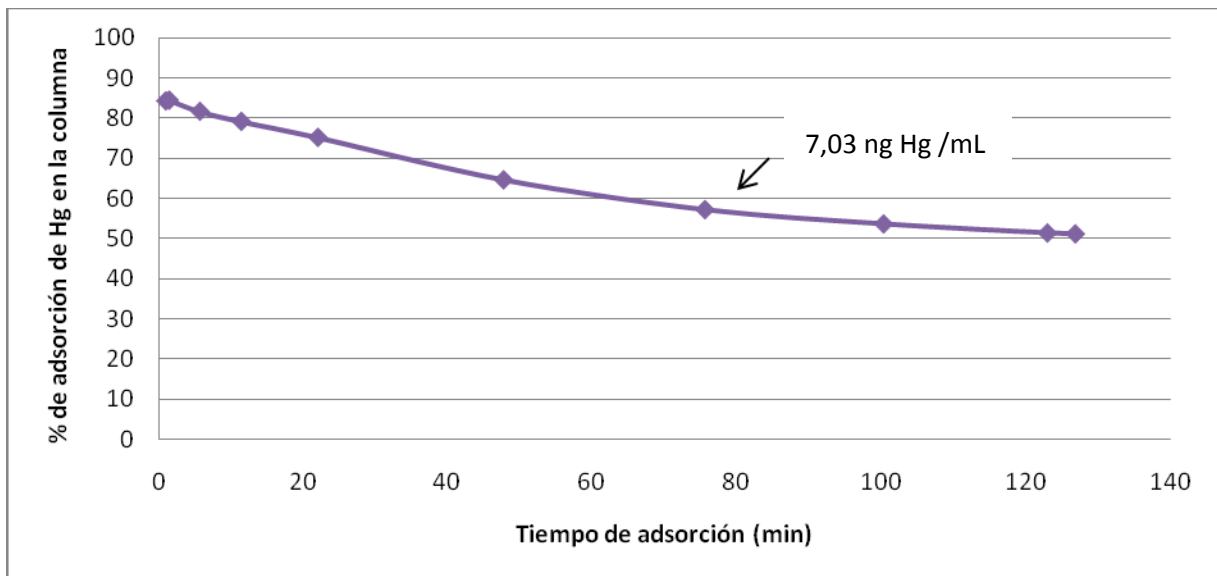


Figura 32. Porcentaje de adsorción de mercurio en la columna en función del tiempo de adsorción, para una columna tipo 3 a un caudal de 1000 mL/min.

En la figura 32 se observa que porcentaje de adsorción de mercurio en la columna disminuye paulatinamente a partir de 85% de adsorción. Si comparamos estos resultados con los obtenidos a bajo caudal 0,91 ml/min y columnas pequeñas de 0,4

gramos de material adsorbente, donde se encontró que el aumento de seis veces la concentración de mercurio en la solución no modificaba el comportamiento ni la eficiencia de la columna de adsorción. Aquí a alto caudal 1000 ml/min y columnas de mayor tamaño con 48 gramos de adsorbente, se encuentra un cambio significativo en la eficiencia del lecho cuando se usa una solución de concentración mayor de mercurio. Estas experiencias se realizaron una sola vez, por lo tanto no sabemos la repetibilidad de estos resultados, lo cual es necesario para efectivamente saber el comportamiento.

5.4 Proceso de desorción del mercurio de las columnas

Se utilizó HCl como eluyente el cual fue propuesto por Naranjo⁴⁰ para la remoción del mercurio adsorbido por las arcillas, modificando la concentración de éste. Los experimentos se realizaron utilizando 8 columnas tipo 1 a las cuales se les hizo pasar una solución de mercurio de concentración $1,00 \pm 0,01$ ng/mL a un caudal y tiempo fijo de 0,91 mL/min y 50 min respectivamente, lo que corresponde a una cantidad de 46,87 ng de Hg totales. La desorción se realizó haciéndole pasar a tres de las columnas una solución de HCl 0,5 M por un tiempo de 50min (figura 33) utilizando para ello tres caudales diferentes 0,54, 0,91 y 1,62 mL/min respectivamente. Luego utilizando una solución de HCl 1M, se realizó la desorción utilizando los mismos caudales que se usaron para HCl 0,5 M pero por un tiempo de 30 minutos (figura 34), con la finalidad de estudiar la desorción del mercurio adsorbido en el sólido en función del caudal y la concentración de la solución ácida eluyente. Y finalmente a las dos últimas columnas se le hizo pasar una solución de HCl 2 M a 0,91 y 1,62 ml/min respectivamente, en esta última experiencia se observó que las fracciones que salían de la columna presentaban una tonalidad rojiza lo que indica que el ácido está disolviendo la arcilla, el color rojizo es debido a mineral de hierro extraído de la arcilla, por lo que no se realizó la determinación de mercurio en las fracciones de desorción con esta concentración de ácido.

Observando la figura 33 podemos apreciar que con el HCl 0,5 M se remueve el 100% de Hg adsorbido en la columna, a un caudal de 0,91 mL/min, 90% para un caudal de 1,62 mL/min y 70% aproximadamente para un caudal de 0,54 mL/min, siendo la secuencia de caudales con que se remueven mayor cantidad de mercurio $0,91 \text{ mL/min} > 1,62 \text{ mL/min} > 0,54 \text{ mL/min}$, por otra parte en la figura 34 observamos que con el HCl 1M solo alcanza una remoción de 50% del Hg retenido por la arcilla, siendo la secuencia de caudales con que se remueven mayor cantidad de mercurio observada $1,62 \text{ mL/min} > 0,91 \text{ mL/min} > 0,54 \text{ mL/min}$, estos resultados indican que el HCl 0,5 M a un caudal de 0,91 mL/min es el eluyente más eficiente para la remoción del Hg adsorbido en la columna .

