

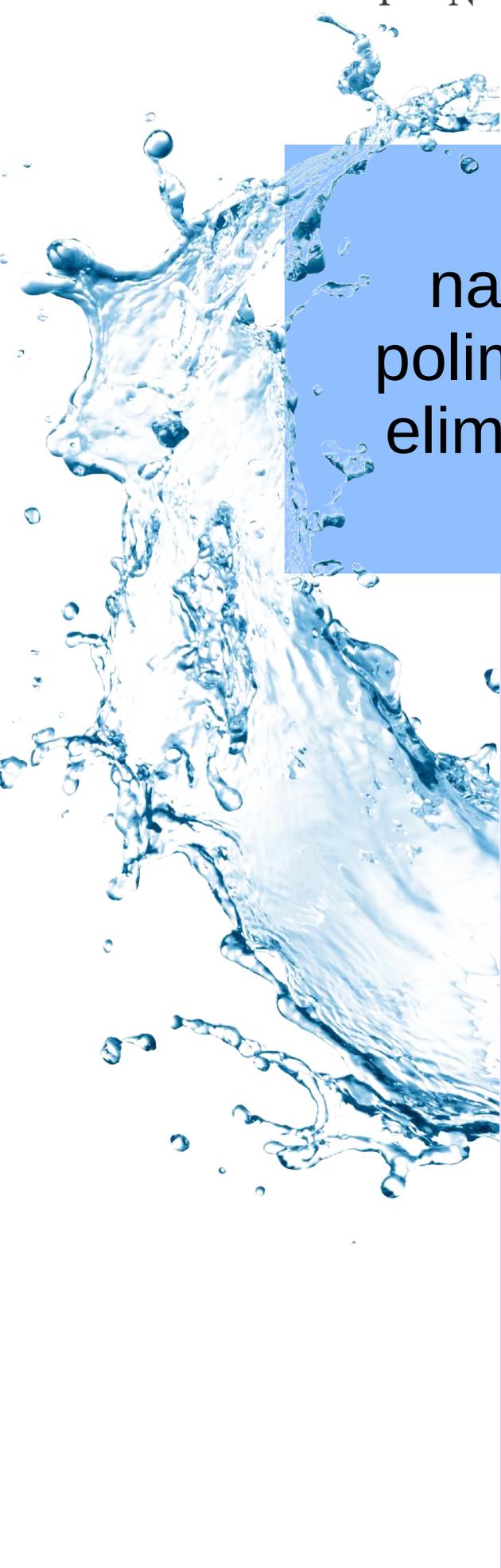
CONICET



UNIVERSIDAD NACIONAL
de MAR DEL PLATA
.....



I N T E R N A

A large, dynamic splash of water in shades of blue and white, occupying the left side of the cover.

Desarrollo de nanocompuestos matriz polimérica/bentonita para la eliminación de Arsénico en aguas

PROYECTO DE GRADO
INGENIERÍA EN MATERIALES

JIMENA AGUSTINA PONCE

DIRECTOR:
DR. LEONARDO ANDRÉS CANO

CO-DIRECTORA:
DRA. VERA ALEJANDRA
ALVAREZ

Junio 2021



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Agradecimientos

En primer me gustaría agradecer a Leonardo Cano y Vera Alvarez por su paciencia y ayuda durante todo el trayecto del trabajo final, en esta situación tan particular de pandemia por el COVID-19.

A mis amigas de toda la vida por estar de alguna u otra forma presente. Gracias por la paciencia infinita y por entenderme las veces que he estado ausente.

A la Facultad de Ingeniería, por permitirme conocer a personas excepcionales, que hoy son y serán mis amigas para siempre. Sin duda, gracias a ellas este camino fue mucho más fácil.

A mi novio Juan Lucas, por su amor y apoyo incondicional en todo este último tiempo. Gracias por estar siempre a mi lado y ayudarme día a día.

A mi familia por darme la oportunidad de estudiar y estar presente todos estos años.

A mi Mamá, la mejor del mundo, por enseñarme absolutamente todo, entenderme, y, sobre todo, su amor incondicional e infinito.

¡MUCHAS GRACIAS!

ÍNDICE

ÍNDICE	2
Listado de figuras.....	5
Listado de tablas	7
Listado de abreviaturas.....	8
Resumen.....	9
CAPÍTULO 1.....	12
1.1 Introducción	13
1.2 Objetivos	15
1.1.1 Objetivo general	15
1.1.2 Objetivos específicos.....	15
CAPÍTULO 2.....	16
2.1 Contaminación con arsénico: una problemática mundial	17
2.2 El Arsénico en Argentina	19
2.3 La contaminación por arsénico y sus efectos en la salud	20
2.4 Métodos para remediación de aguas contaminadas	21
2.4.1 Precipitación química.....	22
2.4.2 Filtración por membrana.....	23
2.4.3 Extracción de solvente	24
2.4.4 Coagulación/Floculación	25
2.4.5 Intercambio iónico.....	25
2.4.6 Oxidación.....	26
2.4.7 Métodos electroquímicos	26
2.4.8 Fito – remediación	28
2.4.9 Adsorción.....	28
2.5 Quitosano como matriz para descontaminación de aguas.....	30
2.6 Quitosano en la remediación de aguas con Arsénico.....	31
2.7 Arcillas para la remediación de aguas	33
2.7.1 Estructura bentonita	34
2.7.2 Capacidad de intercambio de iones.....	35
2.7.3 Montmorillonita en presencia de agua.....	35
2.7.4 Bentonita en remediación de Aguas con Arsénico	35
2.8 Arcillas como nanorefuerzo	37

2.9	Nanocompuestos poliméricos en la remediación de aguas con arsénico	38
2.9.1	Síntesis de nanocompuestos	38
2.9.2	Nanocompuestos bentonita-quitosano	41
CAPÍTULO 3.....		44
3.1	Reactivos utilizados	45
3.2	Preparación de los materiales.....	45
3.2.1	Preparación bentonita	45
3.2.2	Preparación quitosano	46
3.2.3	Preparación de nanocompuesto bentonita-quitosano	47
3.3	Medición de diámetro de los hidrogeles de quitosano y los nanocompuestos.....	48
3.4	Métodos cinéticos y continuos para la remoción de Arsénico en aguas.....	49
3.4.1	Remoción de Arsénico en Batch	49
3.4.2	Remoción de Arsénico en columna	50
3.5	Medición de la concentración de Arsénico.....	51
3.5.1	Método azul de molibdeno	51
3.5.2	Curva de calibración.....	53
3.5.3	Cinética de adsorción	53
3.6	Técnicas de caracterización.....	56
3.6.1	Caracterización de la composición	57
3.6.2	Caracterización estructural	57
3.7	Grado de hinchamiento y fracción soluble	58
3.8	Caracterización térmica	59
3.8.1	Análisis Termogravimétrico (TGA)	59
3.8.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	59
3.9	Caracterización morfológica	60
3.9.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	60
CAPÍTULO 4.....		61
4.1	Obtención de hidrogeles de quitosano.....	62
4.1.1	Medición diámetro del hidrogel de quitosano	63
4.2	Bentonita.....	63
4.2.1	Capacidad de cambios de cationes (CEC).....	64
4.2.2	Fluorescencia de Rayos X (FRX)	64
4.2.3	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	65
4.2.4	Difracción de Rayos X.....	66
4.3	Síntesis de nanocompuesto quitosano-bentonita	68
4.3.1	Medición diámetro del nanocompuesto bentonita-quitosano	69

4.4	Grado de hinchamiento y fracción soluble	70
4.5	Caracterización térmica	71
4.5.1	Análisis Termogravimétrico (TGA)	71
4.5.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	73
4.6	Caracterización morfológica	75
4.6.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	75
4.7	Remoción de arsénico con métodos cinéticos y continuos	76
4.7.1	Curva de Calibración	76
4.7.2	Remoción en batch	77
4.7.3	Cinética de adsorción.....	79
4.7.4	Remoción en columna.....	85
CAPÍTULO 5.....		88
5.1	Resumen ejecutivo	89
5.2	Antecedentes	90
5.3	Análisis del mercado.....	91
5.4	Ingeniería de producción	92
5.4.1	Capacidad de la planta	92
5.4.2	Proceso de producción.....	93
5.4.3	Localización	94
5.4.4	Especificaciones de los equipos.....	94
5.5	Aspectos administrativos.....	98
5.5.1	Estructura organizacional.....	98
5.5.2	Impactos social y ambiental	99
5.6	Plan de negocios.....	99
5.6.1	Herramientas de análisis: Análisis FODA.....	99
5.7	Evaluación económica	100
5.7.1	Análisis de inversión.....	100
5.7.2	Análisis de costos.....	103
5.7.3	Análisis rentabilidad.....	106
5.7.4	Punto de equilibrio	108
5.7.5	Análisis de sensibilidad.....	109
CAPÍTULO 6.....		111
6.1	Análisis y conclusiones de los experimentos	112
6.2	Análisis y conclusiones del proyecto de inversión	113
6.3	Trabajos a futuro	114
Referencias.....		116

Listado de figuras

Figura 1. Representación de datos de concentración de As en agua y densidad de población para la República Argentina	19
Figura 2. Métodos de remediación de aguas contaminadas con arsénico.....	22
Figura 3. Estructura química de la Quitina y el Quitosano.....	30
Figura 4. Estructura de la montmorillonita	34
Figura 5. Clasificación de nanocompuestos basados en su matriz	38
Figura 6. Métodos de síntesis de nanocompuestos.	39
Figura 7. Procedimiento general para obtención de hidrogel de quitosano.	46
Figura 8. A la izquierda se encuentran los hidrogeles de quitosano en una solución de NaOH 0,25 M y a la derecha 2,5 M.	47
Figura 9. Procedimiento general para obtención de nanocompuestos bentonita- quitosano.....	48
Figura 10. Agitador de laboratorio orbital.	49
Figura 11. A la izquierda la columna contiene nanocompuestos bentonita-quitosano y a la derecha hidrogeles de quitosano.....	50
Figura 12. Resumen del método azul de molibdeno.	52
Figura 13. Hidrogeles de quitosano.	62
Figura 14. Histograma de mediciones de diámetro para hidrogel de quitosano.....	63
Figura 15. Espectroscopía infrarroja de bentonita sin sedimentar.	65
Figura 16. Patrones de difracción de rayos X para la bentonita sin sedimentar y sedimentada de 5 a 60 °.....	66
Figura 17. Nanocompuestos bentonita-quitosano.....	68
Figura 18. Histograma de mediciones de diámetro para hidrogel de quitosano.....	69
Figura 19. Grado de hinchamiento del hidrogel de quitosano y nanocompuesto de quitosano-bentonita a través del tiempo.	70
Figura 20. TGA y DTG de hidrogel de quitosano.....	72
Figura 21. TGA y DTG del nanocompuesto bentonita-quitosano.	72
Figura 22. DSC quitosano de peso medio y nanocompuestos hidrogel-quitosano.	73

Figura 23. SEM de hidrogel de quitosano: a) 3X y b) 20X.	75
Figura 24. SEM de nanocompuesto quitosano-bentonita: c) 3X y d) 20X.	75
Figura 25. Curva de calibración para el método azul de molibdeno.	77
Figura 26. Remoción de arsénico porcentual con quitosano, bentonita y quitosano-bentonita a través del tiempo.	78
Figura 27. Cantidad absorbida en el equilibrio en función del tiempo.	80
Figura 28. Regresiones lineales para el ajuste del modelo pseudo 1 ^{er} orden: a) hidrogel de quitosano b) bentonita, c) nanocompuesto quitosano-bentonita.	81
Figura 29. Regresiones lineales para el ajuste del modelo pseudo 2 ^{do} orden: a) hidrogel de quitosano, b) bentonita c) nanocompuesto quitosano-bentonita.	82
Figura 30. Regresiones lineales para el ajuste del modelo difusión intrapartícula: a) hidrogel de quitosano, b) bentonita, c) nanocompuesto quitosano-bentonita.	83
Figura 31. Concentración de arsénico en el efluente en función de lechos de volumen: a) Hidrogel quitosano, b) nanocompuesto quitosano-bentonita.	86
Figura 32. Diagrama de flujo del proceso de producción.	93
Figura 33. Hidrociclón	94
Figura 34. Criba vibratoria.	95
Figura 35. Reactor químico tipo batch.	95
Figura 36. Tanque industrial.	96
Figura 37. Tamizadora.	96
Figura 38. Cinta transportadora	97
Figura 39. Secador tipo túnel	97
Figura 40. Envasadora vertical.	98
Figura 41. Propuesta de organigrama para la empresa.	98
Figura 42. Flujo de caja en función del tiempo.	108
Figura 43. Análisis de sensibilidad variando el precio de venta y la materia prima un 20%.	110

Listado de tablas

Tabla 1. Intoxicación natural en las aguas subterráneas de todo el mundo.	18
Tabla 2. Reactivos utilizados en el método azul de molibdeno.	51
Tabla 3. Composición química de la arcilla (fluorescencia de rayos X, % en peso).	64
Tabla 4. Fracción soluble porcentual (FS).	70
Tabla 5. Q_{exp} para la bentonita, quitosano y nanocompuesto.	84
Tabla 6. Parámetros de los modelos de pseudo primer y segundo orden y modelo intrapartícula.	84
Tabla 7. Producción de nanocompuestos en cada año de la vida útil del proyecto	92
Tabla 8. Análisis FODA: Fortalezas, Oportunidades, Debilidades y Amenazas.	100
Tabla 9. Costo de los equipos	101
Tabla 10. Factores para estimar Inversión Fija	102
Tabla 11. Precio y cantidad de materias primas.	103
Tabla 12. Consumo energético de los equipos.	104
Tabla 13. Costos variables.	105
Tabla 14. Costos Fijos.	105
Tabla 15. Cuadro de fuentes y usos (US\$).	107
Tabla 16. Análisis de sensibilidad al modificar el precio de venta	109
Tabla 17. Análisis de sensibilidad al modificar el precio de la materia prima.	109

Listado de abreviaturas

- CEC: Capacidad de Cambio de Iones
- DRX: Difracción de Rayos X.
- DSE: Extracción Direccional por Solvente
- DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido.
- FRX: Fluorescencia de Rayos X.
- FS: Fracción Soluble.
- FTIR: Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.
- GH: Grado de Hinchamiento.
- HACRE: Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico.
- MF: Microfiltración.
- NaOH: Hidróxido de Sodio.
- NF: Nanofiltración.
- OI: Ósmosis Inversa.
- SEM: Microscopia Electrónica de Barrido.
- OMS: Organización Mundial de la Salud.
- TIR: Tasa Interna de Retorno.
- TEM: Microscopia Electrónica de Transmisión.
- TGA: Análisis Termogravimétrico.
- TRMA: Tasa de Retorno Mínima Aceptable.
- UF: Ultrafiltración.
- UV: Ultravioleta.

Resumen

La contaminación con arsénico en fuentes de aguas destinadas al consumo humano es una problemática creciente a nivel mundial. La presencia de este metal es consecuencia de la combinación de procesos naturales y de actividades realizadas por el hombre. Las técnicas actuales para el tratamiento de dichas aguas contaminadas son muy costosas y de difícil implementación. El objetivo del presente trabajo es el desarrollo de un nanocompuesto con matriz polimérica de quitosano y relleno de bentonita para la eliminación del arsénico en el agua, preparados mediante tecnologías sencillas, de bajo costo, sin impacto ambiental y escalables a nivel industrial.

El quitosano es biocompatible, biodegradable, no es tóxico para los humanos. Posee propiedades únicas como: estabilidad química, alta reactividad, grupos de enlace metálicos (NH_2 , OH), excelente comportamiento de quelación y alta selectividad ante contaminantes. Por ello es caracterizado como el mejor adsorbente de iones de metales pesados. Se obtiene de fuentes renovables como residuos de comida marítima, otorgándole una importancia tecnológica alta.

En contraparte la bentonita utilizada fue provista por Minarmco S. A., Neuquén. Esto no solo fomenta la industria nacional, sino que abarata el precio de la materia prima al adquirirse en distribuidores dentro del país. Las arcillas son utilizadas como relleno por su vasta intercalación química, elevada resistencia y rigidez, alta relación de aspecto, buenas capacidades de adsorción de contaminantes, abundancia en la naturaleza y bajo costo. Todo ello aumenta notoriamente el desempeño del material que vaya a conformar. En este caso, la bentonita en cuestión, cumplió la función de relleno adsorbente disminuyendo la cantidad de quitosano que se utiliza usualmente en la síntesis de partículas del mismo en un 50% y mejorando su performance como adsorbente.

Como solución a la problemática del arsénico, se propuso el uso de la adsorción como el método más eficiente para el tratamiento de aguas contaminadas con este metal pesado. Sobre dicho método se realizaron dos estudios: batch y en columna. Si bien,

éste último es continuo y fácilmente escalable a nivel industrial, se utilizaron ambos a modo comparativo. Además, se comparó la performance entre los ya conocidos hidrogeles de quitosano con los desarrollados en este trabajo: los nanocompuestos.

La caracterización de la bentonita se realizó mediante la Fluorescencia de Rayos X (FRX), la Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y la Difracción de Rayos X (DRX). Mientras que la de los hidrogeles de quitosano y los nanocompuestos obtenidos, se determinaron a través del Análisis Termogravimétrico (TGA), la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Por último, las muestras extraídas tanto en ensayos del tipo batch como en columna, se caracterizaron mediante el espectrofotómetro de luz visible-UV. También se determinó el grado de hinchamiento de los hidrogeles y los nanocompuestos en conjunto con su fracción soluble.

A partir de la Fluorescencia de Rayos X (FRX) se pudo identificar la composición de la bentonita utilizada, encontrándose un alto porcentaje de hierro. Esto resultó ventajoso ya que la fuerte interacción de este metal con el arsénico hizo que la remoción de éste último fuese mucho más eficiente. Se concluyó mediante la Difracción de Rayos X que la arcilla analizada tiene los patrones de difracción típicos de una montmorillonita. Además, se pudo determinar que luego del proceso de sedimentación (lavado, centrifugado, secado y molido) la bentonita se purificó disminuyendo su cristalinidad, pero sin afectar su capacidad para remover arsénico.

El grado de hinchamiento se reportó un 20% mayor en los nanocompuestos que en los hidrogeles, siendo esto lo previsto debido a la capacidad de hinchamiento en presencia de agua de la arcilla utilizada. La fracción soluble fue menor en los nanocompuestos atribuyéndose a lo mencionado anteriormente.

Los estudios en batch y en columna mostraron la alta capacidad de remoción tanto de los hidrogeles como de los nanocompuestos en una solución realizada en laboratorio de 1 ppm de arsénico. En el primero, los hidrogeles de quitosano obtuvieron una máxima remoción del 97% a los 180 minutos, la bentonita resultó del 70% a los 60 minutos, mientras que para los nanocompuestos se alcanzó un 86,5% a los 15 minutos. En el segundo estudio, los hidrogeles removieron arsénico hasta una concentración de 0,01

ppm en menos de 5 volúmenes de lechos y en el caso de los nanocompuestos disminuyó hasta una concentración de 0,02 ppm en 17 volúmenes de lecho. Quedó en evidencia que la capacidad de remoción de los hidrogeles es algo superior, pero en contraposición el uso de nanocompuesto abarata costos y disminuye el impacto ambiental. También fue notoria la diferencia entre las capacidades de adsorción y los tiempos empleados entre ambos estudios. Sin embargo, la técnica en columna fue preferida porque se puede tratar un volumen de agua mucho más grande, haciéndolo más eficiente para su utilización a escala industrial.

Finalmente, se hizo un estudio completo de rentabilidad para analizar si el proyecto era factible económicamente. Se utilizaron dos métodos: uno dinámico y otro estático. Como método dinámico se utilizó la Tasa Interna de Retorno y como estático, el Tiempo de Repago. Con la ayuda de ambos, se concluyó que la inversión es aconsejable para la instalación y puesta en marcha de la empresa.



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

Los recursos hídricos son fundamentales para el desarrollo de la vida, en sus más diversas formas dentro de nuestro planeta [1]. El agua es la sustancia más abundante de la tierra y como resultado de actividades industriales y antropogénicas su calidad ha sido afectada negativamente, cada vez en mayor medida, con el paso del tiempo. Entre los contaminantes más comúnmente hallados y tratados pueden citarse metales pesados, colorantes y algunos agroquímicos [2], [3].

Los metales pesados son persistentes, acumulativos en la naturaleza y además no biodegradables. Esto los convierte en tóxicos cuando se encuentran en solución por encima de las concentraciones admisibles para el ser humano [4]. Dentro de este grupo, se halla el arsénico. Su presencia en agua se debe a la combinación de procesos naturales y actividades realizadas por el hombre. En el primer caso, se encuentran fenómenos meteorológicos, actividades biológicas y emisiones volcánicas. En el segundo caso, se pueden mencionar la minería, fundición de no ferrosos, refinería de petróleo, combustibles fósiles y la utilización de pesticidas y herbicidas a base de arsénico [4].

Numerosas tecnologías se han desarrollado para la eliminación del arsénico en aguas, las mismas incluyen procesos de precipitación química [5], filtración [5], osmosis inversa [5], extracción de solvente [6], coagulación [7], intercambio de iones [7], oxidación o reducción química [7], métodos electroquímicos [8]–[10], fito - remediación [7], [11], [12] y adsorción [4]. Estas metodologías son, en general, eficientes para la eliminación de grandes cantidades de As; sin embargo, aquellas pequeñas trazas que se encuentran, por ejemplo en aguas de consumo, no son eliminadas con los procesos antes mencionados [13]. Dentro de estas técnicas, la de adsorción es considerada como tecnología promisoría para la eliminación de As del agua, ya que es rentable, versátil y de simple operación [14]. En este contexto, las arcillas o arcillas modificadas son una alternativa viable como metodología de adsorción de metales pesados o contaminantes [15]. Algunas investigaciones muestran que la remoción de As resultó efectiva utilizando arcillas del tipo Bentonita, Montmorillonita, LECA, Caolinita y Zeolita como adsorbentes [16]–[19].

Por otro lado, los hidrogeles están siendo considerados y utilizados como adsorbentes, ya que no sólo tienen una gran capacidad de hinchamiento y adsorción, sino que además se pueden manipular, regenerar y ser reutilizados fácilmente [20]. La capacidad de adsorción de hidrogeles puede ajustarse para tener una eliminación selectiva hacia un contaminante deseado diseñando adecuadamente los materiales durante el proceso de preparación. Por ejemplo, la incorporación de distintos rellenos lleva a obtener materiales compuestos que en la mayoría de los casos ofrecen propiedades únicas. En este sentido, se han modificado las propiedades ópticas, eléctricas, térmicas, químicas y mecánicas mediante la adición de pequeñas cantidades de diferentes rellenos inorgánicos, como carbono, arcillas, metales y óxidos metálicos [21]–[23]. Para la eliminación de As en aguas se han probado varios hidrogeles adsorbentes como: N,N-dimetilaminopropilacrilamida, cloruro de metilo cuaternario (DMAPAAQ) -, quitina-, quitosano, p (4-vinilpiridina) y los basados en alginato de sodio [20], [24]–[26].

Como ya se mencionó, el uso de minerales arcillosos de bajo costo tanto naturales como modificados como adsorbentes de As ya fue estudiado y reportado. En estos estudios la mayoría de los autores coinciden en que, aunque tienen rendimientos buenos a excelentes para tratamientos de agua, las arcillas deben inmovilizarse en una matriz adecuada para facilitar su manipulación y posiblemente reutilizarse más fácilmente [27].

De esta manera se puede pensar en el desarrollo de un sistema filtrante con materiales compuestos polímero-arcilla. El agregado de arcillas a los polímeros permite diseñar nuevos sistemas filtrantes con propiedades funcionales novedosas, más resistentes, de fácil utilización y con posibilidades de ser transferidos a la sociedad o el medio productivo.

1.2 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

El objetivo principal de este Proyecto Final fue desarrollar nuevas tecnologías basadas en compuestos arcilla-polímero para la adsorción de As de aguas contaminadas de manera de obtener un material de bajo costo y fácilmente escalable.

1.1.2 Objetivos específicos

Los objetivos específicos son:

- Obtener adsorbentes naturales a base de bentonita proveniente de un yacimiento nacional.
- Caracterizar físico-química y morfológicamente los sistemas desarrollados.
- Evaluar el desempeño de la bentonita en estudios de remoción de arsénico en aguas.
- Desarrollar hidrogeles compuestos de matriz polimérica incorporando la bentonita en hidrogeles poliméricos a fin de obtener un sistema con nuevas propiedades funcionales para la remoción de arsénico.
- Evaluar el desempeño de los materiales desarrollados para formar parte de dispositivos de purificación de aguas.
- Realizar un análisis económico-financiero que incluya un estudio de factibilidad, evaluando la rentabilidad del proyecto.



CAPÍTULO 2
ANTECEDENTES

Contaminación con arsénico: una problemática mundial

El agua es uno de los elementos más abundantes en la Tierra. Sin embargo, un porcentaje muy pequeño de ella, aproximadamente el 1%, es apta para el consumo humano. En el 2011, según la Organización Mundial de la Salud, alrededor de 760 millones de personas no tuvieron acceso al agua potable [28]. En las zonas donde se dispone de este recurso, el precio de su consumo aumenta en forma continua debido a diversos factores, tales como el incremento del costo de energía, crecimiento demográfico, cambios climáticos y otros problemas ambientales [28].

Cuando los recursos hídricos superficiales de una región son escasos, hay una mayor actividad de extracción de aguas subterráneas. Como consecuencia de esta acción, hay un aumento en la disolución de metales pesados como Arsénico debido a la oxidación de minerales en el acuífero [29].

Los metales pesados son persistentes, acumulativos en la naturaleza y además no biodegradables. Esto los convierte en tóxicos cuando se encuentran en solución por encima de las concentraciones admisibles para el ser humano.

La presencia de arsénico en agua se debe a la combinación de procesos naturales y actividades realizadas por el hombre. En el primer caso, se encuentran fenómenos meteorológicos, actividades biológicas y emisiones volcánicas. En el segundo caso, se pueden mencionar la minería, fundición de no ferrosos, refinería de petróleo, combustibles fósiles y la utilización de pesticidas y herbicidas a base de arsénico[4].

La siguiente tabla muestra los países afectados por dicha contaminación, la cantidad de individuos expuestos a la misma, la concentración del arsénico [$\mu\text{g/L}$] y las condiciones ambientales que la generan. Si bien este tema es una problemática mundial, este trabajo está focalizado en Argentina.

Tabla 1. Intoxicación natural en las aguas subterráneas de todo el mundo [30].

	<i>País/ Región</i>	<i>Población expuesta</i>	<i>Concentración (µg/l)</i>	<i>Condiciones ambientales</i>
1	Bangladesh	30.000.000	<1-2.500	Natural: sedimentos aluviales/deltaicos con alto contenido de fosfato, orgánicos
2	Oeste de Bengala	6.000.000	<10-3.200	Natural: sedimentos aluviales/deltaicos con alto contenido de fosfato, orgánicos
3	Vietnam	>1.000.000	1-3.050	Natural : sedimentos aluviales
4	Tailandia	15.000	1->5.000	Antrópico: minería, dragado de aluvión
5	Taiwán	100.000-200.000	10-1.820	Natural: zona costeras, lutita negra
6	Centro de Mongolia	100.000-600.000	<1-2.400	Natural: sedimentos aluviales y de lago, alta alcalinidad
7	Xinjiang. Shanxi	>500	40-750	Natural: sedimentos aluviales
8	Argentina	2.000.000	<1-9.900	Natural: rocas volcánicas, manantiales termales, minería
9	Chile	400.000	100-1.000	Natural y antrópico: sedimentos volcánicos, lagos de cuenca cerrada, manantiales termales, minería
10	Bolivia	50.000	-	Natural: similar a Chile y Argentina
11	Brasil	-	0,4-350	Minería de extracción de oro
12	Mexico	400.000	8-620	Natural y antrópico: sedimentos volcánicos, minería
13	Alemania	-	<10-150	Natural: arenisca mineralizada
14	Hungría, Rumania	400.000	<2-176	Natural : sedimentos aluviales , orgánicos
15	España	>50.000	<1-100	Natural: sedimentos aluviales
16	Grecia	150.000	-	Natural y antrópico : manantiales termales , minería
17	Reino Unido	-	<1-80	Minería: sudoeste de Inglaterra
18	Ghana	<100.000	<1-175	Natural y antrópico : minería de extracción de oro
19	USA, Canadá	-	<1-100.000	Natural y antrópico: minería, pesticidas , manantiales termales, aluviales, lagos de cuenca cerrada, variedad de rocas , reservas de As ₂ O ₃

2.2 El Arsénico en Argentina

En Argentina, la zona chaco-pampeana es la más afectada por las altas concentraciones de arsénico. Esto es consecuencia de la actividad volcánica de los Andes entre 14º y 28ºS. La mitad de la población rural desconoce dicha situación de riesgo. En muchas regiones, las concentraciones de arsénico en el agua para consumo humano son mayores que 0,01 – 1 mg/L, que es el valor de referencia brindado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [31].

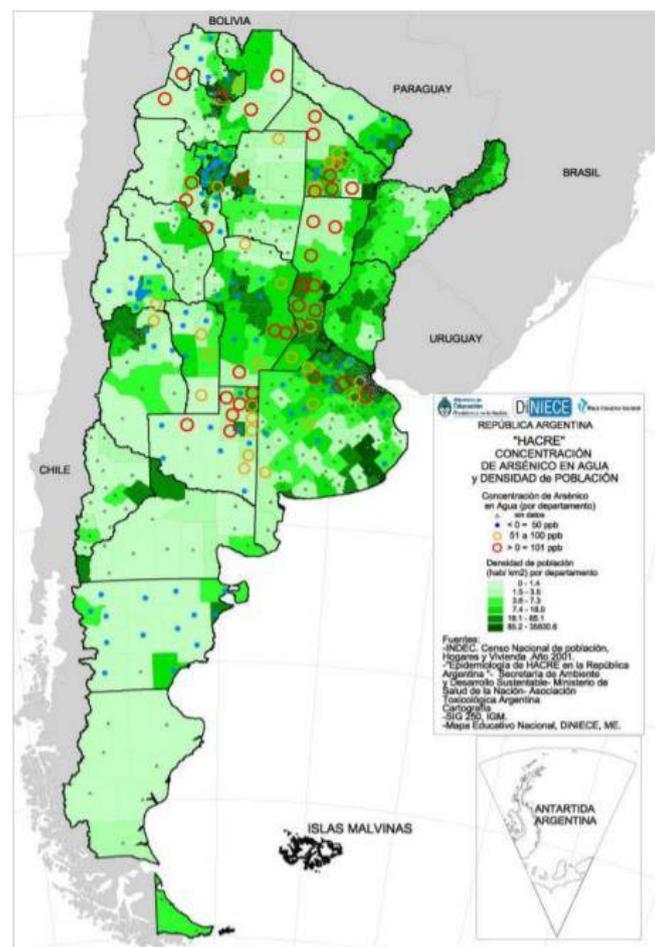


Figura 1. Representación de datos de concentración de As en agua y densidad de población para la República Argentina [32], [33].

Dentro de la Provincia de Buenos Aires, algunos de los partidos más comprometidos son: Gral. Villegas; Ameghino; Alem; Gral. Arenales; Rojas; Salto; Junín; Alberti; 9 de Julio;

Suipacha; Navarro; Mercedes; Bragado; Mar Chiquita, San Vicente; Brandsen; Chascomús; Maipú; Tapalqué; Gral. Alvarado; Tres Arroyos; Daireaux; Gral. Lamadrid; Rivadavia; Pellegrini; Alsina; Puan; Saavedra; Médanos; Patagones[34].

El Arsénico, generalmente, se presenta en su especie inorgánica de dos formas: Arsenito (As(III)) y Arseniato (As(V)). Pueden encontrarse juntos o por separado. El As(III) es más tóxico para los humanos y difícil de remover cuando está en solución acuosa. Por esto mismo, entre los tratamientos de aguas que contienen este metal pesado, se suele realizar una oxidación previa para obtener As (V).

Las condiciones redox y el pH son aquellas que controlan principalmente el estado de oxidación del As y, por lo tanto, su movilidad. Debido al predominio de las condiciones oxidantes en las aguas subterráneas de la llanura Chaco-pampeana, la mayor parte del As se encuentra como As (V) [35].

2.3 La contaminación por arsénico y sus efectos en la salud

El hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), es una enfermedad que se manifiesta por alteraciones dermatológicas que pueden derivar en otras patologías graves como cáncer. Esta es ocasionada por la presencia de Arsénico en agua para consumo humano [35].

El consumo de arsénico en dosis bajas y en tiempo prolongado, produce efectos en la salud de las personas de cualquier edad. Principalmente afecta, a aquellos que viven en la pobreza y con desnutrición. Esto podría convertirse en un problema social, dañando a comunidades enteras.

A continuación, se describen los grupos de riesgo:

Los niños tienen una ingesta de líquidos y alimentos relativamente alta en comparación a su masa corporal. Entonces, la dosis de arsénico será, en promedio, superior a la de los adultos expuestos a concentraciones parecidas.

El arsénico puede inducir cambios en el desarrollo fetal, malas formaciones congénitas y abortos espontáneos. Las mujeres embarazadas y en lactancia ante la exposición a aguas contaminadas con este metal pasado, son especialmente vulnerables debido a los posibles efectos adversos en la reproducción y el desarrollo [7], [34].

Cuando en los individuos la ingesta dietética de un nutriente o grupos de nutrientes no cubren las necesidades del organismo, se está ante una deficiencia nutricional. Esta situación puede disminuir la capacidad para metabolizar el arsénico.

Los riñones y el hígado son los órganos responsables de la detoxificación del arsénico en el organismo. Este elemento produce efectos deletéreos en los mismos. Los individuos con enfermedades preexistentes, en especial renales y hepáticas, podrían ser más susceptibles a los efectos de dicho contaminante [34].

2.4 Métodos para remediación de aguas contaminadas

Es necesario, teniendo en cuenta los efectos adversos de aguas contaminadas con arsénico, aplicar métodos que permitan remover los metales pesados. Entre los convencionales, se pueden mencionar: precipitación química[5], filtración [5], osmosis inversa [5], extracción de solvente [6], coagulación [7], intercambio de iones [7], oxidación o reducción química [7], métodos electroquímicos [8]–[10], fito-remediación [7], [11], [12] y adsorción [4]. Los mismos se muestran en forma esquemática en la Figura 2.

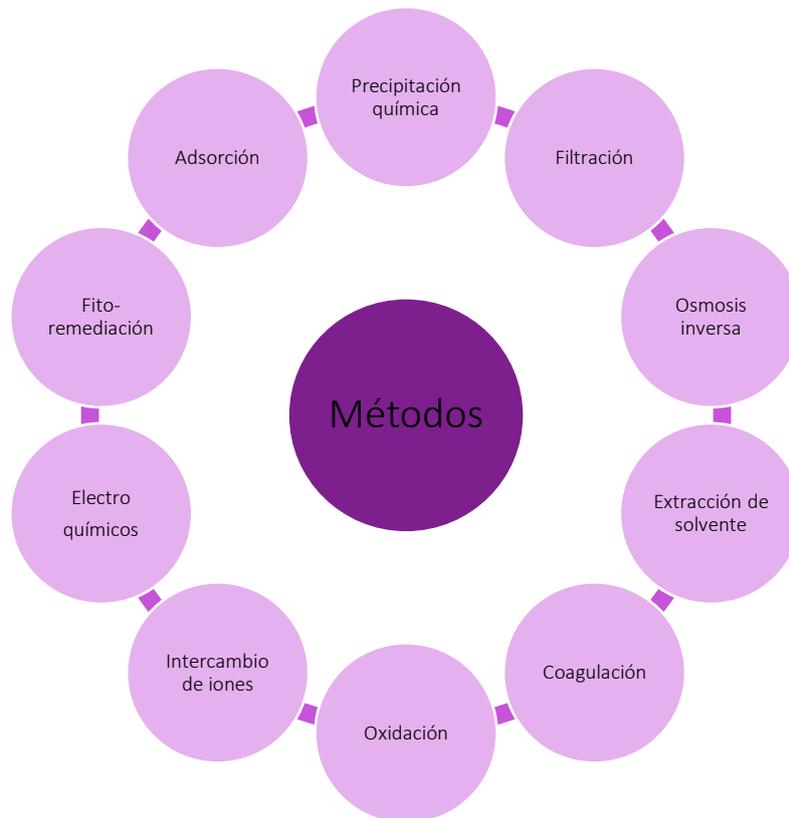


Figura 2. Métodos de remediación de aguas contaminadas con arsénico.

2.4.1 *Precipitación química*

Este método es una técnica convencional, eficaz y de bajo costo, que se utiliza a escala industrial. Consiste en precipitar los metales pesados en las aguas a tratar. Para evitar que el precipitado se disuelva, se altera el pH de la solución agregando químicos a la misma. Las desventajas de este método son: no es aplicable para una baja concentración de iones metálicos; produce una excesiva cantidad de residuos peligrosos, difíciles de tratar y eliminar (precipitados de metales insolubles); se requieren métodos adicionales como el proceso de filtración y sedimentación para lograr que el agua tratada se pueda reutilizar o descargar en los alrededores; y se requiere una gran cantidad de productos químicos para lograr el objetivo [5].

2.4.2 Filtración por membrana

La filtración de membrana es una técnica de separación impulsada por presión que se utiliza en el tratamiento de aguas residuales. Además de la eliminación de metales pesados, esta técnica involucra también desinfección. La filtración por membrana separa las partículas según su tamaño, concentración en solución, pH y presión aplicada. La membrana está formada por un material poroso específico, cerámica o polímero, que desempeña un papel importante en la eliminación de metales del agua contaminada. Los procesos de filtración por membrana están clasificados en cuatro categorías: microfiltración(MF), ultrafiltración(UF), nanofiltración (NF) y ósmosis reversa (RO) [5].

2.4.2.1 Microfiltración

La microfiltración es un proceso previo al tratamiento de aguas contaminadas con arsénico. Consiste en la eliminación de sólidos suspendidos cuyas partículas tienen un tamaño comprendido en el rango de 100-1000 nm. Puede actuar como modo sin salida o como modo de flujo cruzado. Las ventajas más importantes de dicho método son: alta estabilidad, membrana de duración prolongada y la posibilidad de manejar un gran volumen de solución acuosa. El método tiene una eficacia del 97% para eliminar el arsénico en suspensión, en comparación con otras técnicas de filtración. La principal desventaja es la fácil obstrucción de la membrana [5].

2.4.2.2 Ultrafiltración

La ultrafiltración es una técnica de separación en donde se eliminan partículas en un rango de tamaño de entre 10 y 100 nm. Debido a las interacciones hidrofóbicas y electrostáticas, las partículas se separan fácilmente de las soluciones acuosas. Por lo general, esta metodología se utiliza en forma de técnica combinada. Esto se debe a que tiene una membrana de tamaño de poro más grande que los iones metálicos, permitiendo que estos pasen fácilmente a través de ella. La principal ventaja es que requiere poca energía y su desventaja es que se precisan agentes químicos y poliméricos, denominados miceller, para impulsar este proceso [5].

2.4.2.3 Nanofiltración

La nanofiltración es el método más seguro impulsado por presión. Se utiliza en varias industrias biotecnológicas. Es una técnica intermedia entre la ultrafiltración y la ósmosis inversa. Consiste en la separación por exclusión de tamaño y exclusión de cargas. Las membranas utilizadas en el proceso de nanofiltración generalmente están compuestas por polímeros sintéticos que están cargados positiva o negativamente en la superficie. Este aspecto ayuda a disociar los metales pesados ó mejorar el rendimiento de la membrana debido a la intercomunicación electrostática entre membranas e iones metálicos. Las ventajas de la nanofiltración son: baja utilización de energía, efectividad en la remoción de metales pesados, facilidad de operación y requiere una presión más baja que la ósmosis inversa. La desventaja de este proceso es que su eficacia depende de ciertos factores como: pH, presión, temperatura, tendencia y configuración de la membrana y concentración de la alimentación [5].

2.4.2.4 Ósmosis inversa

La ósmosis inversa funciona según el principio de exclusión de tamaño y carga. Usa una membrana semipermeable para la eliminación de especies disueltas y permite que solo el agua pueda pasar a través de la membrana. El tamaño de los poros de la membrana de OI varía de 0,1 a 1,0 nm. Es ampliamente utilizada para el proceso de desalinización. La principal desventaja en este proceso es que requiere energía para operar y además, la capacidad de la membrana depende del material que la constituye, pH, temperatura, presión y características de obstrucción de la misma [5].

2.4.3 Extracción de solvente

El uso de extracción por solvente para el tratamiento del agua ha sido estudiado y utilizado durante décadas. Sin embargo, este método fue discontinuado debido al desecho de una cantidad significativa de residuos de solvente. Recientemente, se ha demostrado que un método de extracción por solvente muy mejorado, denominado extracción direccional por solvente (DSE), que puede extraer aguas de fuentes salinas sin dejar residuos en la misma.

Los disolventes direccionales que se utilizan son ácido decanoico y ácido octanoico, que son ingredientes importantes en muchos productos lácteos [6].

2.4.4 Coagulación/Floculación

La coagulación/floculación seguido de una cloración, es uno de los métodos más utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas. Este proceso consiste en la conversión de As(V) en solución a As (V) en suspensión. Este mecanismo parte de la adsorción y la remediación para luego clarificar y filtrar. Luego, en caso de que hubiese As(III) restante, se convierte en As(V) en la etapa de cloración final. Si bien, este método en principio no es específico para la eliminación de arsénico en aguas, ha dado buenos resultados, ya que se ha llegado a reducir el contenido a niveles de $\mu\text{g} / \text{L}$. Las principales ventajas de este método es el costo relativamente bajo, su alta eficiencia en un amplio rango de pH, la posibilidad de utilizarlo en grandes volúmenes de agua y su fácil aplicación. Las desventajas son la eliminación parcial de As (III), el uso de dosis considerables de productos químicos y la formación de aguas residuales tóxicas [7].

2.4.5 Intercambio iónico

Este método se basa en la utilización de resinas de base fuerte y en el intercambio de aniones Cl^- por las especies de As presentes en el agua. Las especies no cargadas de As (III) que no pueden eliminarse limitan este procedimiento, por ello es necesario un paso de pre-oxidación para tratar la solución de arsenito. Las ventajas de este método son su relativa insensibilidad con el pH y la posibilidad de alcanzar una concentración de arsénico igual o inferior $2 \text{ mg} / \text{L}$. La mayor desventaja es la influencia de iones competidores que pueden limitar el intercambio iónico [7].

2.4.6 Oxidación

El Arsénico(III) en solución, puede encontrarse tanto en aguas subterráneas como en aguas residuales. Antes de la aplicación de los procesos de coagulación, adsorción o filtración, es necesario convertir el As(III) en As(V) para lograr un tratamiento efectivo. Siendo la oxidación del aire un proceso muy lento, en este tipo de método se suelen usar oxidantes químicos convencionales como cloro u ozono, peróxido de hidrógeno a veces combinado con hierro, permanganato y ferrato. La principal desventaja de este método es la utilización de productos químicos [7].

2.4.7 Métodos electroquímicos

Los más utilizados para la remoción de metales son la electrocoagulación, electrodiálisis, electrodeposición, electroflotación y electrooxidación. Todos estos métodos han sido usados para tratar efluentes de diversas industrias como curtiduría, galvanoplastia y procesamiento textil.