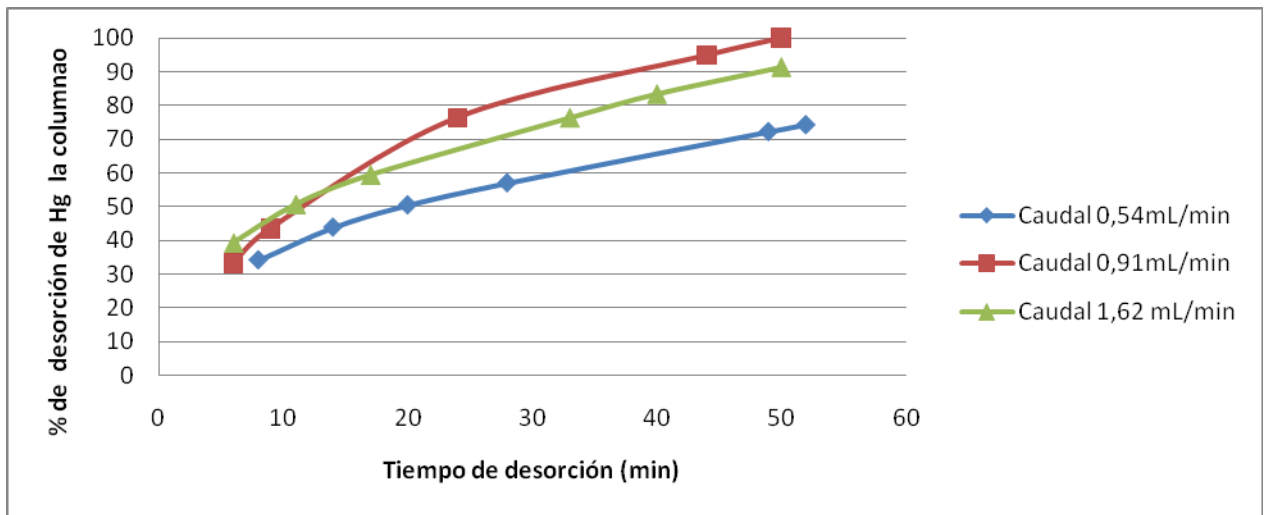


Figura 33. Porcentaje de desorción de mercurio de la columna en función del tiempo de desorción, a diferentes caudales usando como eluyente HCl 0,5 M.

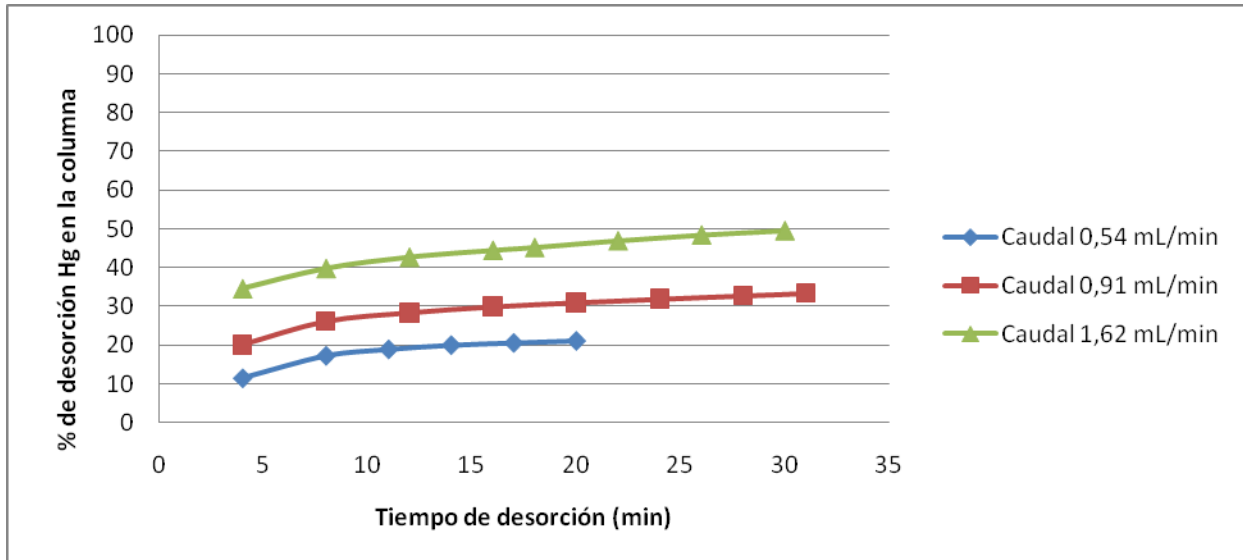


Figura 34. Porcentaje de desorción de mercurio en la columna en función del tiempo de desorción, a diferentes caudales usando como eluyente HCl 1 M.