2.4.7.1 Electrocoagulación

El proceso implica un fenómeno electroquímico que elimina simultáneamente metales pesados, sólidos suspendidos, sólidos emulsionados y otros contaminantes del agua. En lugar de productos químicos, se utilizan electrodos de diversos metales. Es una técnica simple y eficiente en la que no se agrega coagulante, reduciendo así la cantidad de lodo. Para la remoción de arsénico se utilizan electrodos de hierro, aluminio, titanio, cobre y zinc. La electrocoagulación se puede describir en tres partes: (i) oxidación electrolítica del ánodo de sacrificio y la consecuente formación de coagulantes, (ii) desestabilización de los contaminantes, suspensión de partículas y rotura de la emulsión, (iii) agregado de las partículas desestabilizadas para formar flóculos [8].

2.4.7.2 Electrodiálisis

Es un proceso de separación electroquímica, bajo la influencia de un campo eléctrico, en el que los iones se eliminan mediante el uso de iones selectivos o membranas

semipermeables. Para esta técnica se requieren cinco componentes: la alimentación del tipo corriente continua (para mejorar la migración de iones), electrodos (donde ocurre la oxidación / reducción), membranas para proporcionar transporte de contraiones y bloqueo de co-iones, solvente (usado como medio continuo para el transporte de iones) y el electrolito (portador de corriente entre cátodo y ánodo) [8].

2.4.7.3 Electrodeposición

Es un método capaz de eliminar y recuperar metales pesados provenientes de aguas residuales. Durante la electrodeposición, los contaminantes orgánicos en las aguas a tratar se degradan en el ánodo mientras que los metales pesados se reducen y se depositan en el cátodo al mismo tiempo.

Esta operación necesita de alta densidad de corriente, provocando una disminución de la eficiencia de la corriente y de la tasa de recuperación [36].

2.4.7.4 Electroflotación

Una de las técnicas de flotación alternativas pero efectivas, principalmente en menor escala, es la electroflotación. Las ventajas de esta técnica son la utilización de rejillas de electrodos que se pueden arreglar para proporcionar una buena cobertura de toda la superficie del tanque de flotación y de esta manera lograr una mezcla uniforme entre las aguas residuales y las burbujas de gas. La formación de una gran cantidad de burbujas muy pequeñas con una mínima turbulencia, permite que la clarificación se pueda llevar a cabo con efluentes que anteriormente no se hubieran considerado adecuados para el tratamiento por flotación. Las condiciones de este proceso como la producción de gas, tiempo de residencia y otras, se pueden comprobar rápidamente y son fáciles de controlar. El equipo es confiable y seguro en operación ya que sólo se utiliza voltaje bajo (en el rango de 5–20 V). Finalmente, la electroflotación puede ser utilizada en casos en los que el aire pueda ser difícil de disolver en un efluente en particular [9].

2.4.7.5 Electrooxidación

Esta técnica combina dos procesos de oxidación importantes: electrooxidación directa en la superficie del ánodo y electrooxidación indirecta mediada por oxidantes formados electroquímicamente, como radicales hidroxilos, cloro y persulfatos. A partir de esta

combinación, se espera que la técnica produzca un buen rendimiento. Las principales ventajas de la electrooxidación son su fiabilidad y la posibilidad de eliminar el arsénico, casi por completo, del agua [10].

Estos métodos electroquímicos, anteriormente mencionados, son adecuados para varios tipos de contaminantes sin liberar productos secundarios. Sin embargo, necesita instalaciones de alto mantenimiento y energía eléctrica para su operación. También, son limitados en ciertas aplicaciones debido a la corta vida útil del material que constituye al electrodo, bajas tasas de transferencia de masa y aumento de temperatura durante el proceso.

2.4.8 Fito – remediación

Es un método ecológico y de bajo costo para la eliminación de arsénico en aguas contaminadas que se puede aplicar in situ o ex situ. Consiste en el uso de plantas vivas capaces de eliminar arsénico o reducir su toxicidad a través de bioacumulación. Esta técnica implica varios pasos, (i) la selección de las plantas prometedoras capaces de eliminar el contaminante del agua y retenerlo en sus raíces. (ii) El trasplante de las mismas en un humedal construido, donde el As del agua contaminada será tratado. Estas plantas principalmente absorben y concentran el As en sus raíces, pero también pueden trasladarse pequeñas cantidades a sus brotes. En los últimos años, se han descubierto plantas que pueden hiper acumular As como *Pteris Vittata* y otros helechos [12]. Este método tiene numerosas desventajas: es un proceso lento en árboles y arbustos; sólo es aplicable a sitios con contaminación superficial y de baja concentración, de ser lo contrario , impediría el crecimiento de las plantas; no todas las especies vegetales son tolerantes o acumuladoras ; se requieren áreas relativamente grandes y en los sistemas acuáticos se pueden favorecer la diseminación de plagas como los mosquitos [4], [11], [12].

2.4.9 Adsorción

Este método, conocido desde hace más de un siglo, se ha mantenido hasta el día de hoy como la técnica más eficaz para depurar agua. En dicho proceso, los adsorbentes se

pueden reutilizar, una vez que se haya realizado el proceso de desorción. Hay varios métodos disponibles para la regeneración de adsorbente como pueden ser la térmica, la electroquímica y el método de cambio de presión. Las ventajas de este método son: simplicidad de funcionamiento, rentabilidad, mínima capacidad de producción, regeneración del adsorbente y no produce contaminantes tóxicos. Por esto último, la adsorción se ha convertido en una de las técnicas líderes en el tratamiento de aguas residuales y aceptable para el medio ambiente [4], [5].

Se han desarrollado varios tipos de adsorbentes para remediación de metales pesados en aguas residuales. Los principales aspectos requeridos para la selección de los mismos es que sean rentables y apropiados para la tecnología, tengan alta área de superficie, distribución homogénea del tamaño de los poros, grupos funcionales y una polaridad que determine la eficiencia del proceso de adsorción [4], [5].

Entre los materiales adsorbentes alternativos, se pueden mencionar las arcillas. Debido a su abundante disponibilidad y su capacidad para absorber contaminantes orgánicos e inorgánicos de aguas residuales, éstas han despertado una creciente atención. La bentonita es una de ellas y es ampliamente utilizada en aplicaciones industriales y comerciales debido a características como : capacidad de hinchamiento, gran superficie para adsorción e intercambio iónico [37].

Dentro de este método se puede mencionar la biosorción. Consiste en lo mismo, pero se utilizan materiales bioadsorbentes de bajo costo, como el quitosano.

La mayor parte de las investigaciones que involucran biosorbentes para la eliminación de iones metálicos está basado en estudios del tipo batch (cinéticos). La capacidad de sorción del biosorbente, en este tipo de experimentos, es útil para proporcionar información fundamental sobre la eficacia de sistemas biosorbentes de metales. Sin embargo, los resultados obtenidos pueden no ser aplicables en la mayoría de los sistemas de tratamiento (como las operaciones continuas) debido a que el tiempo de contacto no es suficiente para lograr el equilibrio. En la operación práctica de procesos de biosorción a gran escala se prefieren para el tratamiento de aguas residuales los experimentos de columna (continuos). En estos casos se hace mejor uso de la diferencia de concentración, conocida por ser una fuerza impulsora para la biosorción de metales pesados, permitiendo una utilización más eficiente de la capacidad del biosorbente y resultando de mejor calidad el efluente [38].

2.5 Quitosano como matriz para descontaminación de aguas

La quitina es un biopolímero de cadena larga que se obtiene del exoesqueleto de langostinos y cangrejos. Se caracteriza por una baja porosidad, posibilitando restricciones cinéticas, reduciendo así la capacidad de sorción y limitando su aplicación como absorbente en el tratamiento de agua contaminada con arsénico [39]. Su derivado más importante es el quitosano. Este se obtiene a través de la desacetilación en medio alcalino a temperaturas por encima de 60 °C y además, presenta diferentes propiedades con respecto a la quitina [31].

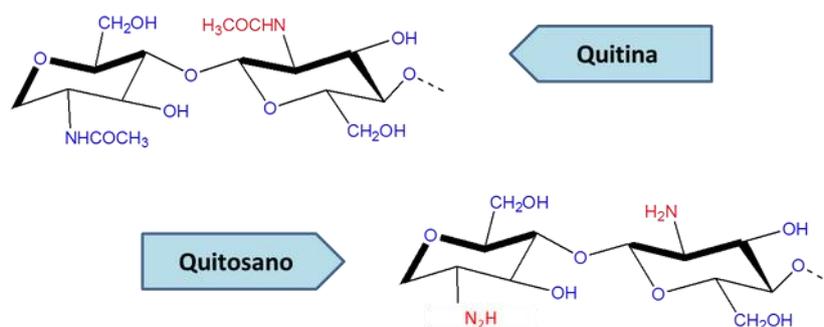


Figura 3. Estructura química de la Quitina y el Quitosano [40].

El quitosano es biocompatible, biodegradable, no es tóxico para los humanos y muestra actividad antimicrobiótica y antioxidante. Sus propiedades fisicoquímicas son únicas: estabilidad química, alta reactividad, grupos de enlace metálicos (NH₂, OH), excelente comportamiento de quelación y alta selectividad ante contaminantes. El quitosano es caracterizado como el mejor adsorbente de iones de metales pesados [41]. Los grupos NH₂ son los principales grupos reactivos para la adsorción de iones metálicos. También contribuyen a la misma los grupos OH. Los mecanismos como la atracción electrostática y la quelación están involucrados en la adsorción de iones metálicos sobre estos grupos funcionales en donde el pH es un factor importante. El doblete de electrones libres del nitrógeno puede unirse a cationes metálicos a pH cercanos a la neutralidad (o acidez débil). Simultáneamente, la protonación de grupos amino en soluciones ácidas otorga

al polímero un comportamiento catiónico y por lo tanto, el potencial para atraer aniones metálicos [42].

2.6 Quitosano en la remediación de aguas con Arsénico

Recientemente, el quitosano se ha convertido en el centro de atención debido a que puede ser producido desde fuentes renovables como residuos de la comida marina. Además, se caracteriza por ser un biopolímero (compatible con los seres humanos) y biodegradable. Tiene la capacidad de formar hidrogeles, una área superficial pequeña, propiedades mecánicas bajas y una pobre disolución en altas concentraciones de ácidos [41]. Como se mencionó anteriormente, sus cadenas poliméricas poseen abundantes grupos NH_2 y OH que actúan como sitios de enlace, interactuando con distintos tipos de moléculas, por lo que ha sido estudiado en los últimos años, como un potencial material para la remediación de aguas. Varios estudios utilizaron quitosano como purificador de aguas, entre los que podemos mencionar:

Lobo y colaboradores [43], sintetizaron microesferas de Quitosano con hierro mediante gelificación ionotrópica de quitosano y nitrato férrico para la eliminación de As(V) del agua. Se estudiaron los efectos de la concentración de hierro, en un rango de pH (4-9) y una dosis de sorbente mayor que 1 g / L, la posibilidad de reutilización y la presencia de aniones interferentes. Los compuestos sintetizados fueron efectivos para la adsorción del As(V) en un amplio rango de pH, obteniendo remociones superiores al 88,9%. Una mayor proporción de hierro en la matriz favoreció la remoción de As(V) en un rango de pH de 6 a 9. Se obtuvo un buen desempeño de la capacidad de adsorción en cuatro ciclos sucesivos de adsorción-reutilización y en presencia de aniones interferentes, lo que indica la alta capacidad de adsorción de los compuestos sintetizados.

En una investigación llevada a cabo por Boddu y asociados [39], se analizaron las características de adsorción de As(III) y As(V) en los biosorbentes compuestos de alúmina revestidos de quitosano en condiciones dinámicas y de equilibrio. Además, se investigó el efecto del pH sobre el grado de adsorción descubriendo que el hidróxido (0,1M) es eficaz para regenerar la columna cargada de Arsénico.

La concentración de arsénico que se utilizó en este estudio para examinar la eficacia del biosorbente fue alrededor de 100 ppm, y se observó que la concentración en las muestras de efluentes fue casi nula, hasta aproximadamente 40 y 120 lechos de volúmenes, en el caso de As (III) y As (V) respectivamente. Si bien es necesario realizar a futuro, más experimentos de adsorción en ciclos con concentraciones más bajas, los resultados obtenidos indicaron que el biosorbente de alúmina recubierto de quitosano tiene un potencial uso para eliminar el arsénico del agua hacia niveles aceptables por la agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (USEPA).

En un estudio llevado a cabo por Gupta y colaboradores [44], se utilizó hierro recubierto con quitosano para la eliminación de As(III) y As(V) para luego ser evaluado en condiciones dinámicas y de equilibrio a pH 7. Los datos de equilibrio se ajustaron al modelo de adsorción de Langmuir y se evaluaron los diversos parámetros obtenidos.

La capacidad de adsorción de la monocapa del modelo Langmuir para los compuestos de quitosano-hierro en forma de escamas (22,47 mg / g para As (V) y 16,15 mg / g para As (III)) se encontraron considerablemente más altos que los obtenidos para los mismos compuestos en forma de gránulos (2,24 mg / g para As (V) y 2,32 mg / g para As (III)). Los aniones comunes, incluidos sulfato, fosfato y silicato en los niveles presentes en las aguas subterráneas no causó graves interferencias en el comportamiento de adsorción. Los estudios realizados de sorción-desorción por reactor de columna para dos ciclos de agua subterránea enriquecida con arsénico demostraron la posible reutilización del adsorbente. Por lo tanto, los absorbentes preparados se pudieron aplicar con éxito para la eliminación del arsénico total de las muestras de agua subterránea real contaminada con dicho metal pesado.

En este estudio realizado por Choi y asociados [45] se sintetizó y caracterizó el nanocompuesto Quitosano-óxido de grafeno-óxido de gadolinio (CGO-Gd) para la eliminación por adsorción de As (V) .Los resultados de estas caracterizaciones identificaron la formación de CGO-Gd a partir de Gd_2O_3 con un tamaño promedio de 50 nm, una superficie específica de $61,28 \text{ m}^2 / \text{g}$ y amplios grupos funcionales en la superficie. Además, los resultados de TEM y SEM confirmaron la textura de la superficie de nanobastones de CGO-Gd. Los estudios de adsorción del tipo batch concluyeron que la eliminación de As (V) varió con el pH, la dosis de adsorbente y la concentración inicial

de metales. Las mayores eficiencias de adsorción se obtuvieron en el rango de pH 3,0 a 7,0. Sin embargo, en condiciones alcalinas, se obtuvo un nivel más bajo, pero conservando una importante capacidad de adsorción.

El test de reutilización confirmó que el CGO-Gd podría reutilizarse hasta cinco veces en el exterior sin perder su eficacia original (> 99%). El rendimiento del adsorbente CGO-Gd para el tratamiento de agua real se evaluó más a fondo, y los resultados sugirieron que el As (V) se redujo en muestras de agua a los estándares regulatorios requeridos para el agua potable (10 µg / L) estipulado por la agencia de protección del medio ambiente. Además, la adición de Gd₂O₃ no solo mejoró la capacidad de adsorción, sino que también aceleró la recuperación del adsorbente ya sea a partir de filtración / asentamiento simple o separación magnética. Los resultados generales indicaron la aplicabilidad potencial de adsorbentes CGO-Gd para problemas reales asociados con el arsénico.

2.7 Arcillas para la remediación de aguas

En nuestro país encontramos arcillas en diversos yacimientos de las provincias de Buenos Aires, Córdoba, Chubut, Entre Ríos, Jujuy, La Rioja, Mendoza, Misiones, Neuquén, Río Negro, Salta, San Juan, San Luis, Santiago del Estero y Tucumán. Uno de los depósitos más importantes de bentonita (arcillas con una importante composición de filosilicatos del tipo esmectita) se ubican en el ámbito de la cuenca sedimentaria Neuquina (que abarca parte de las provincias de Neuquén, Río Negro y La Pampa) [46]. La importancia de los yacimientos de bentonita de la cuenca Neuquina radica en que están formados casi exclusivamente por montmorillonitas, acompañadas de bajas impurezas (feldespatos, cuarzo, yeso, etc) y un alto contenido de hierro [47], [48]. Por otro lado, en la Patagonia argentina (provincias de Río Negro, Chubut y Santa Cruz) existen numerosos yacimientos de caolinita (otro mineral de arcilla del tipo de los filosilicatos) [49].

Las arcillas como montmorillonita, kaolin, atapulgita y mica han sido utilizadas para fabricar compuestos superabsorbentes. Las incorporaciones de estos polvos minerales no solo reducen los costos, sino que además pueden mejorar la capacidad de hinchamiento, fuerza de gel, estabilidad térmica y mecánica.

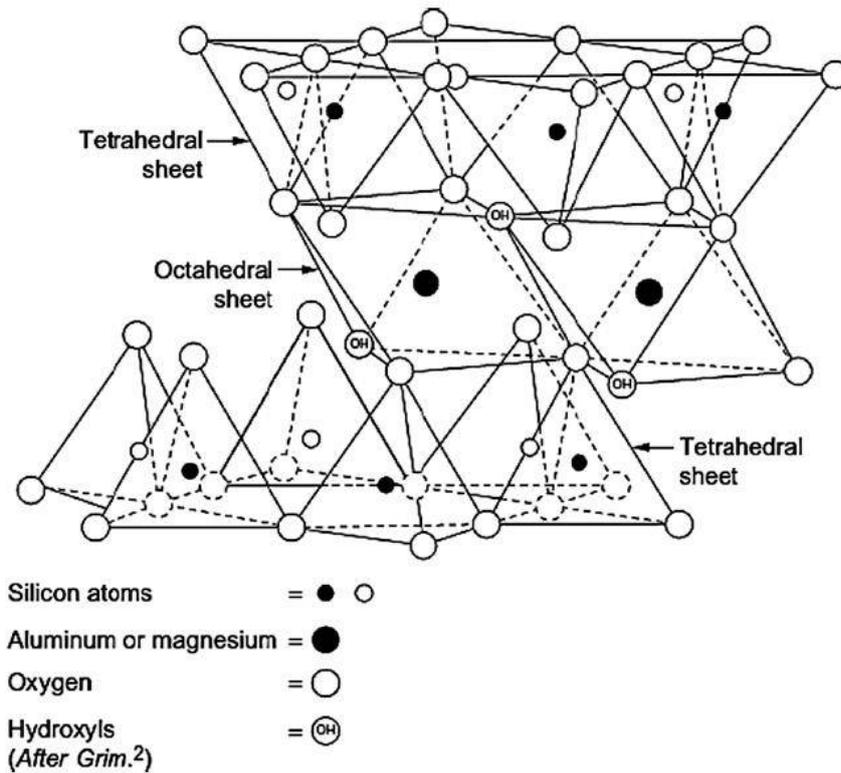


Figura 4. Estructura de la montmorillonita [37].

2.7.1 Estructura bentonita

La bentonita es un tipo de arcilla compuesta principalmente de montmorillonita que es un aluminosilicato tipo 2:1. La fuerza de unión entre estratos son del tipo Van del Waals y no se puede formar puente de hidrogeno porque los OH- solo se encuentran en las capas octaédricas. Tiene una estructura cristalina con una capa octaédrica de hidróxido de aluminio entre dos capas de sílice. La sustitución isomórfica de Al^{3+} por Si^{4+} en la capa tetraédrica y la sustitución de Mg^{2+} por Al^{3+} en la capa octaédrica da como resultado una superficie de carga negativa en la bentonita. Esta carga desbalanceada es compensada por cationes intercambiables como Na^+ y Ca^{2+} en la superficie [50].

2.7.2 Capacidad de intercambio de iones

La cantidad de estos cationes, también llamados cationes absorbidos o cationes compensatorios de carga, se puede medir analíticamente a partir del parámetro CEC (capacidad de cambio de iones) en miliequivalentes por 100 g de muestra seca de arcilla y que, además, no es una medida de la naturaleza de los cationes intercambiables sino, únicamente determina su cantidad. El valor de CEC de la montmorillonita varía entre 80-200 meq/100 g [51], [52]. Cuanto más polarizantes sean los iones (más pequeños y con mayor carga) con mayor facilidad se absorben, pero más difícilmente son intercambiados [52].

2.7.3 Montmorillonita en presencia de agua

Cuando la arcilla entra en contacto con el agua penetra entre los estratos, aumentando el espaciado c , lo cual disminuye las fuerzas de atracción, separa las láminas y los cationes compensatorios de carga pueden ser fácilmente intercambiados por otros cationes de la solución. Si esto ocurre, los cationes se denominan de “fácil intercambio”. Los cationes absorbidos son solvatados por agua y la gran energía de hidratación involucrada es capaz de superar las fuerzas de atracción entre estratos, dando lugar al hinchamiento. Por lo que el grado de hinchamiento depende del balance entre las fuerzas de atracción electrostáticas catión-lámina y las fuerzas de hidratación del catión [52].

2.7.4 Bentonita en remediación de Aguas con Arsénico

Las propiedades de la bentonita, sola o modificada, han sido tratadas en diversos estudios. Por ejemplo, el de Almasri [53], quien preparó una montmorillonita modificada con Hidroxido de Hierro (III) ambientalmente benigna (HyFe-MMT) a través de un procedimiento de intercalación fácil. Se caracterizaron tanto las nanoarcillas modificadas como las no modificadas y se probó su efectividad para la remoción de As (III) en una solución acuosa sintética del mismo. Los experimentos de cinética revelaron que el material eliminó más del 55% de As (III) dentro de los primeros 30 segundos de la

reacción, lo que indicó un extraordinario proceso de eliminación por adsorción. Se observó que el mecanismo de cinética de adsorción se correlaciona mejor con el modelo de pseudo-segundo orden. La capacidad de adsorción del material no se vio afectada dentro del rango de pH de 4 a 9. Los datos experimentales de equilibrio se analizaron empleando los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin y los datos revelaron un buen ajuste con el segundo de ellos. Se indicó a partir del parámetro de isoterma de Freundlich ($1/n$) que se puede esperar una adsorción significativa de As (III) inclusive a concentraciones más altas.

En general, el material HyFe-MMT resultó ser un adsorbente prometedor para la eliminación de As (III) en el agua contaminada con éste tanto sea agua subterránea, potable o residual.

Buzetzky y colaboradores [54], prepararon cuatro bentonitas modificadas (La(III), Ce(III), Y(III) y Fe(III)) para la sorción del ion arsenito en una solución acuosa. Las bentonitas La, Ce e Y pueden absorber iones de arsenito (III), sin embargo, la bentonita de hierro (III) no.

La relación entre la concentración de arsenito absorbido y disuelto puede describirse mediante la isoterma de Langmuir. Los experimentos a diferentes temperaturas sugirieron un proceso de precipitación superficial exotérmica. Después de la sorción de iones de arsenito en bentonitas intercambiadas con REE (tierras raras), el espaciado basal d_{001} de la montmorillonita se redujo mostrando la sorción de iones de arsenito en el espacio entre capas. Después de la desorción de dichos iones, mediante un simple lavado, se observó nuevamente un aumento en d_{001} . Los experimentos de desorción mostraron que la parte significativa de los iones de arsenito absorbidos se puede lixiviar de las bentonitas de tierras raras, por lo que es posible la regeneración del adsorbente.

En la experiencia realizada por Lenoble [55] se pilarizó una montmorillonita, en donde se intercaló un polication entre las capas de arcilla, con el fin de obtener un material microporoso con espacios interlaminares y poros aumentados. Esto permitió una mayor estabilidad térmica e hizo que el material sea un potencial catalizador y adsorbente. Se utilizaron policationes de Titanio (IV), hierro (III) y aluminio (III) para la intercalación. Se realizó la adsorción de arsenito y arsenato, obteniendo los mejores resultados para

arsenato con los compuestos con hierro y Titanio. En cambio, para el arsenito la capacidad máxima de adsorción se dio con hidróxido de hierro amorfo. Los autores atribuyen estos resultados a las cargas superficiales de los sólidos y de las especies de Arsénico.

La arcilla con pilares de hierro mostró una capacidad de desorción superior o igual al 95% para el arseniato y alrededor del 80% para el arsenito. La arcilla con pilares de titanio mostró una capacidad de desorción de alrededor del 40% para As (V) y alrededor del 30% para As (III). Por lo tanto, la arcilla con columnas de Fe resulta ser una buena matriz para la eliminación del arsénico en tratamientos de aguas.

2.8 Arcillas como nanorefuerzo

El desarrollo y la caracterización de polímeros compuestos a nanoescala poseen ventajas respecto a los compuestos poliméricos tradicionales. La adición mínima de nanoarcillas mejora la performance de las propiedades de los nanocompuestos ya que aumenta el área de contacto entre la arcilla y el polímero [50].

Las características más importantes en la aplicación de arcillas minerales en nanocompuestos poliméricos son: vasta intercalación química, alta resistencia y rigidez, alta relación de aspecto, abundancia en la naturaleza y bajo costo. En primer lugar, su estructura en capas y alta capacidad de intercalación, les permite ser modificada químicamente y ser compatible con polímeros. Esto las hace ser particularmente atractivas en el desarrollo de nanocompuestos basados en arcilla-polímero. Además, su relativa baja carga de capa ($x=0,2-0,6$) indica que posee una fuerza débil entre capas adyacentes, permitiendo que haya intercambios de iones en las capas intermedias. Monómeros y polímeros pueden entrar entre estas últimas durante el proceso de preparación de nanocompuestos poliméricos [50].

Con la adición de pequeñas cantidades de nanorefuerzos intercalados en diferentes matrices poliméricas, estos compuestos exhiben un incremento en propiedades físicas y químicas como estabilidad térmica, propiedades mecánicas y de barrera, anti-corrosión y retardante de flama [50].

2.9 Nanocompuestos poliméricos en la remediación de aguas con arsénico

Los nanocompuestos cumplen un rol fundamental en distintos sectores de alto impacto socio-económico. El agregado de arcillas a los polímeros permite diseñar nuevos sistemas filtrantes con propiedades funcionales novedosas, más resistentes, de fácil utilización y con posibilidades de ser transferidos a la sociedad o el medio productivo.

Dichos nanocompuestos pueden clasificarse según su matriz:

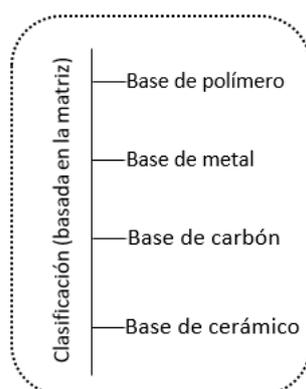


Figura 5. Clasificación de nanocompuestos basados en su matriz.

2.9.1 Síntesis de nanocompuestos

Existen diferentes métodos de obtención de nanocompuestos, los cuales pueden observarse en la Figura 6:

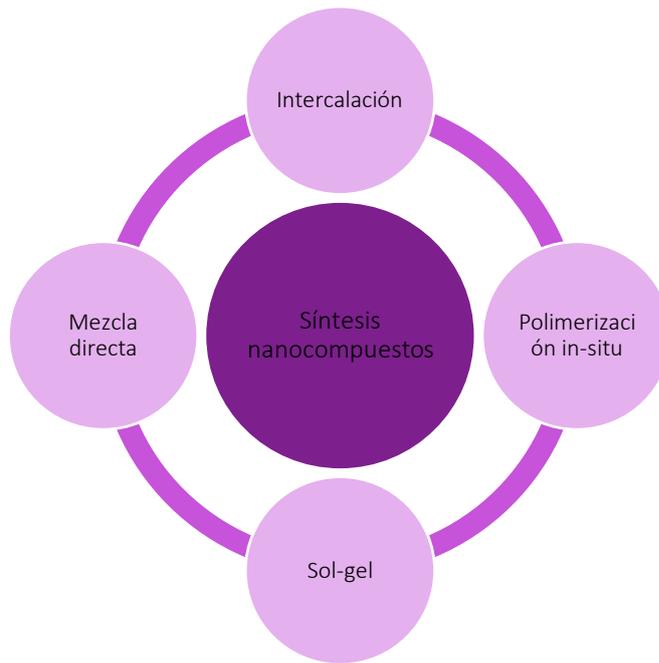


Figura 6. Métodos de síntesis de nanocompuestos.

2.9.1.1 Intercalación

Este método se basa en reducir el tamaño de los rellenos hasta nanodimensiones. La intercalación de un compuesto orgánico en el espacio entre capas de los silicatos da como resultado la exfoliación de los silicatos estratificados, esto generalmente puede ser realizado mediante la utilización de una técnica química o mecánica.

La técnica química es la polimerización in situ de los monómeros dentro de las capas de silicato. En cambio, la técnica mecánica es una intercalación directa de polímero con silicatos estratificados en un disolvente adecuado o en ausencia de un disolvente, pero bajo una alta condición de cizallamiento. Como los silicatos son de naturaleza hidrofílica, el silicato estratificado debe ser modificado con surfactantes orgánicos que posean funcionalidad catiónica cuaternaria, como aminoácidos, alquilamonio, imidazolio y sales de fosfonio para obtener suficiente hidrofobicidad y lograr miscibilidad con los compuestos orgánicos [56].

2.9.1.2 *Polimerización in situ*

En este método, los precursores de nanopartículas y/o monómeros se mezclan y dicha mezcla se polimeriza mediante un disparador físico-químico o un iniciador químico. El polímero, la matriz y el relleno deben ser compatibles entre sí para la síntesis del nanocompuesto polimérico. La compatibilidad se puede mejorar modificando variables como temperatura e intensidad de mezcla o también se pueden utilizar rellenos modificados químicamente [56].

2.9.1.3 *Sol-gel*

Este es un método que combina la formación in situ de nanorrellenos y polimerización in situ. Comienza con un precursor molecular a temperatura ambiente y luego forma una estructura de óxido metálico por hidrólisis y condensación. Esto incluye dos procesos: uno es la hidrólisis de los alcóxidos metálicos y el otro es la policondensación de los intermedios hidrolizados. Los óxidos metálicos inorgánicos se pueden preparar a partir de alcóxidos, haluros, ésteres, etc. El proceso sol-gel que utiliza alcóxidos metálicos es una forma eficaz de producir híbridos inorgánicos-orgánicos [56].

2.9.1.4 *Mezcla directa de polímeros y nanorrellenos*

Por último, este método está basado en el desglose de los rellenos agregados durante el proceso de mezcla. Es adecuado para la fabricación de compuestos a base de polímeros que contienen nanorellenos o rellenos de tamaño submicrónicos, cuyas dimensiones son una o dos órdenes de magnitud mayor que el de los dominios de carga dispersos en los materiales híbridos moleculares.

Hay dos formas generales de mezclar el polímero y las cargas:

2.9.1.4.1 *Mezcla en fusión*

En este método, el polímero se mezcla con el nanorrelleno, en ausencia de disolvente, por encima del punto de reblandecimiento del polímero. Para el desglose de agregados

rellenos a nanoescala, el esfuerzo cortante (fuerza hidrodinámica) inducido en el polímero, se emplea la fusión.

2.9.1.4.2 Mezcla de la solución

En este método, el polímero y las cargas se mezclan en una solución [56].

2.9.2 Nanocompuestos bentonita-quitosano

La modificación física del quitosano permite la expansión de la cadena polimérica de éste, lo que disminuye su cristalinidad y provoca la accesibilidad a sus sitios de unión. Proporcionar un material adecuado y económico para ser utilizado como soporte de inmovilización para el quitosano ayudaría a reducir la cantidad necesaria de éste en el proceso de tratamiento de aguas contaminadas [57], [58]. Entre los adsorbentes, el quitosano que se inmoviliza en arcilla es uno de los materiales más baratos y tiene una alta eficiencia en la eliminación de metales pesados [57], [59], [60]. Por otro lado, la modificación química como la sulfonación, el injerto, la mezcla, la carboxilación y el entrecruzamiento se utilizan para aumentar la resistencia mecánica, la estabilidad química, la hidrofiliidad, evitar la disolución en medio ácido diluido y mejorar su selectividad en la adsorción de metales. Entre los métodos químicos, el entrecruzamiento ha recibido mucha atención por su procedimiento simple y su capacidad para formar una estructura macromolecular en una variedad de aplicaciones [61]. Un agente de entrecruzamiento puede estabilizar el quitosano en una solución ácida de modo que éste se vuelva insoluble. En numerosos estudios se ha analizado la performance de los compuestos de matriz polimérica con arcilla como refuerzo, entre ellos se pueden mencionar:

Giannakas y asociados [62], en donde se han analizado que los compuestos de bentonita/quitosano exhiben características como: biocompatibilidad, complejidad, excelente capacidad de adsorción de los grupos funcionales de quitosano, bajo costo, bajo tamaño cristalino, alta porosidad, gran área superficial, alta capacidad de intercambio catiónico y capacidad de adsorción de las bentonitas que las hace alternativas prometedoras a los adsorbentes convencionales.

Han demostrado excelentes habilidades en la eliminación de tintes, compuestos fenólicos, metales e iones, pesticidas y fertilizantes de aguas residuales. Además, se ha evidenciado que presenta una mayor tasa de adsorción en comparación con el carbón activado, que es el adsorbente más utilizado para la eliminación de diversos contaminantes de aguas residuales.

En los experimentos de desorción, los nanocompuestos mostraron una buena capacidad de regeneración, por lo que estos adsorbentes se pueden reutilizar sin pérdida significativa en la eficiencia de adsorción. Por lo tanto, los resultados evidencian que el compuesto quitosano-bentonita obtuvo un buen rendimiento en la recuperación de iones, tintes y metales de la superficie adsorbente.

En la investigación llevada a cabo por Raj Mukhopadhyay y colaboradores [63], los adsorbentes basados en nanocompuestos arcilla-polímero que fueron discutidos, como por ejemplo las arcillas: montmorillonita, bentonita, kaolita y paligorskita, tienen un enorme potencial para el tratamiento de aguas residuales en la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos y microbios dañinos cuando se usan como coagulantes, agentes catalíticos, membranas o filtros. Los estudios confirmaron que la inclusión de dosis adecuadas de arcilla con diversos polímeros inorgánicos y biopolímeros en el rango nanométrico para la preparación de nanocompuestos, mejoró la eficiencia de éstos para la eliminación de contaminantes en sistemas acuosos. Si bien, según estas investigaciones demostraron un rendimiento exitoso a escala laboratorio, es necesario continuar evaluando la viabilidad en aguas residuales reales o sitios contaminados.

El-Sherif y colaboradores [50], llevaron a cabo la intercalación de bentonita utilizando quitosano con el fin de dispersar las partículas intercaladas de arcilla en la matriz de polímero y obtener compuestos superabsorbentes. La caracterización por FT-IR mostró un notable cambio en la banda característica del grupo de piranosa del quitosano después de la intercalación. La formación del compuesto polimérico pudo atribuirse a la interacción de intercalación y dispersión polímero / arcilla a la formación de enlaces de hidrógeno inducida por la presencia de grupos piranosa del quitosano. Además, la caracterización por XRD mostró que la intercalación por quitosano aumenta el espaciado basal de la bentonita y el método de intercalación afecta el valor del

espaciado basal. También el comportamiento cristalino de la arcilla fue suprimido ya que se había exfoliado en la matriz de polímero para formar una estructura nanocompuesta.

Por lo tanto, esta nanoarcilla biomodificada así como sus posibles nanocompuestos poliméricos se pueden utilizar en una variedad de aplicaciones. Además, dado que el componente principal es el agua, estos hidrogeles nanocompuestos superabsorbentes pueden ser considerados como materiales respetuosos con el medio ambiente en la gestión de recursos y desperdicios, y puede abrir nuevas puertas en diversas áreas de investigación avanzada y tecnología.

Jurng-Jae Yee [64] investigó el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas mediante adsorción de As (V) con una concentración inicial de 50,99 $\mu\text{g} / \text{L}$ utilizando bentonita recubierta de quitosano (CCB). Examinó el efecto de la masa adsorbente (0,001 a 2,0 g), la temperatura (298 a 328 K) y el tiempo de contacto (1 a 180 min) sobre la eficacia de eliminación. Los datos de adsorción fueron evaluados utilizando modelos de isothermas como Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich. El estudio de isothermas mostró que el modelo de Langmuir se correlacionó mejor con los datos experimentales. Los estudios de cinética revelaron que la ecuación de pseudo-segundo orden describe adecuadamente los datos experimentales donde se alcanzó el equilibrio después de 60 minutos. El análisis FTIR reveló que los grupos hidroxilo y amino están involucrados en la adsorción de As (V) del agua subterránea. Los resultados de esta investigación sirvieron como herramienta para determinar si el CCB es un material ambientalmente seguro y rentable que podría utilizarse como material para la eliminación de arsénico en aguas.

La utilización de nanocompuestos bentonita-quitosano es novedosa. La misma no ha sido estudiada a fondo y los resultados obtenidos pobremente discutidos. Es por ello que en el presente trabajo se indagará más sobre la performance de este nuevo material conjuntamente con su desempeño en distintos sistemas de adsorción (cinéticos y continuos).



CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3.1 Reactivos utilizados

Se utilizaron bentonita de referencia Re 53-1-A, proveniente de Minarmco S. A., Neuquén; quitosano de peso molecular medio proporcionado por Glentham (300-1000 Cps), ácido acético glacial (HAc), hidróxido de sodio (NaOH) y óxido de arsénico (As_2O_3) sólido todos marca Biopack, Argentina. Para llevar a cabo el método azul de molibdeno, detallado más adelante, se utilizaron diferentes reactivos como ácido clorhídrico, hidróxido de amonio, ambos de laboratorio Cicarelli y ácido clorhídrico 1N de Biopack. Soluciones de bromato de potasio, molibdato de amonio y sulfato de hidracina todos pertenecientes al laboratorio Anedra y la naranja de metilo a Mallinckrodt.

3.2 Preparación de los materiales

3.2.1 Preparación bentonita

En primer lugar, fue necesario lavar la bentonita con agua destilada para poder eliminar impurezas y residuos propios de la arcilla. Se colocaron aproximadamente 4 gramos de bentonita en tubos de centrífuga y se enrasaron con agua destilada de manera que todos los tubos tuvieran el mismo peso. Luego, se introdujeron en una centrífuga a una velocidad de 8.500 rpm durante 10 minutos. Esto permitió diferenciar dos fases, en el fondo y más oscuro se depositaron las impurezas y el resto, el sobrenadante, con bentonita limpia.

Posteriormente, la bentonita limpia se la colocó en un recipiente apto para calcinación para ser secada en la estufa a una temperatura de 60 °C por 48 horas. Una vez seca, se pulverizó en un mortero hasta llegar a obtener una granulometría que pasase por un tamiz de malla metálica N° 60 (0,25 mm).

3.2.2 Preparación quitosano

El proceso de obtención de partículas de quitosano se esquematiza en la Figura 7.

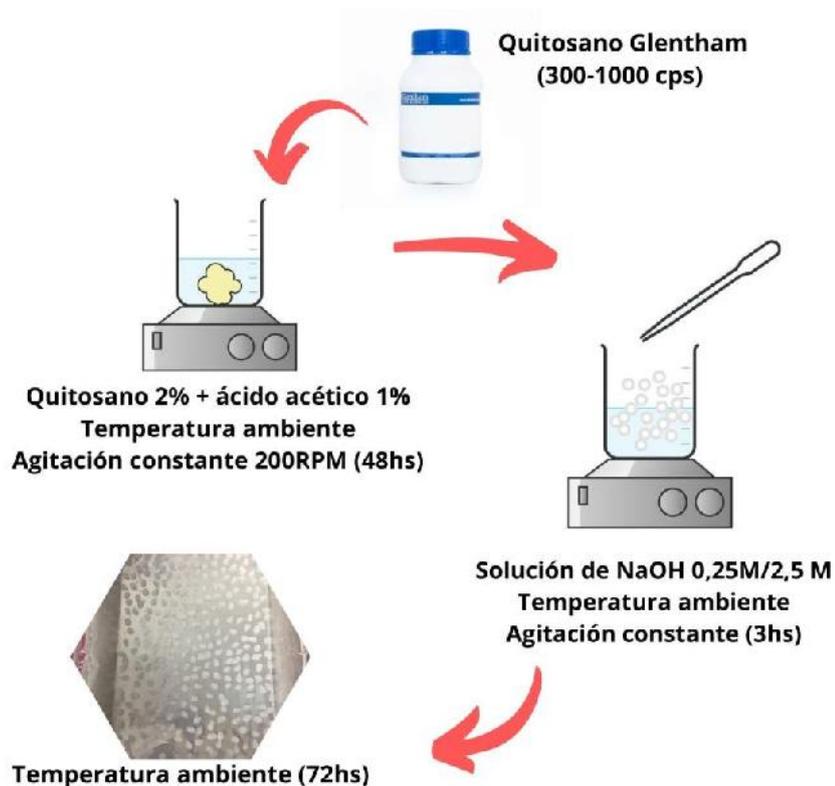


Figura 7. Procedimiento general para obtención de hidrogel de quitosano.

La síntesis de partículas quitosano se hizo al 2%, es decir, 2 gramos de quitosano en 100 ml de solución. Para lograr la disolución del mismo, la solución anterior fue ácido acético glacial al 1%, es decir, 1 ml de ácido acético glacial en 99 ml de agua destilada. Luego en un vaso de precipitados se colocaron el quitosano sólido y la solución en cuestión, se lo llevó a agitación en una placa magnética entre 24-48 horas para lograr la disolución completa. Seguidamente, se procedió al goteo del quitosano con una pipeta Pasteur en soluciones de 2,5 M NaOH y 0,25 M NaOH respectivamente, ambos con agitación constante (Fig. 8) a fin de generar el entrecruzamiento del quitosano. Una vez terminada esta etapa, se continuó agitando por 3 horas más a 200 rpm. Concluido este tiempo, los hidrogel obtenidos (pequeñas esferas) se filtraron y enjuagaron varias veces con agua destilada. Por último, se separaron individualmente, de manera cuidadosa con ayuda de

una espátula cuchara, para dejarlas secar en placas por al menos 72 horas. El procedimiento, en su totalidad, fue realizado a temperatura ambiente

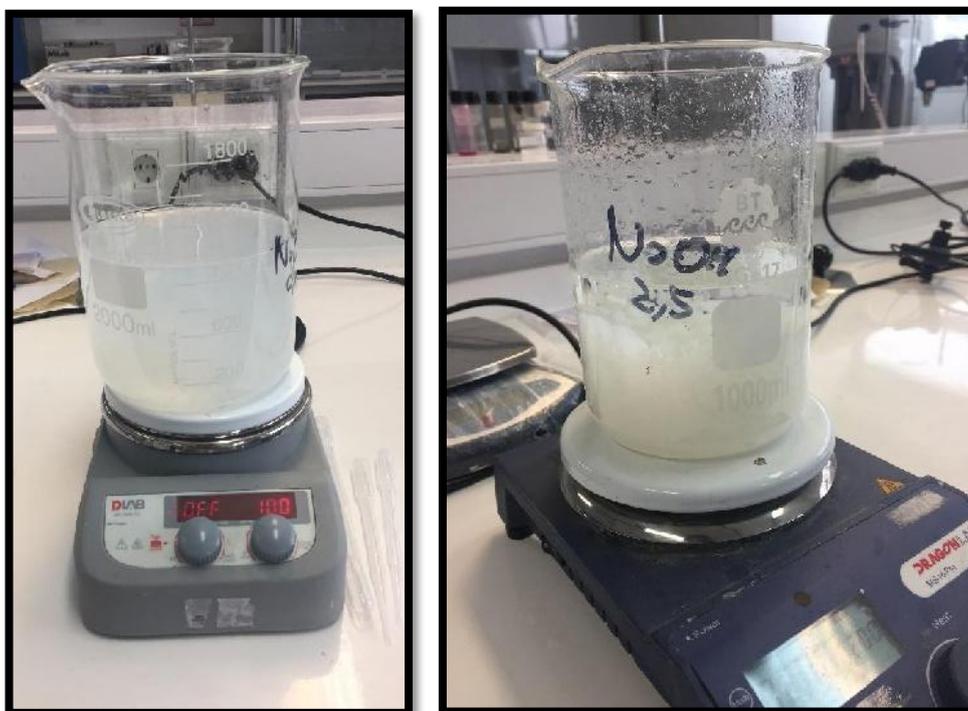


Figura 8. A la izquierda se encuentran los hidrogeles de quitosano en una solución de NaOH 0,25 M y a la derecha 2,5 M.