Este comportamiento de la arcilla posiblemente se pueda explicar al considerar que el proceso de remoción de los iones de mercurio adsorbidos en la arcilla, depende del tiempo de contacto entre el ácido y la arcilla, el cual influye en la separación de los iones Hg del sólido y la transformación del sólido por efecto del ácido, así por ejemplo hemos encontrado que a una concentración de HCl 2 M, la arcilla comienza a disolverse, podemos pensar que la disminución del % de remoción de 100% a 50% cuando la concentración de HCl pasa de 0,5 a 1 M, posiblemente se deba a la modificación del sólido a mayor concentración ácida, influyendo en la forma como los átomos de Hg interaccionan con el sólido. Volviendo a la figura 33, la baja remoción de Hg a 0,54 ml/min, siguiendo este razonamiento, posiblemente se deba a que a ese caudal el tiempo de contacto entre el ácido y la arcilla es mayor y puede modificar el sólido en mayor magnitud que a flujos mayores (menores tiempos de contacto). Al caudal de 0,91 ml/min se logra una menor modificación del sólido y un óptimo tiempo de contacto para favorecer la remoción del Hg. A un caudal de 1,62 ml/min, el tiempo

de contacto es menor disminuyendo así la remoción del Hg del sólido. Es por esto que el caudal de remoción pasa por un máximo (0,91 ml/min) que viene a ser el caudal óptimo de remoción del Hg.

También se ensayó el uso del HNO_3 para remover el Hg de la columna de adsorción. En la Figura 35 se presentan los resultados de la desorción con HNO_3 y HCl a las mismas concentraciones, en ella se observa que el HNO_3 remueve menos Hg que el HCl a todas las concentraciones ensayadas. A las concentraciones de HNO_3 3 y 2 M entre el valor de dos medidas consecutivas presenta una disminución de 10%, indicando esto que la columna pierde eficiencia quizás por degradación de la misma, sin embargo con el HCl se observa una pequeña diferencia entre la primera y segunda desorción lo que nos indica que la columna mantiene sus condiciones adsorbentes mejor que con el ácido nítrico. También se ensayó 0,1 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, obteniéndose un porcentaje de desorción menor del 5%. De estos resultados se seleccionó al ácido clorhídrico como eluyente para remover el Hg de la columna al igual que Naranjo⁴⁰.

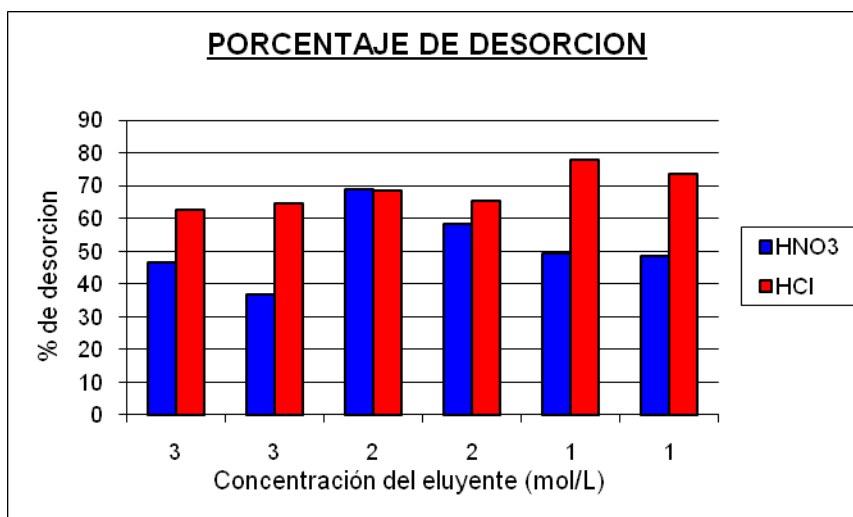


Figura 35. Porcentaje de desorción de mercurio en el material adsorbente en función de la concentración del eluyente, utilizando HCl y HNO_3 1, 2 y 3 M respectivamente.⁴⁰

6. CONCLUSIONES

- El procedimiento de calcinación utilizado para moldear y darle dureza a la arcilla elimina aproximadamente la mitad del mercurio presente en la arcilla natural.
- El porcentaje de adsorción de mercurio en el material adsorbente disminuye al aumentar el caudal de solución mercurial. No obstante el caudal óptimo para obtener un 100% de adsorción de mercurio en el material adsorbente fue de 0,91 mL/min.
- Se logra un 100% de adsorción cuando se utilizan concentraciones de hasta 6 ng/ml de mercurio y para concentraciones de 10 ng/ml, disminuye la eficiencia de la columna después de 20 minutos de uso.
- La forma geométrica del material adsorbente con el cual se rellenaron las columnas resultó ser un parámetro importante para obtener un alto porcentaje de adsorción de mercurio, siendo la fracción entre 500-250 micras la que produce mejores resultados.
- El filtro construido con un cilindro de PVC de 2 cm de diámetro y 20 cm de largo el cual se rellenó con 48 gramos del material adsorbente es capaz de reducir los niveles de mercurio a un 100% en condiciones de caudal óptimo 0,91 mL/min y de 85 a 33% para caudales de 1000 mL/min, dependiendo de la concentración de mercurio presente en el agua.
- Con el HCl 0,5 M a un caudal de 0,91 mL/min se logra recuperar totalmente la columna, desorbiéndose el 100% del mercurio adsorbido en la columna.
- Los experimentos de cambio de escala no han dado resultados muy concluyentes, lo que indica que deben hacerse todavía mayor número de pruebas