3.2.3 Preparación de nanocompuesto bentonita-quitosano

Para preparar los nanocompuestos se parte del quitosano totalmente disuelto en solución de ácido acético (luego de las 48 horas de agitación), a este se le agregó la bentonita previamente lavada, centrifugada, secada y tamizada, en una proporción 50/50 manteniendo la agitación constante en placa magnética, obteniéndose una mezcla homogénea casi en su totalidad. Luego con una pipeta Pasteur se procedió al goteo de dicha mezcla sobre una solución de NaOH 2,5 M manteniendo una agitación constante de 200 rpm. Una vez terminado el goteo del material, se siguió agitando por 3 horas más. Los nanocompuestos obtenidos se colaron y se lavaron reiteradas veces en agua destilada. Por último, se los separó individualmente en placas, dejándolos secar por 72 horas (Fig.9). Todo el procedimiento fue llevado a cabo a temperatura ambiente.

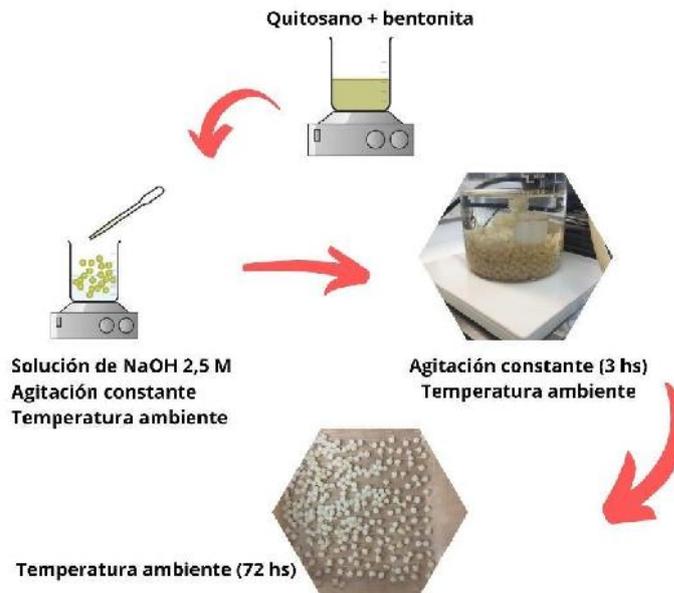


Figura 9. Procedimiento general para obtención de nanocompuestos bentonita-quitosano.

3.3 Medición de diámetro de los hidrogeles de quitosano y los nanocompuestos

A partir de las imágenes fotográficas de los hidrogeles se midieron los tamaños de los mismos con una herramienta informática llamada Image J [65]. Esta es un programa de procesamiento de imagen digital, de dominio público, confeccionado en Java y desarrollado en el National Institutes of Health. Fue diseñado con un código simple que proporciona extensibilidad vía plugins Java y macros (macro instituciones). De esta forma es posible resolver muchos problemas de procesado y análisis de imágenes.

3.4 Métodos cinéticos y continuos para la remoción de Arsénico en aguas

3.4.1 Remoción de Arsénico en Batch

Los ensayos en batch fueron llevados a cabo en Erlenmeyers de 250 ml, disponiendo en cada uno de ellos, una cantidad de material absorbente de 0,3 g en 50 ml de solución de arsénico 1 ppm para su posterior agitación. Luego a cada uno de los Erlenmeyers se lo colocó en el agitador orbital (Fig. 10) un tiempo estipulado de: 5, 10, 15, 30 minutos y luego 1, 2, 3, 4, 5 y 24 horas, es decir un Erlenmeyer para cada tiempo. Cada vez que se cumplió con el tiempo establecido, se separó el material absorbente del líquido filtrándolo y se reservó el líquido para la posterior medición de arsénico.



Figura 10. Agitador de laboratorio orbital.

3.4.2 Remoción de Arsénico en columna

En este caso, se armó un sistema con una bomba peristáltica y un tubo de vidrio de 2 cm de diámetro sostenido por un soporte del tipo pinza, en el cual se estableció una altura de lecho del material absorbente de 4 cm y un caudal de 1 ml/min (Fig. 11). En un vaso de precipitados se colocó la solución de arsénico 1 ppm para ser bombeada hacia la columna de material absorbente. Debajo del sistema, se ubicaron envases de plástico numerados para coleccionar el agua tratada.

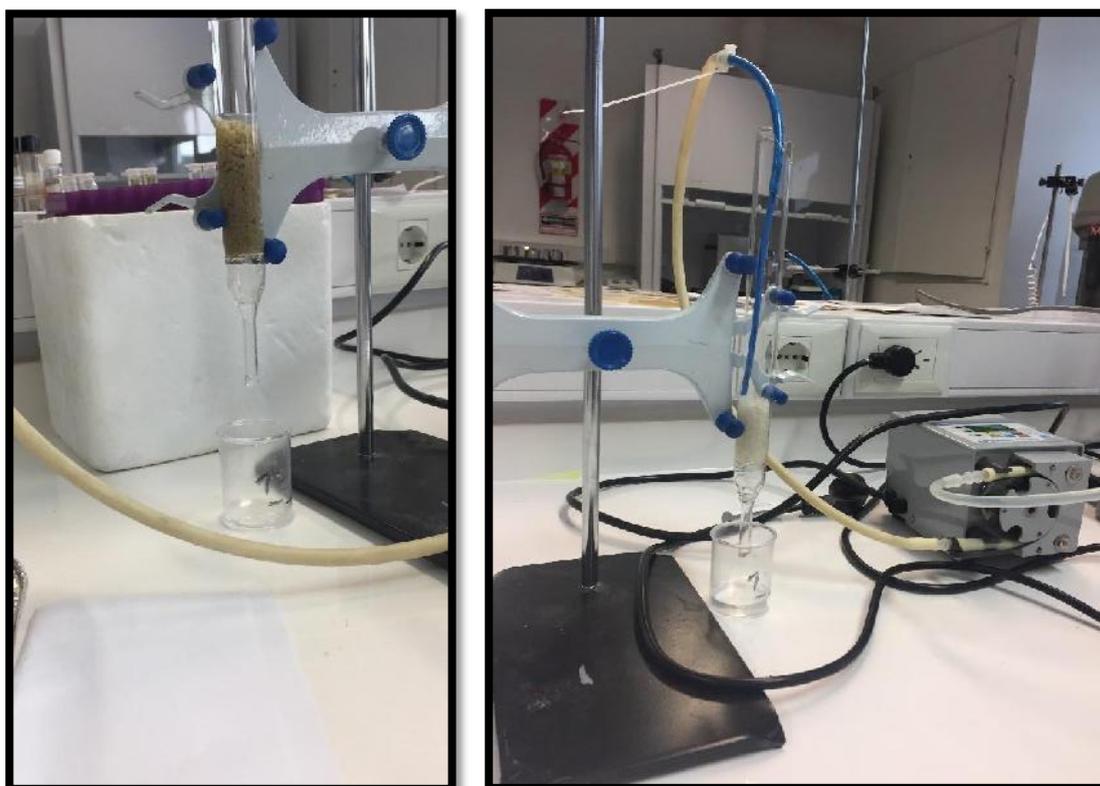


Figura 11. A la izquierda la columna contiene nanocompuestos bentonita-quitosano y a la derecha hidrogeles de quitosano.

Se extrajeron 20 muestras continuas a la salida de la columna, es decir, de 20 lechos de volumen. Se considera un lecho de volumen cuando el agua tratada atravesó los 4 cm de altura de la columna.

3.5 Medición de la concentración de Arsénico

3.5.1 Método azul de molibdeno

Para determinar la concentración de arsénico en las muestras recolectadas de agua tratada tanto en batch como en columna, se utilizó el método azul de molibdeno. Éste es un procedimiento sencillo de laboratorio, de bajo costo y rápido [66].

El primer paso es la preparación de las disoluciones de arsénico de 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1 y 1,5 ppm para poder realizar la curva de calibración. Se utilizaron 25, 125, 250, 1250 y 3750 μl de la solución en stock de 10 ppm de arsénico para hacer las disoluciones de 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 y 1,5 respectivamente en 25 ml de agua destilada. En el caso de la correspondiente a 1 ppm, se usó la disolución previamente preparada en la remoción tanto en batch como en columna.

Luego, se preparan las siguientes soluciones:

Tabla 2. Reactivos utilizados en el método azul de molibdeno.

Compuesto	Fórmula	PM (g/mol)	Marca	Masa utilizada (g)	Moles
<i>Molibdato de amonio</i>	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.235,86	Anedra	0,3012	2×10^{-4}
<i>Naranja de metilo</i>	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	-	Mallinckrodt	0,0250	-
<i>Sulfato de hidracina</i>	$\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$	170,12	Anedra	0,3775	2×10^{-3}
<i>Bromato de potasio</i>	KBrO_3	167	Anedra	0,1670	1×10^{-3}

Los reactivos se disolvieron en agua destilada de manera de obtener 25 ml de solución a excepción del bromato de potasio que se obtuvo en 10 ml de solución. Se realizó el pesaje de todos los reactivos sólidos en una balanza analítica. Las diferentes masas se colocaron en vasos de precipitados pequeños (50 ml) y se los agitó con una varilla de vidrio hasta obtener una solución homogénea. Se vertieron los contenidos de los vasos en matraces de 25 ml o 10 ml, según corresponda, para terminarlos de enrasar con agua

destilada. En el caso del sulfato de hidracina, el más dificultoso de disolver, se colocó en el vaso de precipitados con un buzo en una placa magnética para agitarlo hasta lograr la solución completa (aproximadamente 15 minutos).

El método consistió en el agregado de 300 μL de muestra de agua tratada en frascos de 5 ml. Luego se les incorporó una gota de naranja de metilo con gotero y con la ayuda de una pipeta Pasteur, una gota de hidróxido de amonio y tres gotas de ácido clorhídrico concentrado. En este paso las muestras toman un color rojizo. Posteriormente con una pipeta automática se agregaron 600 μL de ácido clorhídrico 1N y 60 μL de bromato de potasio. Después, todos los frascos fueron llevados a una placa calefactora a 50 $^{\circ}\text{C}$ por 5 minutos en donde tomaron color transparente. Una vez cumplido el tiempo, se les agregó 300 μL de molibdato de amonio en donde el color viró a un amarillo suave. Por último, se las retiró de la placa y se les agregó 120 μL de sulfato de hidracina para finalmente tapar los frascos e introducirlos dentro del baño termostático, marca MiLab, a 85 $^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos. Al finalizar este período, se los sacó del baño y pasado una hora se hizo la medición de absorbancia en el espectrofotómetro de luz visible-UV, marca Unico, con una longitud de onda de 660 nm (Fig. 12). Este procedimiento se realizó por duplicado para cada muestra [66].

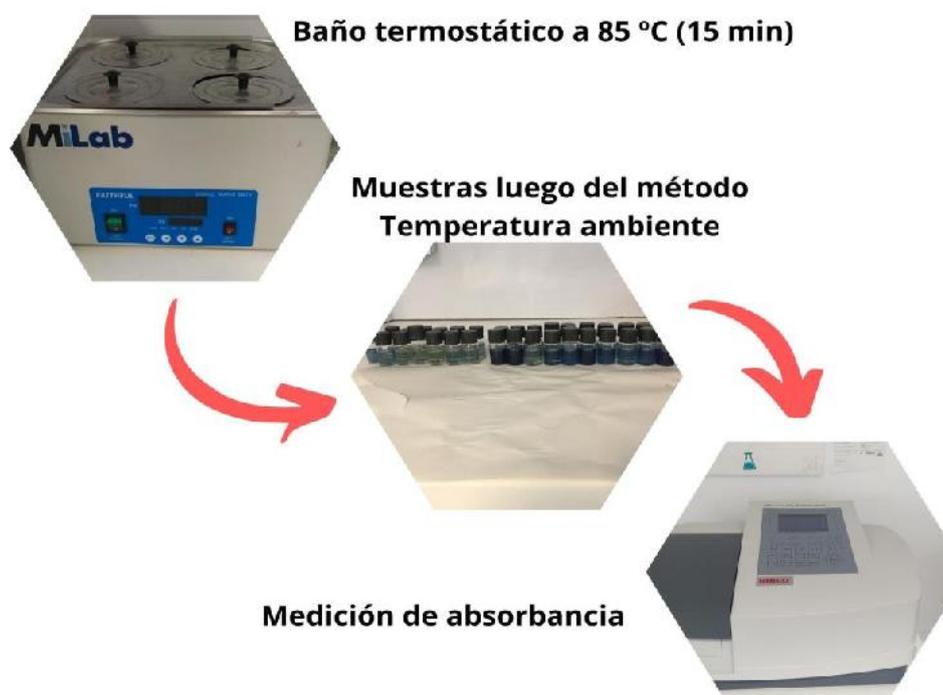


Figura 12. Resumen del método azul de molibdeno.

Es importante destacar que, desde un principio, éste método fue necesario hacerlo reiteradas veces para poder afianzar la técnica e intentar lograr una reproducibilidad en los resultados de la medición. Cualquier mínimo error en el orden de los pasos, vertido de los reactivos y preparación de las soluciones puede llevar a una medición incorrecta. Esto marca una fuerte dependencia entre el desempeño de la persona y el procedimiento. Además, la cantidad de muestras a analizar fue un problema. El análisis de las mismas resultó tedioso para una sola persona y la falta de espacio bajo la campana complicó aún más. Se llegó a un tope de tan solo de 20 muestras por la imposibilidad de determinar el arsénico en una mayor cantidad.

3.5.2 Curva de calibración

Con las mediciones obtenidas del espectrofotómetro, se realizó la curva de la calibración a partir de los valores obtenidos de las muestras de 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1 y 1.5 ppm. Para ello, se linealizaron los puntos y con la recta obtenida del tipo $y=mx+b$, se despejó la concentración de arsénico en ppm a partir de las absorbancias medidas para las demás muestras [66]. Estos datos obtenidos se utilizaron luego para obtener las remociones porcentuales (Ecuación 1) en función del tiempo y para realizar la cinética de adsorción.

$$\text{Remoción [\%]} = \frac{(C_0 - C_t) * 100}{C_0} \quad \text{Ecuación 1.}$$

Siendo C_0 la concentración inicial calculada a partir de la curva de calibración con la absorbancia de la muestra de 1 ppm original y C_t la concentración calculada a partir de la absorbancia medida para las muestras a tiempo t.

3.5.3 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción es utilizada para estudiar la velocidad de retención del adsorbato, lo que determina el tiempo de residencia del mismo en la interfase sólido-líquido, permitiendo predecir la tasa de remoción del contaminante en el efluente tratado. Se requieren conocer las leyes de velocidad que describen el proceso de adsorción, las cuales se obtienen experimentalmente, sin poder ser inferidas. A partir

de ellas se pueden determinar parámetros cinéticos, los cuales son útiles para la predicción de la tasa de adsorción, proporcionando información relevante para modelar el proceso y diseñar sistemas de tratamiento de aguas [67], [68].

Existen una gran cantidad de modelos, aunque los más utilizados para describir procesos de adsorción en fase líquida son: modelo cinético de pseudo primer orden, de pseudo segundo orden y de difusión intrapartícula [69]. Para identificar el mecanismo controlante en la velocidad de adsorción se suelen considerar las siguientes etapas[70]:

- Transferencia del anión nitrato desde el seno de la solución hacia la superficie del adsorbente.
- Adsorción en el adsorbente.
- Difusión interna del anión en el adsorbente.

Modelo de pseudo primer orden (o de Lagergren):

El modelo de Lagergren de pseudo primer orden sigue la relación matemática de la *Ecuación 2*. Este se basa en la suposición de que a cada ion se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente [67], asumiendo que la etapa controlante durante el proceso es la transferencia de masa. De modo que la velocidad de adsorción es proporcional a la diferencia entre la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución y su concentración en la superficie de las perlas de quitosano [71]. Tanto en este modelo como en el de segundo orden, se asume que la diferencia de concentraciones de adsorbato entre la solución y la superficie, es la fuerza responsable de que ocurra el proceso de adsorción [69].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \qquad \text{Ecuación 2.}$$

Donde q_t y q_e son las ya mencionadas capacidades de adsorción a un cierto tiempo y en el equilibrio (mg / g) y K_1 (1 / min) es la constante cinética de primer orden. Integrando esta ecuación, utilizando como condiciones de contorno a $t=0$, $q_t=0$, y a $t=t_f$, $q_t=q_t$, y reordenando, se obtiene (*Ecuación 3*):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t$$

Ecuación 3.

De esta forma, al graficar $\log(q_e - q_t)$ en función del tiempo, se pueden obtener los valores de K_1 y q_e a partir de la pendiente y ordenada al origen.

Modelo de pseudo segundo orden (o de Ho y Mackay):

La cinética de adsorción también puede ser descrita por el modelo de pseudo segundo orden de Ho y Mackay (*Ecuación 4*). Aquí se asume como mecanismo limitante la etapa de adsorción en el material, y no la transferencia de masa, donde los iones pueden ser atrapados en más de un sitio activo del adsorbente [69], [71]. La velocidad de adsorción es proporcional al cuadrado de sitios activos, de modo que dicho modelo se expresa matemáticamente como:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

Ecuación 4.

Donde K_2 es la constante cinética de pseudo segundo orden (g / mg min). Integrando con las mismas condiciones de contorno del modelo anterior y acomodando, se obtiene la *Ecuación 5* para el modelo, de forma de poder linealizar y obtener los parámetros cinéticos:

$$t/q_t = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Ecuación 5.

Con $h=K_2 q_e^2$, siendo h (mg / g min) la velocidad inicial de adsorción. Por lo tanto, al graficar t/q_t en función del tiempo y linealizando, se podrán obtener los parámetros cinéticos q_e (a partir de la pendiente de la recta) y K_2 (de la ordenada).

Modelo de difusión intrapartícula:

Los modelos cinéticos antes mencionados no tienen en cuenta el mecanismo de difusión. Por lo tanto, se suele realizar un estudio mediante el modelo de difusión intrapartícula para conocer cómo se lleva a cabo la adsorción [72]. Este fue diseñado por Weber y Morris, para determinar si la difusión interna (transporte del adsorbente a través de los poros del adsorbato) es la etapa controlante del proceso de adsorción.

El modelo de difusión intrapartícula muestra una dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, donde la pendiente es la velocidad de difusión intrapartícula [69]. De este modo, Weber y Morris propusieron la siguiente expresión matemática, *Ecuación 6* [73]:

$$q_t = k_p t^{0,5}$$

Ecuación 6.

Donde, k_p es la constante de velocidad de difusión intrapartícula ($\text{mg /g min}^{1/2}$). Esta ecuación permite identificar si la difusión a través del adsorbato es la etapa controlante de la adsorción. De esta forma, si la difusión intrapartícula ocurre, al graficar q_t en función de $t^{0,5}$ se obtendrá una recta y cuando la ordenada al origen es 0 el proceso que gobierna la velocidad de adsorción solo se debe a la difusión interna [72].

3.6 Técnicas de caracterización

En este apartado se detallan las técnicas de caracterización utilizadas para conocer las propiedades de los materiales obtenidos en este proyecto. A partir del análisis de los resultados puede obtenerse información acerca de su composición, estructura, morfología, propiedades químicas y físicas.

3.6.1 Caracterización de la composición

3.6.1.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Con el fin de caracterizar la composición superficial de la Bentonita de Minarmco S.A se realizó el análisis de FRX de la muestra fresca. Los experimentos fueron llevados a cabo en un equipo PANalytical MiniPal 2, usando radiación de $\text{CrK}\alpha$ ($\lambda = 0,2291 \text{ nm}$), 20 kV y 5 μA , todo bajo flujo de Helio. Los elementos con pesos atómicos menores al Sodio (Na) fueron descartados.

3.6.2 Caracterización estructural

3.6.2.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (conocida por sus siglas en inglés como FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) es una forma de espectroscopía vibracional que implica la interacción de la materia con la radiación en el rango medio del espectro infrarrojo ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Las moléculas presentes en los compuestos del material poseen modos normales de vibración de sus enlaces, generando un espectro característico al interactuar con la radiación. Luego, los grupos funcionales pueden asociarse con bandas de absorción características en el espectro. Los experimentos se llevaron a cabo en el espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 6700, en el rango espectral $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ en modo de reflectancia total atenuada (accesorio inteligente Orbit ATR) con una resolución de 4 cm^{-1} . Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

3.6.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis por difracción de rayos X permite caracterizar la estructura periódica o red cristalina de las muestras. Puesto que cada sustancia cristalina produce un difractograma único, esta técnica puede emplearse para la identificación de diferentes fases cristalográficas [74].

Los ensayos de DRX fueron llevados a cabo mediante el equipo XEUSS 2.0 (Xenocs, Grenoble, Francia) equipado con generador CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), velocidad de $5^\circ/\text{min}$ para los valores 2° a 16° de 2θ . Se usó un difractómetro analítico Philips N equipado con generador de CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) para estudiar la región por encima de 16° , a una velocidad de $5^\circ/\text{min}$ para los valores de 5° a 60° de 2θ . Los espaciamientos interlaminares se calcularon a partir de la ley de Bragg [53]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n=0,1,2,3\dots)$$

Ecuación 7.

Donde d es la distancia entre planos, θ el ángulo de difracción, n el número de difracción y λ la longitud de onda de la fuente

El estudio mediante esta técnica de caracterización se realizó sobre las muestras de Bentonita fresca y Bentonita lavada. Se determinaron las posiciones de los picos característicos comparando los diagramas obtenidos con los de muestras patrón, para así poder correlacionar la información de la estructura cristalina obtenida con la estructura típica de Montmorillonita.

3.7 Grado de hinchamiento y fracción soluble

Grado de hinchamiento (GH): Se realizaron mediciones del grado de hinchamiento de una masa conocida de material absorbente (masa inicial) en agua destilada y a temperatura ambiente. Se registraron las variaciones de peso respecto del tiempo con una balanza analítica. El GH (porcentual) se determinó a partir de la Ecuación 8 en donde P_i y P_f son peso inicial y final respectivamente.

$$GH(\%) = \frac{P_f - P_i}{P_i} \times 100$$

Ecuación 8.

Fracción soluble: Una vez realizado el grado de hinchamiento, se retiró la masa de material absorbente del agua destilada y se la dejó secar hasta que su peso terminara

de variar en el tiempo, es decir, fuese constante. Este peso corresponde a la masa final seca. Luego para calcular la fracción soluble se utilizó la Ecuación 9, en donde P_i es peso inicial y P_{fs} es el peso final seco.

$$FS(\%) = \frac{P_i - P_{fs}}{P_i} \times 100$$

Ecuación 9.

3.8 Caracterización térmica

3.8.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El Análisis Termogravimétrico (TGA) es una de las técnicas de análisis térmico en las que se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura como resultado de transformaciones químicas o físicas, bajo condiciones de atmósfera inerte. La variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre estabilidad térmica, la composición de la muestra original y de los intermedios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del ensayo.

Las caracterizaciones térmicas fueron determinadas con un equipo *TA Instrument Q500*. Se calentaron las muestras de aproximadamente 6 mg en atmósfera de N_2 , evitando de esta manera la degradación termo-oxidativa, y aire desde una temperatura de 30 °C hasta 900 °C con una velocidad de 10 °C/min, registrando las pérdidas de peso de la muestra conforme transcurre el ensayo.

3.8.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Mediante el análisis de las curvas de DSC es posible determinar las temperaturas características como la de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m). Esto es muy importante a nivel tecnológico, pues permite saber cómo se comporta el material en servicio, en función de las distintas temperaturas de trabajo.

Los ensayos fueron realizados utilizando el calorímetro *TA Instruments Q2000*. Se calentaron las muestras desde -50 °C hasta 200 °C y se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

3.9 Caracterización morfológica

3.9.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza un haz de electrones de alta energía para reproducir una variedad de señales en la superficie de las muestras sólidas. Dichas señales, derivadas de la interacción con las muestras, revelan información acerca de la morfología externa, composición química, estructura cristalina y orientación del material de la muestra.

La técnica se utilizó para ver la morfología de los nanocompuestos sintetizados, estudiar su porosidad y analizar la distribución de la Bentonita en el Quitosano.

Las imágenes SEM de las muestras se obtuvieron con un microscopio Sigma Zeiss operando a 5 kV. Previamente las muestras fueron metalizadas con Oro para un mejor contraste. Algunas esferas fueron cortadas transversalmente previo enfriado en N₂ líquido a fin de estudiar el interior de la misma sin perder su estructura.



CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Obtención de hidrogeles de quitosano

Se efectuaron numerosas síntesis del material con el objetivo de obtener suficiente material para realizar los diferentes ensayos y caracterizaciones. Para cada una de las síntesis se utilizó 5 g de quitosano de peso molecular medio disueltos en 250 ml de ácido acético glacial al 1% que fueron agregados gota a gota sobre 500 ml de solución de NaOH 2,5 M, obteniendo 6,71g de hidrogeles de quitosano en forma de esferas como se muestra en la Figura 13. Este procedimiento también se realizó sobre una solución de NaOH 0,25 M buscando reducir el uso de materiales, pero al sumergirse en dicha solución las esferas se desintegraron, descartándola. A partir de la Ecuación 11, se calculó el rendimiento de la materia prima dando como resultado un 87,87%.

$$\text{Rendimiento}[\%] = \frac{\text{cantidad del producto obtenido}}{\text{cantidad de muestra de partida}} \times 100$$

Ecuación 10.



Figura 13. Hidrogeles de quitosano.

4.1.1 Medición diámetro del hidrogel de quitosano

A partir de la utilización de la herramienta Image J y la Figura 13, se procedió a hacer la medición del diámetro de 100 hidrogeles con el objetivo de obtener un diámetro promedio. El valor calculado fue de: $4,1 \pm 0,97$ mm. A continuación, en la Figura 14, se presenta el histograma de las mediciones realizadas.

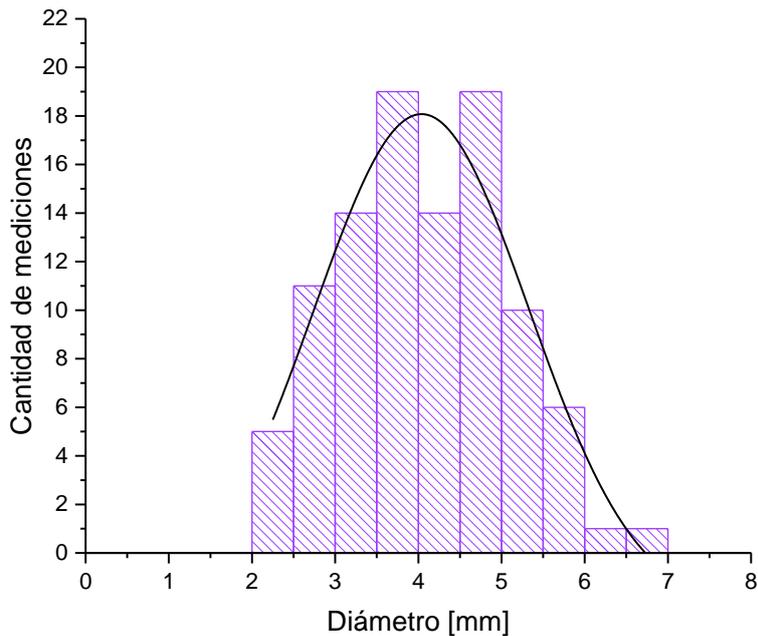


Figura 14. Histograma de mediciones de diámetro para hidrogel de quitosano.

4.2 Bentonita

Como se mencionó en el capítulo anterior la bentonita utilizada en este trabajo es una arcilla natural proveniente de un yacimiento de la Prov. de Neuquén, Argentina (Minarmco S.A.). Al ser de origen natural posee diversas impurezas y por eso debe ser lavada, centrifugada, secada, molida y tamizada como se explicó en los procedimientos experimentales. Con respecto al rendimiento de todo este proceso, para cada tratamiento de la bentonita se usaron 20 g de arcilla natural y luego del lavado, centrifugado, secado y molido, quedaron 13 g de arcilla purificada, con lo cual el

rendimiento es del 65 %. Este valor muestra que esta arcilla, extraída de la cuenca, está formada mayoritariamente por montmorillonita y posee algunas impurezas, algunos autores las han identificado como feldespatos, micas, cuarzo, yeso y un alto contenido de hierro [47], [48].

4.2.1 Capacidad de cambios de cationes (CEC)

La capacidad de cambio de cationes (CEC) de la bentonita extraída directo de la cuenta (sin sedimentar) es de 25,2 meq/100g (obtenido anteriormente por el grupo de trabajo a través del intercambio con Mg^{+2} [75]). Valor similar al que obtuvo Juang [76] de 33,2 meq/100g . Este valor de CEC bajo sugiere cierta irreversibilidad de intercambio catiónico donde los policationes metálicos intercalados fueron apenas intercambiados [55].

4.2.2 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La composición química de la bentonita, sin sedimentar, se determinó mediante el análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) y se expresó como el porcentaje (%) en peso de sus respectivos óxidos (Tabla 3).

Tabla 3. Composición química de la arcilla (fluorescencia de rayos X, % en peso).

Muestra	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Bentonita	8,25	5,93	52,6	23,33

La bentonita comercial utilizada mostró un alto contenido de hierro (52,60%). Numerosos estudios mencionan a la bentonita como repositorio geológico de materiales de relleno, expuestos a condiciones hidrotermales que son capaces de provocar transformaciones mineralógicas y alteraciones químicas. Asimismo, la exposición de la arcilla a los productos de corrosión en su proceso de extracción y envasado provoca la aparición de trazas de hierro en el material, alterándolo [47], [48], [77]–[81]. Esta característica, puede ser una ventaja importante para la remoción de arsénico debido a la fuerte interacción entre este metal y el hierro.

Por otro lado, se han detectado oligoelementos pero se excluyen de los resultados debido a su baja relevancia frente a los otros óxidos, lo que explica por qué el total no suma 100%.

4.2.3 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó el análisis FTIR para la bentonita sin sedimentar. El espectro correspondiente se muestra en la Figura 13:

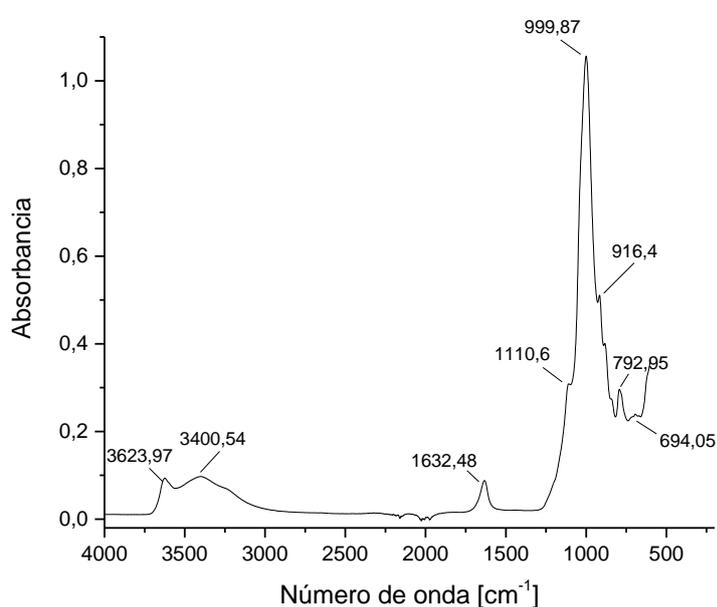


Figura 15. Espectroscopía infrarroja de bentonita sin sedimentar.

En la Figura 15 pueden observarse las bandas de vibración de tensión características de este tipo de arcillas a $3623,97\text{ cm}^{-1}$, $3400,54\text{ cm}^{-1}$, $999,87\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento de enlace de Si-OH, -OH y a Si-O-Si, respectivamente [82]. Las vibraciones de estiramiento Si-O se identificaron en la banda a $1110,6\text{ cm}^{-1}$. La pequeña banda a $1632,48\text{ cm}^{-1}$ fue atribuida a la vibración de deformación SiO-H [83]. Por último, a $792,95\text{ cm}^{-1}$ se pudo observar la banda perteneciente a las vibraciones de flexión del enlace Si-O-Al [84].

4.2.4 Difracción de Rayos X

A continuación, se detallan los patrones de difracción de rayos X para la bentonita sin sedimentar y la bentonita sedimentada (Fig. 16), es decir, aquella lavada, centrifugada, secada y molida con el objetivo de demostrar si dicha arcilla sufrió algún detrimento en sus propiedades finales luego de los procedimientos anteriormente mencionados. Además, se utilizó para verificar si impurezas o suciedades, luego de la sedimentación, habían quedado en su composición. En el gráfico se identifican los picos de difracción pertenecientes a los diferentes planos de Montmorillonita y algunas impurezas.

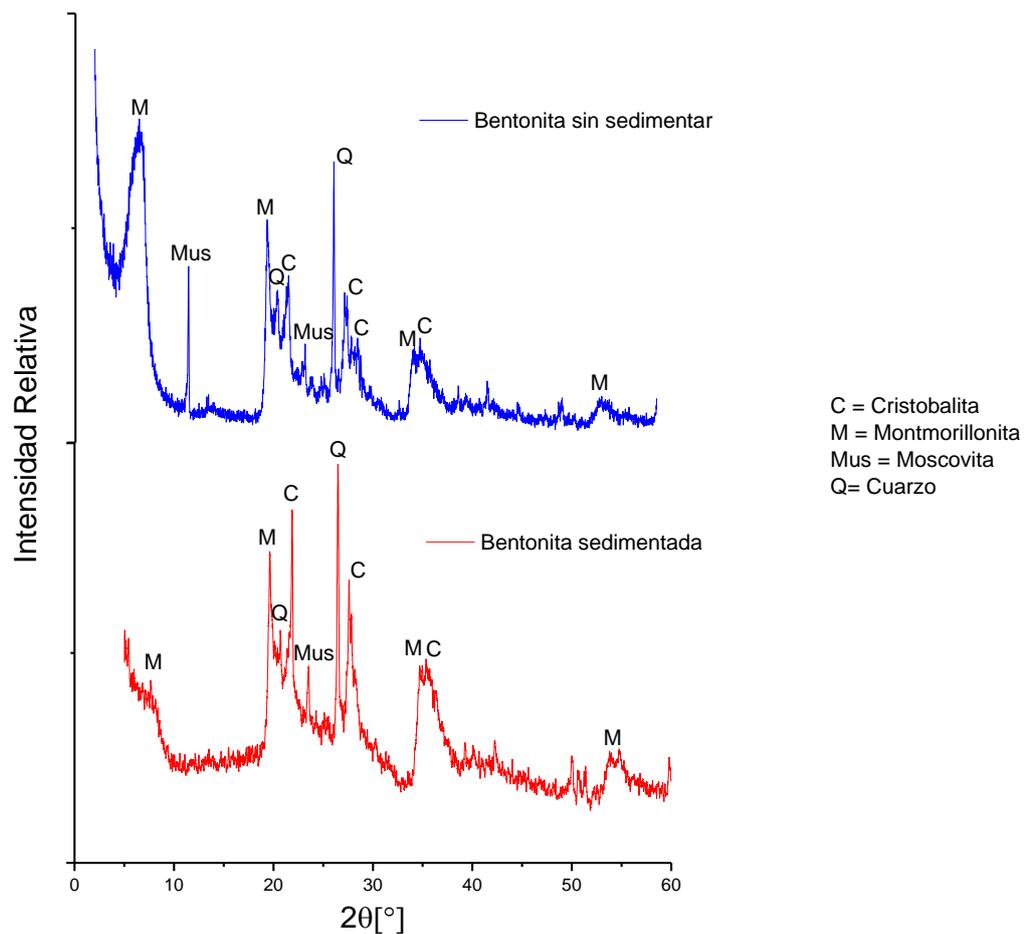


Figura 16. Patrones de difracción de rayos X para la bentonita sin sedimentar y sedimentada de 5 a 60 °.

El primer pico característico de la montmorillonita se sitúa alrededor de $2\theta = 7^\circ$ [13] y corresponde al plano (001) de esta estructura. En nuestro caso este pico en la bentonita sin sedimentar se encuentra en $2\theta = 6,59^\circ$ y el correspondiente a la bentonita

sedimentada a $2\theta = 7,48^\circ$. El pico de difracción de la bentonita sedimentada se movió hacia la derecha indicando que el espaciamiento interplanar entre cristales disminuyó [85]. Con estos valores de 2θ se calcularon los espaciamientos interlaminares de las arcillas utilizando la Ley de Bragg [53]. La bentonita sin sedimentar y la sedimentada mostraron una distancia interplanar (d_{001}) de 1,34 nm y 1,18 nm, respectivamente. Dicha diferencia sugiere que los enlaces de hidrógeno entre capas han aumentado, disminuyendo la expansión de la bentonita [85]. Los picos que se encuentran en $2\theta = 19,79^\circ$, $35,36^\circ$ y $54,31^\circ$ en la bentonita sin sedimentar y a $2\theta = 19,64^\circ$, $34,73^\circ$, $53,79^\circ$ en la bentonita sedimentada coinciden con los esperados para la montmorillonita de sodio y calcio [53], [86]–[90]. La presencia de impurezas de cuarzo fueron evidenciadas a $2\theta = 20,87^\circ$ y $2\theta = 26,67^\circ$ para la bentonita sin sedimentar y a $2\theta = 20,69^\circ$ y $2\theta = 26,47^\circ$ para la bentonita sedimentada [86], [91]. También fue hallada la presencia de cristobalita a $2\theta = 21,99^\circ$, $2\theta = 27,77^\circ$, $2\theta = 29,11^\circ$ y a $2\theta = 35,57^\circ$ para la bentonita sin sedimentar y $2\theta = 21,88^\circ$, $2\theta = 27,6^\circ$ y a $2\theta = 35,33^\circ$ para la bentonita sedimentada [92]. Por último, fue encontrado otro mineral como impureza a $2\theta = 11,69^\circ$, $2\theta = 23,71^\circ$ para la bentonita sin sedimentar y a $2\theta = 23,53^\circ$ para la bentonita sedimentada [90]. Se trata de la moscovita perteneciente al grupo de los feldespatos.

Observando ambas figuras se puede inferir que luego de la sedimentación, desaparecen el segundo pico perteneciente a la moscovita y el otro ubicado en $2\theta = 26,67^\circ$ correspondiente a la cristobalita, indicando que la bentonita se purificó al eliminarse dichas impurezas. Los picos característicos de la Montmorillonita persistieron, aunque algunos bajaron su intensidad y se ensancharon. Esto indicaría cierta pérdida de cristalinidad en la muestra. Además, con los datos recolectados y analizados, se puede afirmar que la disminución del espaciamiento interplanar fue en un porcentaje bajo (12%). Ninguna de estas características afectó en la aplicación para la remoción de arsénico en aguas contaminadas como se verá más adelante.

4.3 Síntesis de nanocompuesto quitosano-bentonita

Con el objetivo de obtener un nanomaterial que conjugue las diferentes propiedades del quitosano y la bentonita y potencialmente disminuya aún más la concentración de arsénico en aguas contaminadas, se realizó la síntesis de nanocompuestos quitosano-bentonita. La misma se llevó a cabo a partir de 5 g de quitosano de peso molecular medio totalmente disueltos en 250 ml de ácido acético glacial como se explicó anteriormente para la síntesis de esferas de quitosano solo. A este quitosano disuelto se le agregaron 5 g de bentonita previamente lavada, centrifugada, secada y molida, se dejó bajo agitación hasta completa homogenización y luego fue agregado gota a gota sobre 500 ml de solución de NaOH 2,5 M (Fig. 17). Al igual que con las esferas de quitosano solo, al gotearse en una solución de 0,25 M de NaOH las esferas se desintegraron, descartando esta concentración. Luego de terminado el proceso, se obtuvieron 11,41 g de nanocompuestos. De manera análoga se calculó el rendimiento de la materia prima, dando como resultado: 90.35%.

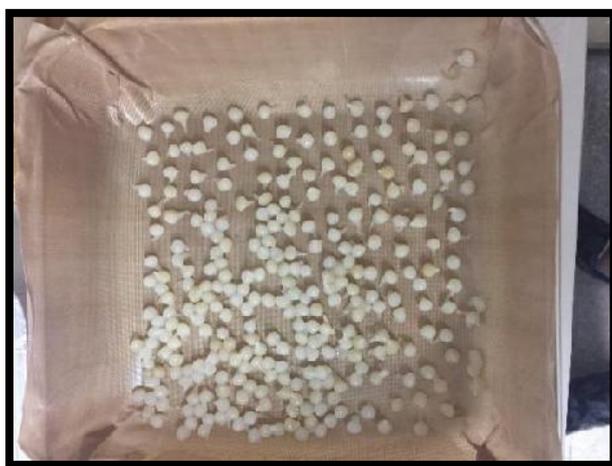


Figura 17. Nanocompuestos bentonita-quitosano.

4.3.1 Medición diámetro del nanocompuesto bentonita-quitosano

Con la utilización de la herramienta Image J y la Figura 17, se obtuvo un diámetro promedio. El valor calculado fue de: $4,46 \pm 1,12$ mm. En la Figura 18 se muestra un histograma con las mediciones realizadas.

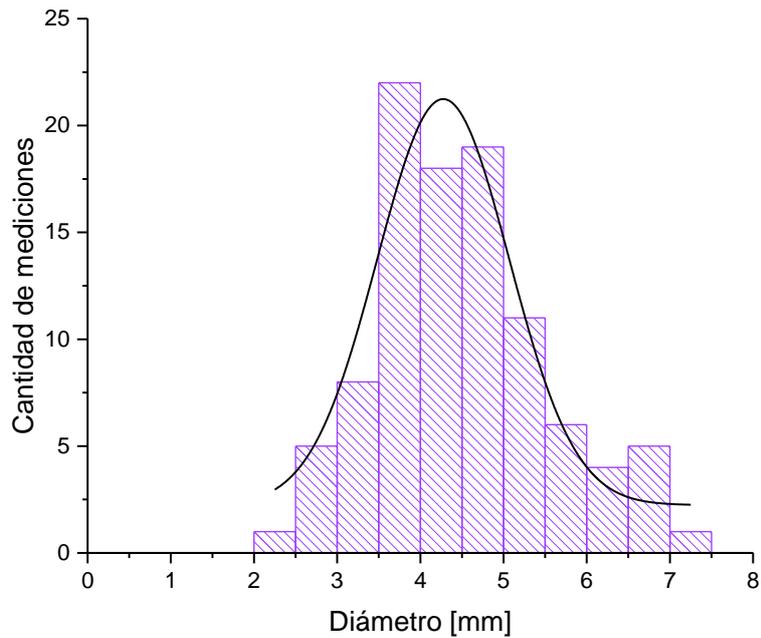


Figura 18. Histograma de mediciones de diámetro para hidrogel de quitosano.