7. RECOMENDACIONES

Profundizar el estudio de esta arcilla a fin de aumentar su eficiencia bien sea por transformación física de porosidad y textura o por anclaje de moléculas que interaccionan con el mercurio con mayor fuerza. Otra alternativa es emplear un sistema de filtros en serie, para aumentar la eficiencia total del sistema.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <http://cibermitanios.com.ar/2008/05/distribucion-del-agua-en-el-mundo.html> (consultada en marzo de 2009).
2. <http://www.ecojoven.com/tres/05/aguas.html> (consultada en marzo de 2009).
3. U.S. Department of Health and Human Services. Toxicological profile for Mercury. Research Triangle Institute. (1999).
4. Domínguez, F., Aplicación de métodos de preconcentración / determinación de metales pesados en sedimentos de aguas: membranas líquidas – espectrometría atómica y voltametría de redisolución. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias – Universidad de Cádiz y Facultad de Química – Universidad de la Habana (2006).
5. C. Serrano. Mercurio: la fiebre de la plata líquida. GE0. 50 (1991).
6. <http://www.conocimientosweb.net/portal/article1186.html> (consultada en marzo de 2009).
7. <http://www.nrdc.org/health/effects/mercury/espanol/sources.asp> (consultada en marzo de 2009).
8. Rendiles, H., Patología laboral relacionada con mercurio. PDVSA Gerencia de salud. (2000)
9. http://2.bp.blogspot.com/_vDoesBwfxdM/Scd3kilyv-I/AAAAAAAAAJU/kbYjXxMgcYg/s400/coltan.bmp . (consultada en mayo de 2009).
10. http://1.bp.blogspot.com/_vllx_8SHm1g/Rll_9DxVXcl/AAAAAAAAAZU/0H7OA_tBFXu4/s320/Mercurio%2Bquema%2Bamalgama.JPG. (consultada en de mayo de 2009).
11. <http://pergamo.pucp.edu.pe/holistica/articulos>. (consultada en mayo de 2009, a las 1:50pm).

12. <http://www.mpd.gob.ve/venezuela-nva/segunda-parte.htm#mineria>.
(consultada en mayo de 2009).
13. Goldwater. Mercury in the environmental. Scientific American 224 (1971) 15-21.
14. J. Ellenhom and D. Barceloux, Chemical products: Mercury. Elsevier. New York. (1988).
15. T .G. Spiro, W.M Stigliani. Química Ambiental. Editorial Prentice Hall 2da edición (2005).
16. Martine, L., Baeyens, W., Quevauviller, P., y Horvat, M., "Mercury in environmental samples: speciation, artifacts and validation". Trends in Analytical Chemistry, 24 (2005).
17. http://img.genciencia.com/ciclo_mercurio.jpg (consultada en marzo de 2009).
18. Díaz, Dorfe, Contribución al desarrollo y métodos de análisis para la especiación de compuestos mercuriales en tejidos de peses. Tesis de maestría. Facultad de Ciencias – UCV (2005).
19. Goodman, L., y Gilman, A., Bases farmacológicas de la Terapéutica. Tomo II. 8va Edición. Editorial Medica Panamericana. (1991).
20. Vásquez, M., Gómez, C., González, R., y Herrera, S., "Composites recubiertos de quitosán y su aplicación en adsorción de metales pesados". Conciencia tecnológica No 34. México (2007).
21. http://www.ua.es/otri/es/areas/ttot/docs/Aguas_residuales_electroquimica_esp.pdf. (consultada en junio de 2009).
22. <http://weblogs.madrimasd.org/remtavares/>. (consultada en junio de 2009).
23. <http://www.townecraftdelperu.com/agua13.htm>. (consultada en junio de 2009).
24. Alan L. Myers, *Thermodynamics of Adsorption. Chemical Thermodynamics for Industry* - Ed. T.M. Letcher, (2004).
25. Ralph, E., International series in the earth and planetary sciences. Clay mineralogy, Second edition, Ciudad., McGraw-Hill Company, (1968) 43-50.

26. García, E., Universidad Complutense (Madrid). Suárez, M., Universidad de Salamanca (Madrid). Las arcillas propiedades y usos. (2001).
27. Casanova, E.. Introducción a la ciencia del suelo. Segunda Edición. Universidad Central de Venezuela- Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (2005). 31-53
28. DM. Manohar, K. Anoop Krishnan, T.S. Anirudhan. "Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry wastewater using 2-mercaptobenzimidazole-clay". Elsevier. Water Research 36 (2002).
29. Melamed, R., y Benvindo da Luz, A. "Efficiency of industrial minerals on the removal of mercury species from liquid effluents". Elsevier. Science of the Total Environment , 368 (2005).
30. Arriagada, R., Garcia, R y Cid, R., Retención de Hg(II) y Cr(VI) en carbones activados de origen lignocelulósico. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción Chile. (2005)
31. Cruz, M., Celis, R., Hermosín, W., Koskinen, E., Nater, E., and Cornejo, J., "Heavy Metal Adsorption by Montmorillonites Modified with Natural Organic Cations". Soil Science Society of America Journal (2006).
32. Vásquez, M., Gómez, C., González, R., y Herrera, S., "Composites recubiertos de quitosán y su aplicación en adsorción de metales pesados". Conciencia tecnológica No 34. México (2007).
33. Aguado, J., Arsuaga, J., Arencibia, A., Montaña, L., y Gascón, V., "Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica". Journal of Hazardous Materials, 163 (2008).
34. Andrew, C., Hopkinson, L., Raymond, L., "Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review". Science of the total environment 400 (2008).
35. Jiuhui Q. "Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review". Journal of Environmental Sciences 20, (2008).

36. Guerra, D., Ribeiro, R., y Airoidi, C., "Adsorption of mercury on chemically modified clay". Elsevier journal. G Model MRB-4243 (2009).
37. Skoog, Holler y Nieman., Principios de análisis instrumentales. Quinta edición. España (2001).
38. Butcher & Sneddon, A Principal Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. Chemical analysis vol 149. Wiley Interscience. (1998) 3-9.
39. Dean, Rains. Flame emission and atomic absorption spectrometry. ! theory Marcel Dekker New York and London (1968) 30-36.
40. Naranjo, David. Determinación de mercurio por EAA con generación de vapor y preconcentración en fase sólida. TEG. Facultad de Ciencias – UCV (2009).