En comparación con el diámetro obtenido para los hidrogeles, el de los nanocompuestos es mayor. Esto puede deberse a que, como se explicará más adelante, la arcilla tiene capacidad de expandirse al estar sometida a una solución acuosa, obteniéndose un diámetro más grande.

4.4 Grado de hinchamiento y fracción soluble

A continuación, se presentan los gráficos de *Grado de hinchamiento vs Tiempo* y la tabla con los datos de *Fracción soluble*.

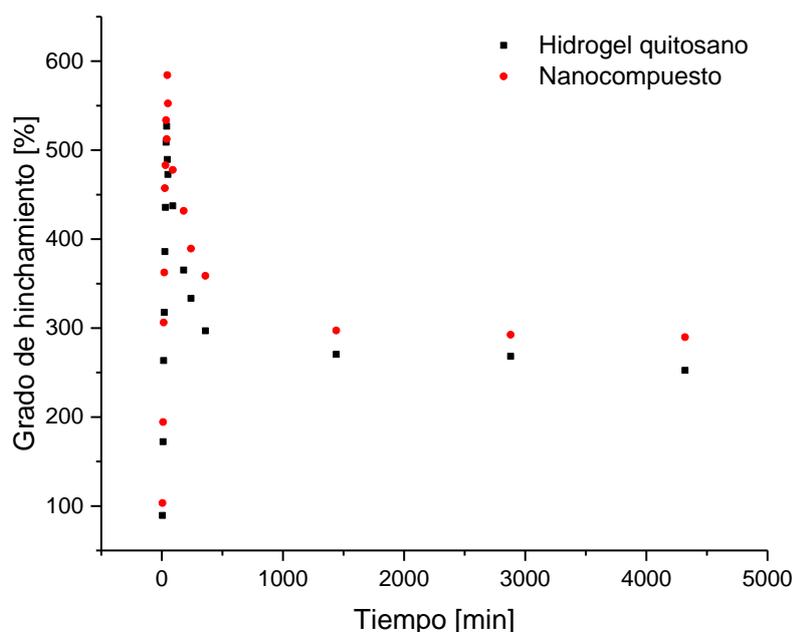


Figura 19. Grado de hinchamiento del hidrogel de quitosano y nanocompuesto de quitosano-bentonita a través del tiempo.

Tabla 4. Fracción soluble porcentual (FS).

Muestra	FS (%)
Hidrogel quitosano	26,0
Nanocompuesto bentonita-quitosano	23,6

El grado de hinchamiento de los materiales en función del tiempo está representado en la Figura 19. En ambos casos puede observarse un comportamiento similar. La adsorción es máxima en los primeros minutos seguido de una saturación que se refleja en el decaimiento del grado de hinchamiento. Por último, se llega a un equilibrio en donde dicho grado permanece constante. En el caso del nanocompuesto se llegó a un mayor

hinchamiento que pudo deberse a la capacidad de hinchamiento propia de la bentonita. En esta arcilla en la capa tetraédrica hay sustitución de Si^{+4} por Al^{+3} y en la capa octaédrica hay sustitución de Al^{+3} por Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} o Li^{+} , ambas isomórficas. Dichas sustituciones, generan un exceso de carga negativa por lo que tiene que ser compensado con iones compensatorios de carga. Estos iones pueden ubicarse entre los estratos de la arcilla y al ser sometidos a una solución acuosa (agua), son solvatados hinchándose de manera que las fuerzas de hidratación superan a las fuerzas de Van der Waals entre estratos, permitiendo que se pueda expandir [52].

Con respecto a la fracción soluble, se esperaba que fuera mayor en el nanocompuesto como se afirma en otros estudios publicados por Baigorria [93], Dinu [94] y Sanchez [95]. En los cuales explica que puede ser atribuido a posibles interacciones entre cadenas de arcilla y polímero a través de la formación de enlaces de hidrógeno que conducen a un hidrogel con mayor grado de entrecruzamiento. Sin embargo, según se mencionó anteriormente, la capacidad de hinchamiento de la bentonita retiene parte del agua que podría dar como consecuencia la disminución en la fracción soluble.

4.5 Caracterización térmica

4.5.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En las Figuras 20 y 21 se pueden observar las curvas termogravimétricas (TGA) y su correspondiente derivada para el hidrogel de quitosano y el nanocompuesto quitosano-bentonita, respectivamente.

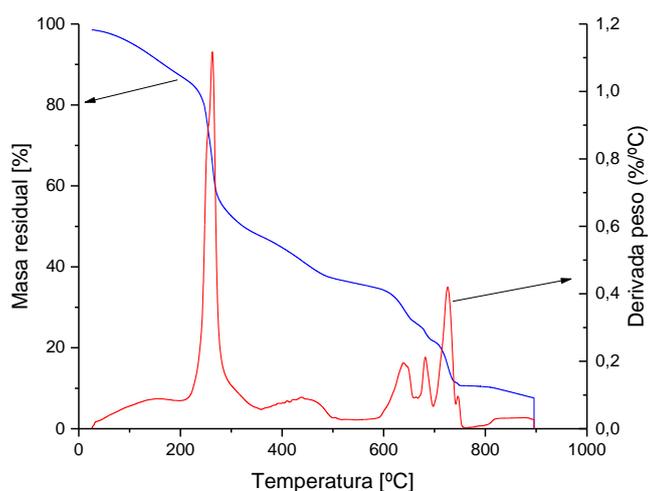


Figura 20. TGA y DTG de hidrogel de quitosano.

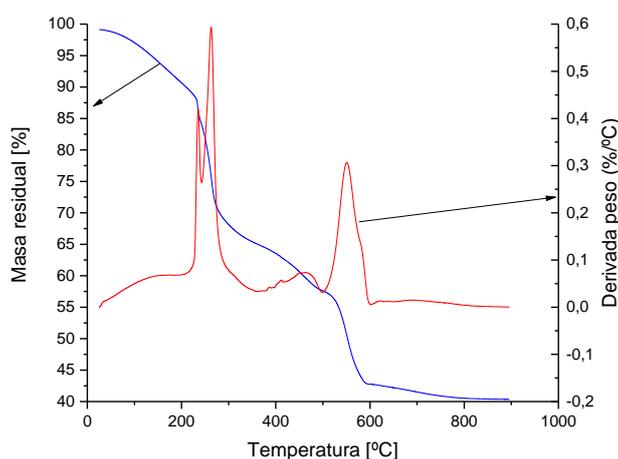


Figura 21. TGA y DTG del nanocompuesto bentonita-quitosano.

El primer pico está correlacionado con la evaporación del agua y en ambos casos se encuentran a una temperatura entre 200 y 300 °C. El pico inmediatamente al lado del hidrogel indica las reacciones de eliminación [93]. Los picos más a la derecha están atribuidos al primer paso de la degradación de la arcilla del nanocompuesto, y en el caso del hidrogel , a la ruptura de cadenas del quitosano [93], [96]. Los picos del DTG se encuentran a valores inferiores temperatura indicando que la estabilidad térmica de los nanocompuestos es menor. Al agregar bentonita al quitosano se esperaba que la estabilidad aumentara como en las experiencias realizadas por Moussout [97] y El-Dib [98]. Esto puede deberse a que la bentonita tiene dos maneras de accionar distintas:

una aumentando la estabilidad térmica y otra disminuyéndola. En el primer caso tiene un efecto del tipo barrera que mejora la estabilidad térmica general del sistema. En el segundo caso, tiene un efecto catalítico sobre la degradación de la matriz polimérica en donde el relleno restringe la movilidad de la cadena del polímero, acelerando la descomposición térmica [23], [96], [99], [100]. Las capas de silicato, presentes en la bentonita, podrían retener el calor acumulado actuando como fuente del mismo para acelerar el proceso de descomposición [96].

4.5.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

A continuación, se presentan las curvas de DSC para los hidrogeles de quitosano y los nanocompuestos bentonita-quitosano.

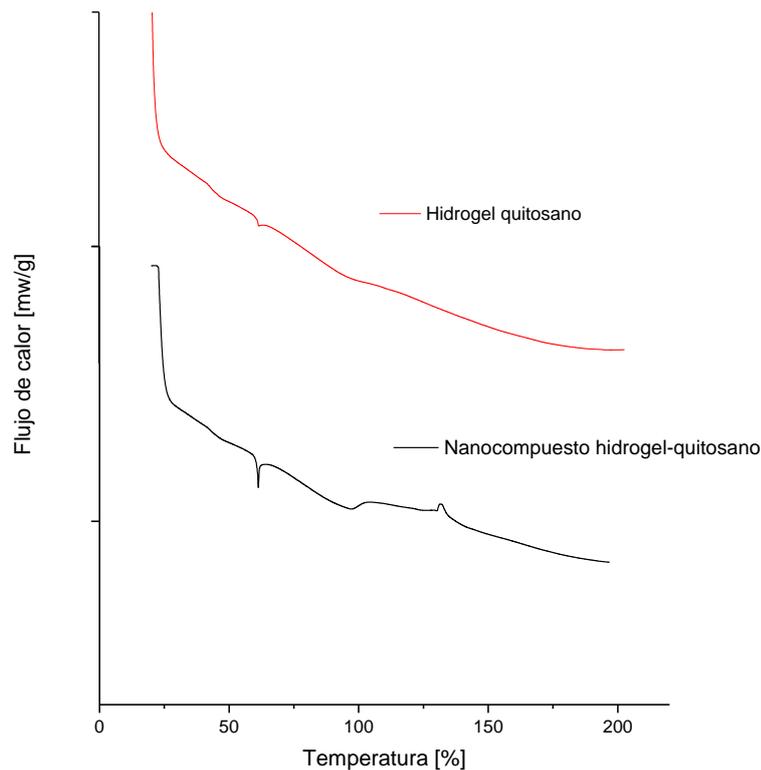


Figura 22. DSC quitosano de peso medio y nanocompuestos hidrogel-quitosano.

En la Figura 22, a partir del “escalón” en la curva de DSC se puede deducir que la T_g del hidrogel de quitosano es de 40 °C. Este fenómeno viene asociado al cambio en el comportamiento del polímero. Por debajo de esta temperatura característica se comporta como un material vítreo, dada la pérdida de la movilidad de las cadenas poliméricas, y por encima de ésta se comporta de manera visco elástica. El cambio de pendiente, propio de la temperatura de transición (T_g), no es tan grande comparada con otros polímeros. Esto se debe a que el quitosano es un polímero semicristalino (parte de sus cadenas poliméricas se acomodan y alinean en una especie de arreglo cristalino denominado “lamella” quedando una porción de éstas fuera de dicho arreglo, conformando la parte amorfa del polímero). Además, dada la rigidez de sus cadenas, posee poco volumen específico [101]. Luego, se esperaría encontrar al menos un pico endotérmico y un pico exotérmico, pudiéndose no visualizarse debido al agua que absorbió el material y se evaporó entre los 80-100 °C, observándose como un leve “arqueado” en la gráfica. No fue posible la obtención de la temperatura de fusión, la cual ronda en los 270 °C [104]. Esto se debe a que la medición se estableció hasta 200 °C porque, como puede observarse en el TGA, a partir de esa temperatura comienza la degradación del material.

El primer pico que se ve en la Figura 22, correspondiente al nanocompuesto, se atribuye a un ruido eléctrico en la medición del equipo. La T_g es de 40 °C, como en el caso del quitosano solo. Luego, el pico endotérmico ubicado entre 80-100 °C corresponde a la deshidratación del nanocompuesto [97]. Las temperaturas de posición de éste, dependen de la capacidad de retención del agua del material y de las interacciones con las moléculas de agua [102]. El pico exotérmico corresponde a la reacción de degradación del material, y a partir de éste se puede obtener la T_m siendo de 130,29 °C [97], [103].

Los valores obtenidos para la T_g y la T_m , no son los esperados ni los reportados por diferentes autores como El-Dib [98] en donde obtuvo una $T_g=80$ °C y $T_m=250$ °C y Nam [102] $T_g=100$ °C, $T_m=276$ °C. Esto puede deberse a que el quitosano utilizado no es de buena calidad, entre otras razones.

4.6 Caracterización morfológica

4.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En estudios realizados por Puspita [105], Permanasari[106] y Zhang [107] , las imágenes SEM de la bentonita generalmente muestran partículas en el bulk aglomeradas y fuertemente unidas por fuerzas intermoleculares, mientras que las imágenes SEM de quitosano suelen mostrar una superficie compacta y porosa como puede observarse en la Figura 23.

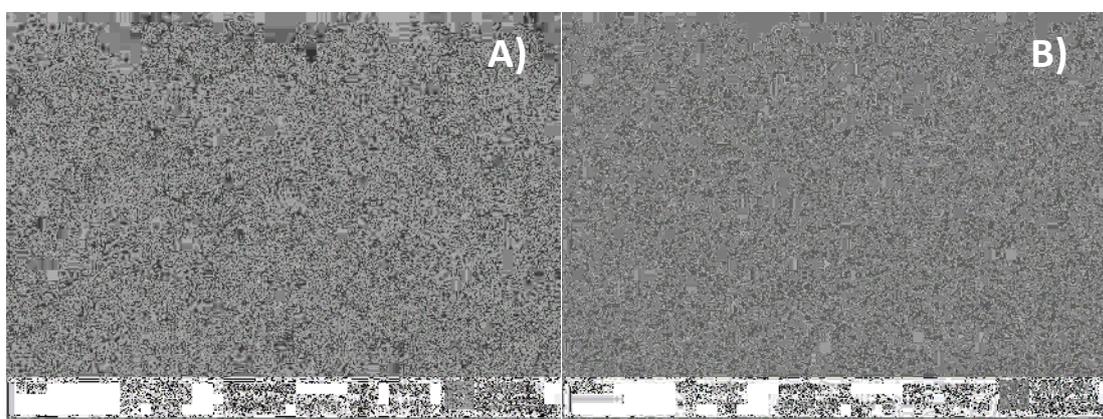


Figura 23. SEM de hidrogel de quitosano: a) 3X y b) 20X.

En la Figura 24, correspondiente al nanocompuesto bentonita-quitosano, se puede distinguir una morfología superficial densa, donde ésta es irregular, cubierta por muchos picos y cavidades. Resultados similares fueron obtenidos por Chatterjee [108], Azzam [109] y Giannakas [62]. Esto probablemente se deba a que los grupos $-NH_2$ del quitosano interactúan con las nanopartículas de bentonita entre las capas de la arcilla [62], [109] .

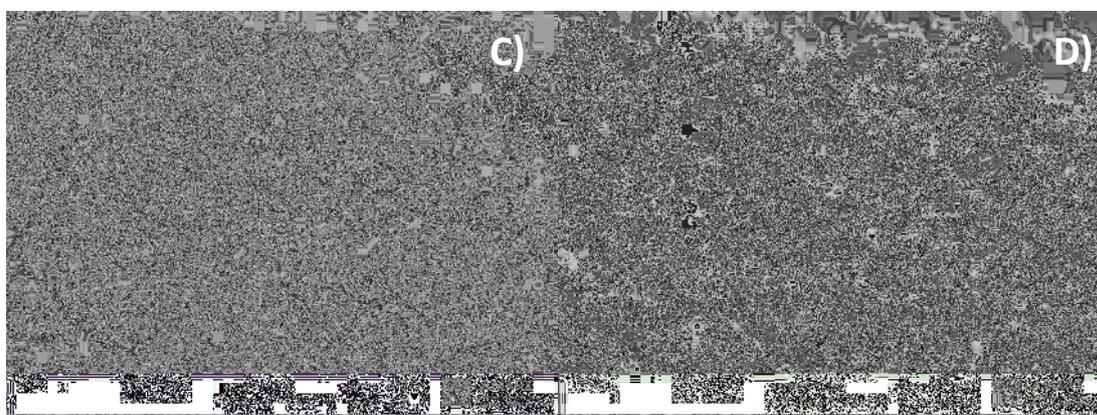


Figura 24. SEM de nanocompuesto quitosano-bentonita: c) 3X y d) 20X.

4.7 Remoción de arsénico con métodos cinéticos y continuos

Una vez sintetizados y caracterizados los hidrogeles, la bentonita y los nanocompuestos, se evaluaron las propiedades de remoción de Arsénico tanto en métodos cinéticos (ensayos en batch) como continuos (en columna) con el objetivo de comparar dicha capacidad entre ambos materiales y poder correlacionarlas con las propiedades de los mismos. El principio de actuación es adsorción que, como se mencionó en el capítulo anterior, es la técnica más utilizada, ventajosa y efectiva contra los metales pesados. Los materiales absorbentes se utilizaron secos. Es esperado que los nanocompuestos tengan mayor capacidad de remoción e integridad, de todos modos, también se evaluaron las capacidades de remoción de la bentonita y de los hidrogeles de quitosano en solitario. En el caso de la bentonita no es posible realizar la remoción de arsénico en forma continua debido a la alta pérdida de carga que genera el polvo de bentonita en la columna.

Luego de la realización de las experiencias, las muestras fueron sometidas al método azul de molibdeno en donde a través del espectrofotómetro de luz visible-UV se obtuvieron las absorbancias de cada muestra. Para correlacionar estas absorbancias con concentración de Arsénico, se realizó una curva de calibración correspondiente a dicho método.

4.7.1 Curva de Calibración

Se prepararon una serie de patrones de Arsénico en concentraciones preestablecidas de 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1 y 1,5 ppm. A cada una se le aplicó el método de azul de molibdeno que fue detallado en el capítulo anterior y se obtuvieron las distintas absorbancias a 660 nm. Dicha curva se repitió en cada medición para corroborar que no haya cambios y que las diferentes muestras de agua tratada se encontraran dentro del rango de calibración, más abajo se puede observar una de las calibraciones que se obtuvo a modo de ejemplo, cabe destacar que todas dieron valores similares en las diferentes experiencias lo que asegura la reproducibilidad del método:

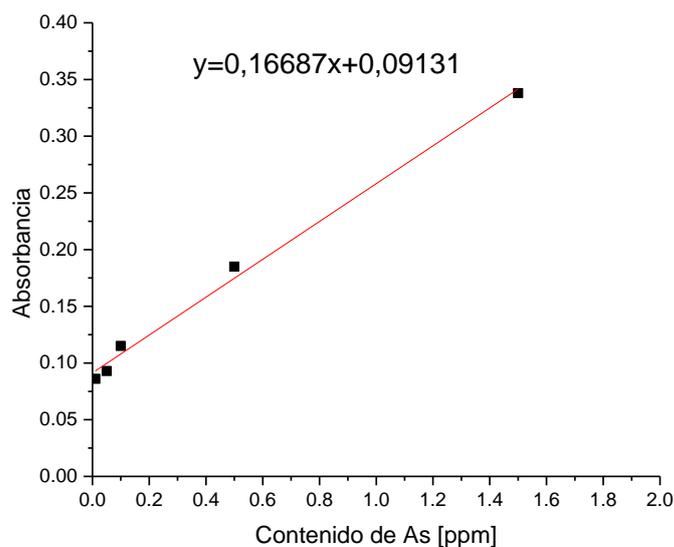


Figura 25. Curva de calibración para el método azul de molibdeno.

A partir de la recta obtenida en conjuntos con los datos de absorbancia pertenecientes a las muestras, es posible realizar los gráficos de remoción porcentual y de cinética de adsorción, que se encuentran más adelante.

4.7.2 Remoción en batch

Como se mencionó en el capítulo anterior a partir de la recta obtenida de la curva de calibración se despejaron las concentraciones de arsénico para cada tiempo específico y con la Ecuación 5 se obtuvieron las remociones porcentuales. Para comprender la influencia del tiempo de reacción sobre la adsorción de As (III), se realizaron gráficas de *Remoción porcentual vs Tiempo* para los hidrogeles de quitosano, la bentonita beneficiada y los nanocompuestos de quitosano-bentonita como se muestra a continuación:

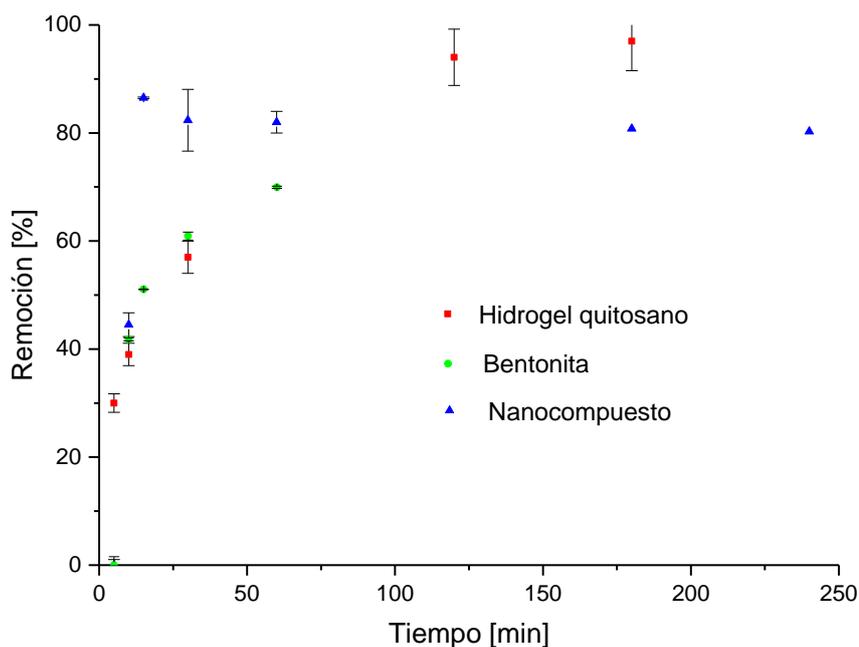


Figura 26. Remoción de arsénico porcentual con quitosano, bentonita y quitosano-bentonita a través del tiempo.