9. GLOSARIO DE TÉRMINOS

1. **Antropogénico**, se refiere a los efectos, procesos o materiales que son el resultado de actividades humanas a diferencia de los que tienen causas naturales sin influencia humana. Normalmente se usa para describir contaminaciones ambientales en forma de desechos químicos o biológicos como consecuencia de las actividades económicas, tales como la producción de dióxido de carbono por consumo de combustibles fósiles.
2. **Disnea**, se refiere a la dificultad respiratorio o falta de aire.
3. **Escotoma**, es una zona de ceguera parcial, temporal o permanente. Puede ser un escotoma normal en gente sana como lo es el del punto ciego ocular o puede ser patológico, debido a una lesión de la retina, del nervio óptico, de las áreas visuales del cerebro o por una alteración vascular presente, por ejemplo, durante ataques de migraña.
4. **Ataxia**, es un síntoma o enfermedad que se caracteriza por provocar la descoordinación en el movimiento de las partes del cuerpo de cualquier animal, incluido el cuerpo humano. Esta descoordinación puede afectar a los dedos y manos, a los brazos y piernas, al cuerpo, al habla, a los movimientos oculares, al mecanismo de deglución, etc.
5. **Parestesia**, se define como la sensación anormal de los sentidos o de la sensibilidad general que se traduce por una sensación de hormigueo, adormecimiento, acorchamiento, etc., producido por una patología en cualquier sector de las estructuras del sistema nervioso central o periférico.
6. **Neurastenia**, en psiquiatría, es la neurosis caracterizada por un cansancio inexplicable que aparece después de realizar un esfuerzo intelectual. También existe la queja de una sensación de debilidad y agotamiento corporal y físico tras

esfuerzos mínimos. Puede cursar con tristeza, abatimiento, cansancio, temor, pérdida de memoria, insomnio, irritabilidad, dolor de cabeza, y otros.

7. **Coordenadas UTM**, (Sistema de coordenadas Univesal Transversal Mercator), es un sistema de coordenadas basado en la proyección cartográfica transversa de Mercator, que se construye como la proyección del Mercator normal, pero en su vez de hacerla tangente al Ecuador, se hace tangente a un meridiano, y el resultado es expresado en metros sobre el nivel del mar.
8. **Mercator**, se refiere a un tipo de proyección cartográfica cilíndrica.

10. APÉNDICE

Tabla 8. Datos para la elaboración de la figura 25.

Caudal (mL/min)	Tiempo (min)	Volumen (mL)	Concentración inicial en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa inicial en el tiempo (ng Hg)	Concentración final en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa final en el tiempo (ng Hg)	Masa adsorbida (ng Hg)	% de Hg adsorbido
0,34	20	6,80	0,8017	5,4516	0,2000	1,3598	4,0918	75
0,34	40	13,60	0,8017	10,9031	0,1090	0,7414	8,8019	81
0,34	60	20,40	0,8017	16,3547	0,2000	1,3598	12,8937	79
0,34	80	27,20	0,8017	21,8062	0,1567	1,0653	17,2799	79
0,54	10	5,40	0,8017	4,3292	0,4207	2,2718	2,0574	48
0,54	15	8,10	0,8017	6,4938	0,0701	0,1893	4,0327	62
0,54	20	10,80	0,8017	8,6584	0,0567	0,1530	6,0443	70
0,54	25	13,50	0,8017	10,8230	0,0393	0,1062	8,1027	75
0,54	30	16,20	0,8017	12,9875	0,1765	0,4764	9,7908	75
0,91	5	4,55	0,8017	3,6477	0,0013	0,0058	3,6420	100
0,91	8	7,28	0,8017	5,8364	0,0015	0,0042	5,8322	100
0,91	11	10,01	0,8017	8,0250	0,0025	0,0069	8,0181	100
0,91	14	12,74	0,8017	10,2137	0,0048	0,0130	10,2006	100
0,91	16	14,56	0,8017	11,6728	0,0078	0,0142	11,6586	100
0,91	18	16,38	0,8017	13,1318	0,0081	0,0147	13,1171	100
0,91	20	18,20	0,8017	14,5909	0,0087	0,0158	14,5751	100
0,91	22	20,02	0,8017	16,0500	0,0092	0,0167	16,0333	100
0,91	25	22,75	0,8017	18,2387	0,0107	0,0292	18,2095	100
0,91	33	30,03	0,8017	24,0751	0,0195	0,1420	23,9331	99
0,91	41	37,31	0,8017	29,9114	0,0192	0,1398	29,7717	100
0,91	47	42,77	0,8017	34,2887	0,0173	0,0945	34,1943	100
0,91	51	46,41	0,8017	37,2069	0,0084	0,0306	37,1763	100
0,91	56	50,96	0,8017	40,8546	0,0073	0,0332	40,8214	100
0,91	64	58,24	0,8017	46,6910	0,0183	0,1332	46,5578	100
0,91	69	62,79	0,8017	50,3387	0,0138	0,0628	50,2760	100
0,91	73	66,43	0,8017	53,2569	0,0009	0,0033	53,2537	100
0,91	76	69,16	0,8017	55,4456	0,0012	0,0033	55,4423	100
0,91	80	72,80	0,8017	58,3638	0,0024	0,0087	58,3550	100
1,62	2	3,24	0,8017	2,5975	0,5636	1,8261	0,7714	30
1,62	4	6,48	0,8017	5,1950	0,4987	1,6156	3,5794	69
1,62	6	9,72	0,8017	7,7925	0,2194	0,7109	7,0817	91
1,62	8	12,96	0,8017	10,3900	0,6631	2,1486	8,2415	79
1,62	15	24,30	0,8017	19,4813	0,7260	8,2323	11,2490	58

Tabla 9. Datos para la elaboración de la figura 26.

Caudal (mL/min)	Tiempo (min)	Volumen (mL)	Concentración inicial en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa inicial en el tiempo (ng Hg)	Concentración final en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa final en el tiempo (ng Hg)	Masa adsorbida (ng Hg)	% de Hg adsorbido
0,91	5	4,55	0,8017	3,6477	0,0013	0,0058	3,6420	100
0,91	8	7,28	0,8017	5,8364	0,0015	0,0042	5,8322	100
0,91	11	10,01	0,8017	8,0250	0,0025	0,0069	8,0181	100
0,91	14	12,74	0,8017	10,2137	0,0048	0,0130	10,2006	100
0,91	16	14,56	0,8017	11,6728	0,0078	0,0142	11,6586	100
0,91	18	16,38	0,8017	13,1318	0,0081	0,0147	13,1171	100
0,91	20	18,2	0,8017	14,5909	0,0087	0,0158	14,5751	100
0,91	22	20,02	0,8017	16,0500	0,0092	0,0167	16,0333	100
0,91	25	22,75	0,8017	18,2387	0,0107	0,0292	18,2095	100
0,91	33	30,03	0,8017	24,0751	0,0195	0,1420	23,9331	99
0,91	41	37,31	0,8017	29,9114	0,0192	0,1398	29,7717	100
0,91	47	42,77	0,8017	34,2887	0,0173	0,0945	34,1943	100
0,91	51	46,41	0,8017	37,2069	0,0084	0,0306	37,1763	100
0,91	56	50,96	0,8017	40,8546	0,0073	0,0332	40,8214	100
0,91	64	58,24	0,8017	46,6910	0,0183	0,1332	46,5578	100
0,91	69	62,79	0,8017	50,3387	0,0138	0,0628	50,2760	100
0,91	73	66,43	0,8017	53,2569	0,0009	0,0033	53,2537	100
0,91	76	69,16	0,8017	55,4456	0,0012	0,0033	55,4423	100
0,91	80	72,8	0,8017	58,3638	0,0024	0,0087	58,3550	100

Tabla 9. Datos para la elaboración de la figura 26.

Caudal (mL/min)	Tiempo (min)	Volumen (mL)	Concentración inicial en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa inicial en el tiempo (ng Hg)	Concentración final en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa final en el tiempo (ng Hg)	Masa adsorbida (ng Hg)	% de Hg adsorbido
0,91	5	4,55	5,5142	25,0896	0,4714	2,1449	22,9447	91
0,91	10	9,1	5,5142	50,1792	0,5904	2,6863	47,4929	95
0,91	15	13,65	5,5142	75,2688	0,7285	3,3147	71,9542	96
0,91	20	18,2	5,5142	100,3584	0,8714	3,9649	96,3936	96
0,91	25	22,75	5,5142	125,4481	0,8214	3,7374	121,7107	97
0,91	30	27,3	5,5142	150,5377	0,8857	4,0299	146,5077	97
0,91	35	31,85	5,5142	175,6273	0,9571	4,3548	171,2725	98
0,91	40	36,4	5,5142	200,7169	1,0571	4,8098	195,9071	98
0,91	45	40,95	5,5142	225,8065	1,0714	4,8749	220,9316	98
0,91	50	45,5	5,5142	250,8961	1,1380	5,1779	245,7182	98
0,91	55	50,05	5,5142	275,9857	1,2785	5,8172	270,1685	98
0,91	60	54,6	5,5142	301,0753	1,5928	7,2472	293,8281	98

Caudal (mL/min)	Tiempo (min)	Volumen (mL)	Concentración inicial en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa inicial en el tiempo (ng Hg)	Concentración final en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa final en el tiempo (ng Hg)	Masa adsorbida (ng Hg)	% de Hg adsorbido
0,91	5	4,55	9,6476	43,8966	0,3523	1,6030	42,2936	96
0,91	10	9,1	9,6476	87,7932	0,6857	3,1199	83,0703	95
0,91	15	13,65	9,6476	131,6897	0,9761	4,4413	122,5256	93
0,91	20	18,2	9,6476	175,5863	1,5380	6,9979	159,4243	91
0,91	25	22,75	9,6476	219,4829	2,5571	11,6348	191,6860	87
0,91	30	27,3	9,6476	263,3795	4,4214	20,1174	215,4653	82
0,91	35	31,85	9,6476	307,2761	6,6857	30,4199	228,9419	75
0,91	40	36,4	9,6476	351,1726	8,0714	36,7249	236,1136	67
0,91	53	48,23	9,6476	465,3037	8,8214	104,3572	245,8876	53
0,91	59	53,69	9,6476	517,9796	8,9428	48,8277	249,7358	48

Tabla 10. Datos para la elaboración de la figura 27.

Caudal (mL/min)	Tiempo (min)	Volumen (mL)	Concentración inicial en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa inicial en el tiempo (ng Hg)	Concentración final en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa final en el tiempo (ng Hg)	Masa adsorbida (ng Hg)	% de Hg adsorbido
0,91	3	2,73	9,9117	27,0589	1,1813	3,2249	23,8340	88
0,91	4	3,64	9,9117	36,0786	1,2867	1,1709	31,6827	88
0,91	5	4,55	9,9117	45,0982	1,4656	1,3337	39,3687	87
0,91	63	57,33	9,9117	568,2378	5,1617	272,4345	290,0737	51
0,91	141	128,31	9,9117	1271,7702	7,8235	555,3120	438,2941	34
0,91	201	182,91	9,9117	1812,9490	8,8308	482,1617	497,3113	27
0,91	249	226,59	9,9117	2245,8921	8,3823	366,1389	564,1155	25

Tabla 11. Datos para la elaboración de la figura 28.

Caudal (mL/min)	Tiempo (min)	Volumen (mL)	Concentración inicial en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa inicial en el tiempo (ng Hg)	Concentración final en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa final en el tiempo (ng Hg)	Masa adsorbida (ng Hg)	% de Hg adsorbido
1000	0,6	600	1,7801	1068,06	1,4558	873,48	194,58	18
1000	0,9	900	1,7801	1602,09	1,618	485,4	243,21	15
1000	1,4	1400	1,7801	2492,14	1,3297	664,85	468,41	19
1000	2,3	2300	1,7801	4094,23	1,3477	1212,93	857,57	21
1000	3,3	3300	1,7756	5859,48	1,5279	1527,9	1094,92	19
1000	5,7	5700	1,7756	10120,92	1,3837	3320,88	2035,48	20
1000	7,6	7600	1,7756	13494,56	1,4828	2817,32	2591,8	19
1000	9,1	9100	1,7756	16157,96	1,5279	2291,85	2963,35	18
1000	10,1	10100	1,7756	17933,56	1,4648	1464,8	3274,15	18

Tabla 12. Datos para la elaboración de la figura 29.

Caudal (mL/min)	Tiempo (min)	Volumen (mL)	Concentración inicial en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa inicial en el tiempo (ng Hg)	Concentración final en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa final en el tiempo (ng Hg)	Masa adsorbida (ng Hg)	% de Hg adsorbido
1000	0,7	700	15,07747748	10554,23423	12,45585586	8719,099099	1835,135135	17,3876673
1000	0,9	900	15,07747748	13569,72973	12,58198198	2516,396396	2334,234234	17,20177395
1000	1,3	1300	15,07747748	19600,72072	12,58198198	5032,792793	3332,432432	17,00158111
1000	2,7	2700	15,07747748	40709,18919	11,83423423	16567,92793	7872,972973	19,33954748
1000	3	3000	15,07747748	45232,43243	12,59099099	3777,297297	8618,918919	19,05473231

Tabla 13. Datos para la elaboración de la figura 30.

Caudal (mL/min)	Tiempo (min)	Volumen (mL)	Concentración inicial en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa inicial en el tiempo (ng Hg)	Concentración final en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa final en el tiempo (ng Hg)	Masa adsorbida (ng Hg)	% de Hg adsorbido
0,91	1	0,91	6,83	6,2108	0,8618	0,7842	5,4265	87
0,91	3	2,73	20,48	55,8968	0,6828	1,2427	53,8698	96
0,91	5	4,55	34,13	155,2688	0,6401	1,1650	152,0768	98
0,91	7	6,37	47,78	304,3268	0,9383	1,7077	299,4271	98
0,91	9	8,19	61,43	503,0708	2,0603	3,7497	494,4214	98
0,91	41	37,31	279,83	10440,2708	2,0752	60,4298	10371,1916	99
0,91	43	39,13	293,48	11483,6768	1,2990	2,3642	11412,2334	99
0,91	45	40,95	307,13	12576,7688	0,9030	1,6435	12503,6819	99
0,91	47	42,77	320,78	13719,5468	0,9698	1,7650	13644,6949	99
0,91	110	100,1	750,75	75150,0750	1,4010	80,3193	74994,9038	100
0,91	177	161,07	1208,03	194576,5868	2,0445	124,6532	194296,7624	100

Tabla 14. Datos para la elaboración de la figura 31.

Caudal (mL/min)	Tiempo (min)	Volumen (mL)	Concentración inicial en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa inicial en el tiempo (ng Hg)	Concentración final en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa final en el tiempo (ng Hg)	Masa adsorbida (ng Hg)	% de Hg adsorbido
13	1,1	14,3	0,9415	13,4635	0,3770	5,3911	8,0724	60
13	1,4	18,2	0,9415	17,1353	0,4072	1,5881	10,1561	59
13	7	91	0,9415	85,6765	0,4101	29,8553	48,8420	57
13	9	117	0,9415	110,1555	0,3997	10,3922	62,9288	57
13	13	169	0,9415	159,1135	0,4151	21,5852	90,3016	57
13	18	234	0,7570	177,1380	0,4598	29,8870	78,4391	44
13	25	325	0,7570	246,0250	0,4178	38,0198	109,3063	44
13	35	455	0,7570	344,4350	0,5030	65,3900	142,3263	41
13	48	624	0,7570	472,3680	0,5505	93,0345	177,2248	38
13	62	806	0,7570	610,1420	0,5350	97,3700	217,6288	36
13	78	1014	0,7570	767,5980	0,4708	97,9264	277,1584	36
13	101	1313	0,7015	921,0695	0,4416	132,0235	298,6065	32
13	122	1586	0,7015	1112,5790	0,4139	112,9811	377,1349	34
13	144	1872	0,7015	1313,2080	0,4249	121,5071	456,2568	35
13	165	2145	0,7015	1504,7175	0,4214	115,0422	532,7241	35
13	189	2457	0,7015	1723,5855	0,4637	144,6588	606,9333	35

Tabla 15. Datos para la elaboración de la figura 32.

Caudal (mL/min)	Tiempo (min)	Volumen (mL)	Concentración inicial en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa inicial en el tiempo (ng Hg)	Concentración final en el tiempo (ng Hg / mL)	Masa final en el tiempo (ng Hg)	Masa adsorbida (ng Hg)	% de Hg adsorbido
13	1,03	13,43	7,6725	103,0673	1,2098	16,2510	86,8163	84
13	1,50	19,50	7,6725	149,6138	1,1685	7,0889	126,2739	84
13	5,75	74,75	7,6725	573,5194	1,4835	81,9634	468,2161	82
13	11,47	149,07	7,6725	1143,7140	1,7933	133,2684	905,1424	79
13	22,08	287,08	7,6725	2202,6469	2,2343	308,3637	1655,7115	75
13	47,77	620,97	6,2250	3865,5175	2,4563	820,1009	2498,4812	65
13	75,60	982,80	6,2250	6117,9300	3,4538	1249,6819	3501,2118	57
13	100,33	1304,33	6,2250	8119,4750	3,5588	1144,2568	4358,5001	54
13	122,98	1598,78	6,2250	9952,4263	3,6443	1073,0494	5118,4019	51
13	126,85	1649,05	6,2250	10265,3363	3,4815	175,0034	5256,3085	51

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ <http://cibermitanios.com.ar/2008/05/distribucion-del-agua-en-el-mundo.html> (consultada el 22 de marzo de 2009, a las 12:31pm).

² <http://www.ecojoven.com/tres/05/aguas.html> (consultada el 7 de marzo de 2009, a las 11:42pm).

³ http://es.wikipedia.org/wiki/Metal_pesado (consultada el 8 de marzo de 2009, a las 9:09pm).

⁴ Domínguez, F., Aplicación de métodos de preconcentración / determinación de metales pesados en sedimentos de aguas: membranas líquidas – espectrometría atómica y voltametría de redisolución. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias – Universidad de Cádiz y Facultad de Química – Universidad de la Habana (2006).

⁵ [http://es.wikipedia.org/wiki/Mercurio_\(elemento\)](http://es.wikipedia.org/wiki/Mercurio_(elemento)) (consultada el 4 de marzo de 2009, a las 2:51pm).

⁶ <http://www.conocimientosweb.net/portal/article1186.html> (consultada el 4 de marzo de 2009, a las 3:20pm).

⁷ <http://www.nrdc.org/health/effects/mercury/espanol/sources.asp> (consultada el 4 de marzo de 2009, a las 2:35pm).

⁸ Rendiles, H., Patología laboral relacionada con mercurio. PDVSA Gerencia de salud. (2000)

⁹http://2.bp.blogspot.com/_vDoesBwfxdM/Scd3kilyv-I/AAAAAAAAAJU/kbYjXxMgcYg/s400/coltan.bmp . (consultada el 3 de mayo de 2009, a las 2:21pm).

¹⁰http://1.bp.blogspot.com/_vIlx_8SHm1g/Rll_9DxVXcI/AAAAAAAAAZU/0H7OAtBFXu4/s320/Mercurio%2Bquemado%2Bamalgama.JPG. (consultada el 3 de mayo de 2009, a las 2:49pm).

¹¹ <http://pergamo.pucp.edu.pe/holistica/articulos>. (consultada el 3 de mayo de 2009, a las 1:50pm).

¹² <http://html.rincondelvago.com/000583420.png> . (consultada el 3 de mayo de 2009, a las 3:15pm).

¹³ <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Hg.htm> (consultada el 3 de mayo de 2009, a las 11:38pm).

¹⁴ <http://www.conocimientosweb.net/portal/article1186.html> (consultada el 6 de marzo de 2009, a las 2:16pm).

¹⁵ http://es.wikipedia.org/wiki/Compuestos_de_mercurio (consultada el 7 de marzo de 2009, a las 10:56pm).

¹⁶ Martine, Leermakers., Baeyens, W., Quevauviller, P., y Horvat, M., “Mercury in environmental samples: speciation, artifacts and validation”.

-
- ¹⁷ http://img.genciencia.com/ciclo_mercurio.jpg (consultada el 7 de marzo de 2009, a las 10:50pm).
- ¹⁸ Díaz, D., Contribución al desarrollo y métodos de análisis para la especiación de compuestos mercuriales en tejidos de peses. Tesis de maestría. Facultad de Ciencias – UCV (2005).
- ¹⁹ Goodman, L., y Gilman, A., Bases farmacológicas de la Terapéutica. Tomo II. 8va Edición. Editorial Médica Panamericana. (1991). 1543-1546.
- ²⁰ Vásquez, M., Gómez, C., González, R., y Herrera, S., “Composites recubiertos de quitosán y su aplicación en adsorción de metales pesados”. *Conciencia tecnológica* No 34. México (2007). 61-63.
- ²¹ http://www.ua.es/otri/es/areas/ttot/docs/Aguas_residuales_electroquimica_ESP.pdf. (consultada el 18 de junio de 2009, a las 6:30pm).
- ²² <http://weblogs.madrimasd.org/remtavares/>. (consultada el 22 de junio de 2009, a las 5:43pm).
- ²³ <http://www.townecraftdelperu.com/agua13.htm>. (consultada el 22 de junio de 2009, a las 6:30pm).
- ²⁴ Alan L. Myers, *Thermodynamics of Adsorption*. Perteneciente a la publicación *Chemical Thermodynamics for Industry* - Ed. T.M. Letcher, (2004).
- ²⁵ Ralph, E., International series in the earth and planetary sciences. Clay mineralogy, Second edition, Ciudad., McGraw-Hill Company, (1968).

²⁶ García, E., Universidad Complutense (Madrid). Suárez, M., Universidad de Salamanca (Madrid). Las arcillas propiedades y usos. 3.

²⁷http://www.uach.mx/extension_y_difusion/synthesis/2009/01/21/uso_de_arcillas.pdf
(consultada el 2 de marzo de 2009, a las 1:14pm).