Con los hidrogeles de quitosano, la máxima remoción fue del 97% a los 180 minutos, con la bentonita resultó del 70% a los 60 minutos, mientras que para los nanocompuestos se alcanzó un 86,5% a los 15 minutos. De acuerdo a los porcentajes, los nanocompuestos tienen una remoción intermedia entre los hidrogeles de quitosano y la bentonita, pero con una adsorción mucho más rápida que éstos. La remoción del metal pesado es óptima y continúa, incluso en largos períodos de tiempo. Comparando con otros estudios realizados, como el de Maity [110] que utilizando hidrogeles reticulados de furfuraldehído-quitosano logró una adsorción máxima del 80% en 15 minutos. El tiempo para lograr la adsorción fue el mismo, pero con nuestros nanocompuestos se alcanzó un mayor porcentaje de remoción. Además, el material utilizado por Maity genera residuos tóxicos resultando no amigable con el medio ambiente. Jurng-Jae Yee [64] utilizó compuestos de bentonita- quitosano de bajo peso molecular pero en otra proporción (5:100) dando una remoción del 58,09% en 180 minutos. Esto indica que los nanocompuestos utilizados, en la presente experiencia, tienen mejores resultados y al tener un mayor porcentaje de bentonita los hace más baratos y con menor impacto ambiental. Maryam (Roza) Yazdani [111] realizó remoción de arsénico usando nano-

TiO₂/feldespato incrustado en perlas de quitosano obteniendo como resultado una adsorción del 90% en 400 minutos, si bien la remoción fue un poco más alta, los tiempos fueron considerablemente mayores. Esto muestra dificultades en la aplicación a nivel industrial cuyo objetivo es lograr la efectividad en el menor tiempo posible.

La rápida adsorción de los nanocompuestos puede deberse a que en un principio hay un gradiente de alta concentración y una disponibilidad de numerosos sitios de unión en la superficie de dicho material. A medida que avanza la adsorción, la remoción fue de manera gradual y puede atribuirse a la saturación de los sitios de unión en la superficie del nanocompuesto que requieren de iones As(III) para la difusión en sus poros. Además, los iones As(III) absorbidos en la superficie ejercen fuerzas repulsivas con los iones As(III) que se encuentran en el bulk [64].

Los nanocompuestos bentonita-quitosano tienen una relación remoción-tiempo muy buena. Los hace ideales para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico, en cortos períodos de tiempo, con óptimos resultados.

Es importante destacar que el ensayo de remoción en batch presenta un ambiente más agresivo, para ambos materiales absorbentes, que el del sistema filtrante basado en una columna. En el sistema en batch las esferas están en constante agitación, impactando unas con otras y contra las paredes del recipiente. Mientras que en la columna se espera que las esferas estén inmóviles y siendo atravesadas por un flujo constante de agua. Sin embargo, luego de la experiencia la integridad de las esferas en ambos casos fue buena ya que simple a vista se desprendió muy poco material y al tacto no se rompieron, indicando que su resistencia se considera aceptable para la aplicación en un futuro filtro.

4.7.3 Cinética de adsorción

Se realizó un análisis de la cinética de adsorción mediante los modelos de pseudo primer y segundo orden. Para predecir si la difusión dentro del adsorbato es la etapa controlante del proceso de adsorción, se utilizó el modelo de difusión intrapartícula. En todos ellos se emplearon los datos obtenidos en las remociones del tipo batch.

Los datos experimentales se analizaron desde un punto de vista matemático con el objeto de encontrar los parámetros e identificar el modelo cinético que mejor describe

el proceso de adsorción. En un principio se graficó q_e (cantidad absorbida en el equilibrio en mg/g) en función del tiempo para cada material (Fig.27). De estas gráficas se pudo obtener el valor de q_{exp} , siendo éste el mayor valor de las ordenadas.

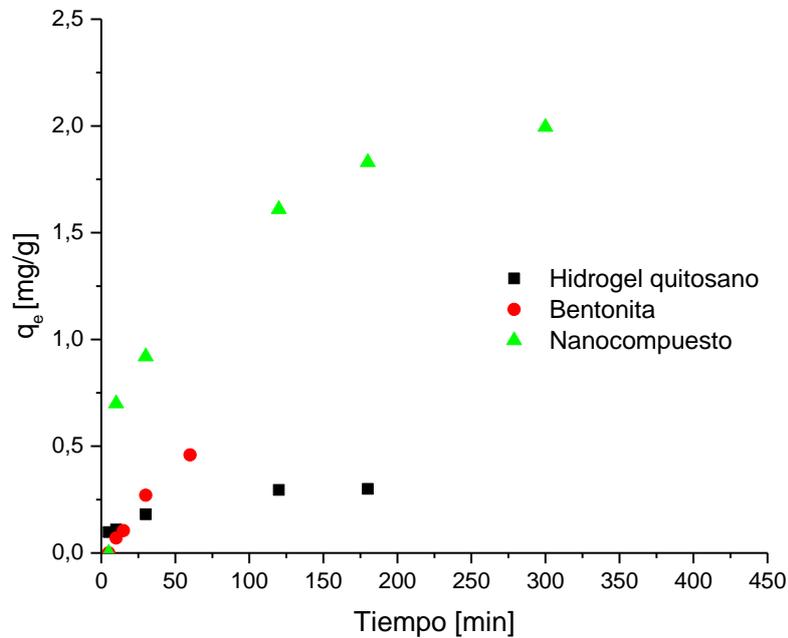


Figura 27. Cantidad absorbida en el equilibrio en función del tiempo.

En las Figuras 28, 29, 30, se observan las gráficas de $\log(q_e - q_t)$ vs t ; t/q_t vs t y sus aproximaciones lineales para los modelos de pseudo primer y segundo orden; q_e vs $t^{1/2}$ para la determinación de los parámetros del modelo de difusión intrapartícula. Todos ellos aplicados a la bentonita, los hidrogeles de quitosano y los nanocompuestos bentonita-quitosano, respectivamente. Los parámetros de cada modelo fueron obtenidos según lo explicado en el capítulo tres y se presentan en la Tabla 6.

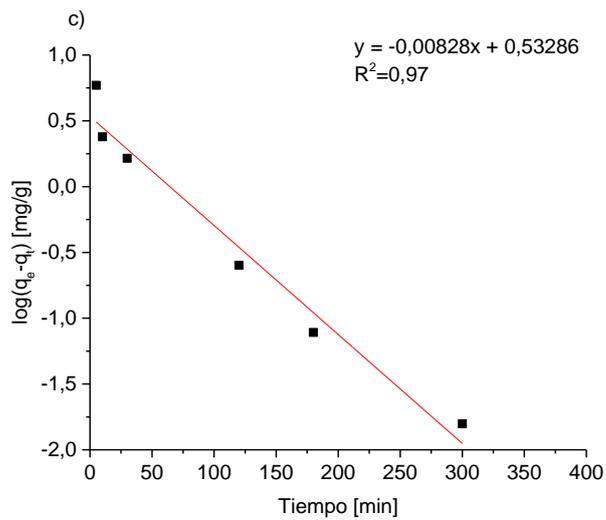
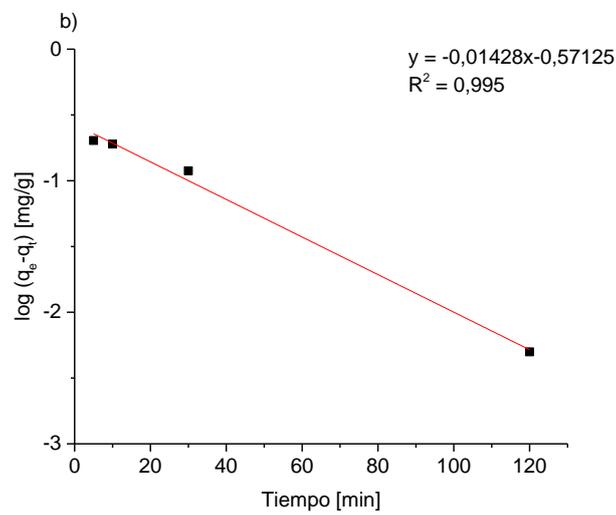
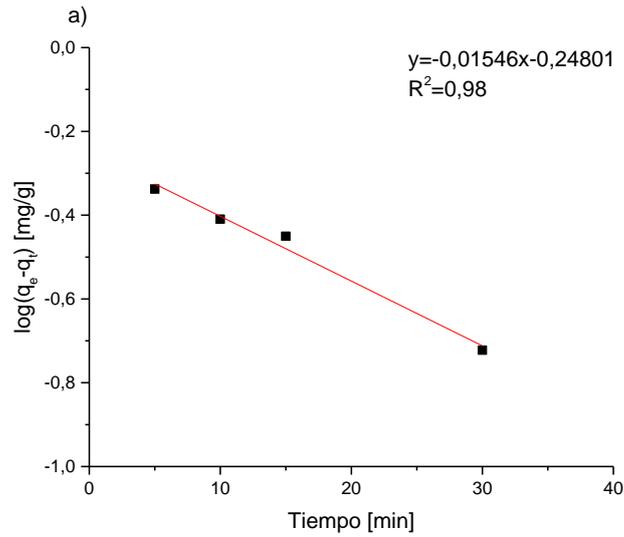


Figura 28. Regresiones lineales para el ajuste del modelo pseudo 1^{er} orden: a) hidrogel de quitosano b) bentonita, c) nanocompuesto quitosano-bentonita.

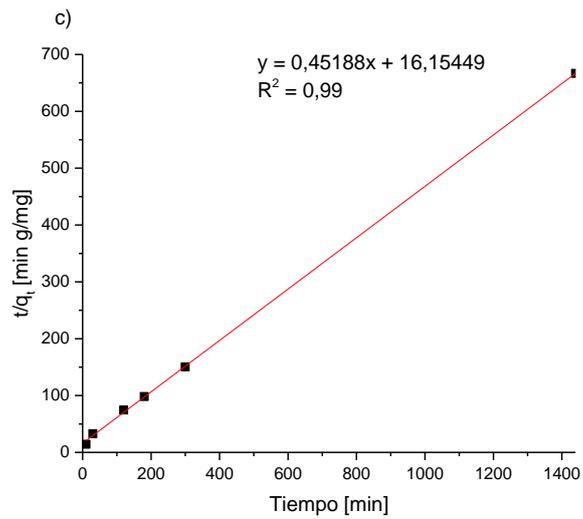
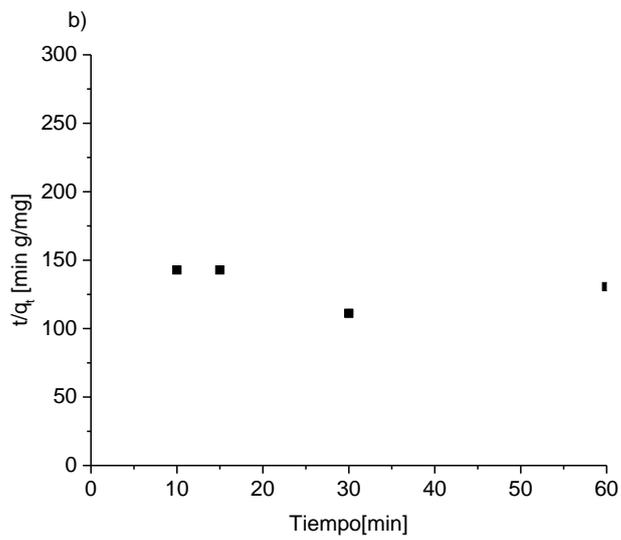
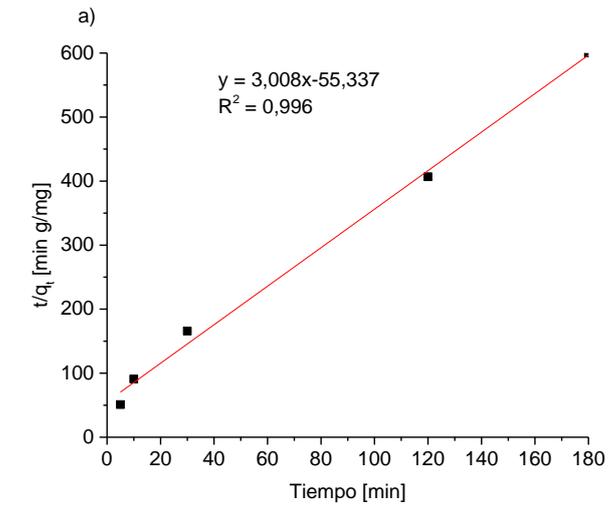


Figura 29. Regresiones lineales para el ajuste del modelo pseudo 2^{do} orden: a) hidrogel de quitosano, b) bentonita c) nanocompuesto quitosano-bentonita.

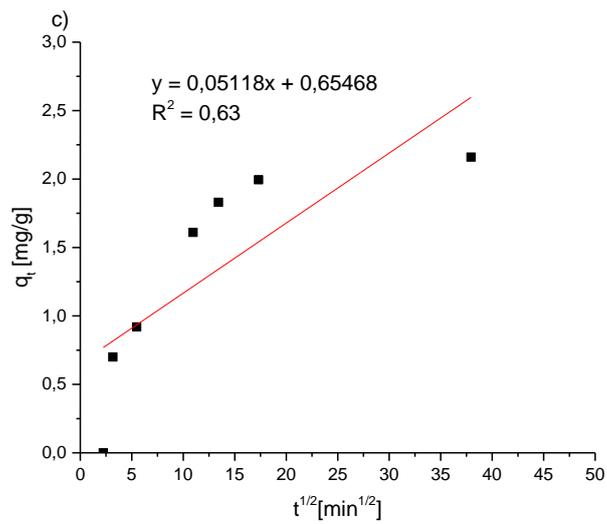
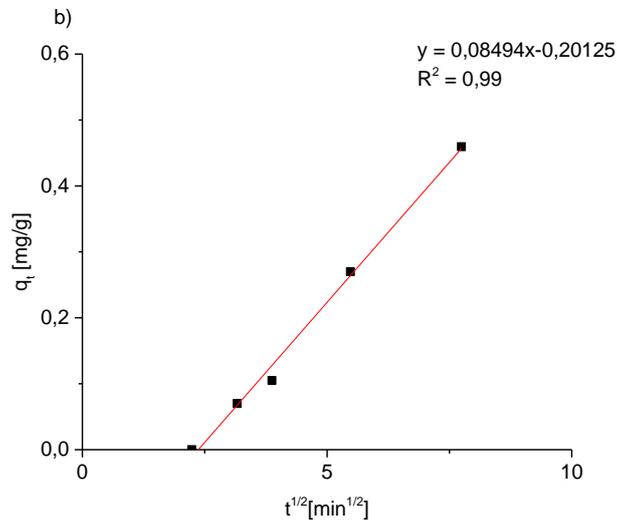
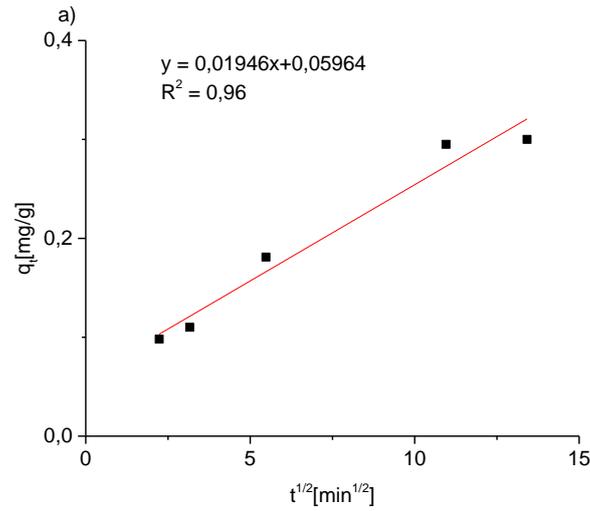


Figura 30. Regresiones lineales para el ajuste del modelo difusión intrapartícula: a) hidrogel de quitosano, b) bentonita, c) nanocompuesto quitosano-bentonita.

Tabla 5. Q_{exp} para la bentonita, quitosano y nanocompuesto.

Concentración inicial de arsénico			1 ppm
q_{exp} [mg/g]	<i>Bentonita</i>	<i>Quitosano</i>	<i>Quitosano - bentonita</i>
		0,46	0,30

Tabla 6. Parámetros de los modelos de pseudo primer y segundo orden y modelo intrapartícula.

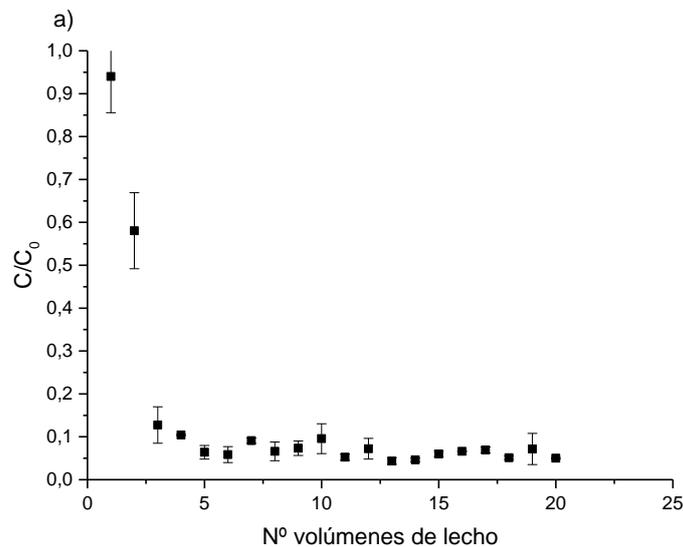
Modelo pseudo primer orden			
	<i>Bentonita</i>	<i>Quitosano</i>	<i>Quitosano - bentonita</i>
q_e (mg/g)	0,560	0,270	3,410
K_1 (min^{-1})	0,035	0,030	0,019
R^2	0,980	0,995	0,970
Modelo pseudo segundo orden			
q_e (mg/g)	-	0,33	2,210
K_2 ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)	-	0,16	0,013
H ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)	-	0,017	0,060
R^2	-	0,996	0,990
Modelo de difusión intrapartícula			
K_p ($mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$)	0,085	0,019	0,05
R^2	0,990	0,960	0,63

Al comparar los valores obtenidos para cada material, en el caso de la bentonita el modelo que más se ajusta es el de difusión intrapartícula debido a que posee el mayor coeficiente de correlación ($R^2=0,99$). Esto no es del todo cierto ya que la recta no pasa por el origen de coordenadas, lo que evidencia que no es el único mecanismo presente. El valor de coeficiente de correlación que le sigue es $R^2=0,98$, correspondiente al modelo de pseudo primer orden, por lo que los mecanismos controlantes de la velocidad del proceso para la bentonita son la transferencia de masa y la difusión intrapartícula [112]. Los hidrogeles de quitosano obtuvieron el coeficiente de correlación más alto correspondiente al modelo de pseudo segundo orden ($R^2=0,996$) por lo que podría decirse que el mecanismo controlante es la adsorción de los iones sobre la superficie del adsorbente. Por último, los nanocompuestos bentonita-quitosano obtuvieron el mayor coeficiente de correlación correspondiente al modelo de pseudo segundo orden ($R^2=0,99$), por lo que el paso controlante es la adsorción de iones en la superficie del

adsorbente [113]. El q_e de los modelos indicados más arriba para cada material difieren muy poco del valor experimental (q_{exp}). Sólo en el caso de la bentonita hay una diferencia notable (de 0,46 a 0,56) y esto puede deberse a poca cantidad de puntos experimentales que introducen un error en el cálculo analítico de q_e mediante los modelos.

4.7.4 Remoción en columna

De la misma manera que en la remoción del tipo batch, a partir de las concentraciones de arsénico en ppm se realizaron gráficas C/C_0 vs N° de volúmenes de lecho con el objetivo de analizar la influencia del tiempo de reacción sobre la adsorción de As (III) y poder demostrar la aplicabilidad de los materiales para remover arsénico en condiciones dinámicas. Siendo C = la concentración de arsénico en ppm a un tiempo t , C_0 = la concentración de arsénico 1 ppm, Volúmenes de lecho = la cantidad de volúmenes de agua tratada que recorren la altura total de la columna de material adsorbente. A continuación, se observan las gráficas para cada material:



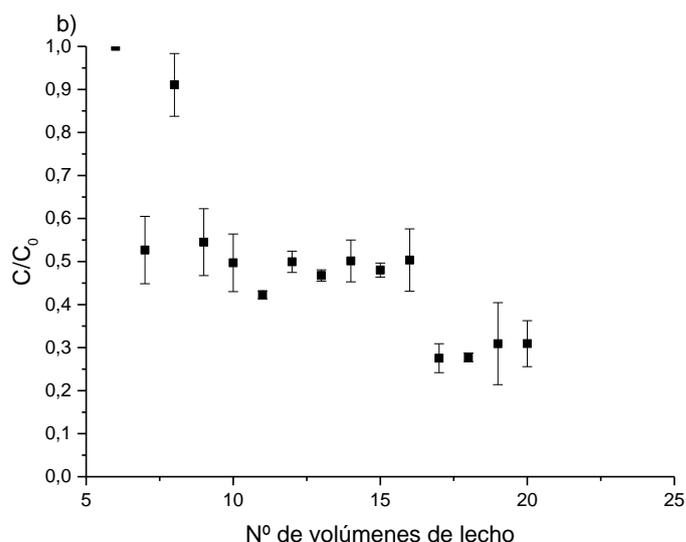


Figura 31. Concentración de arsénico en el efluente en función de lechos de volumen: a) Hidrogel quitosano, b) nanocompuesto quitosano-bentonita.

Como se puede ver en la Figura 31 a), en menos de 17 volúmenes de lecho, se absorbió el arsénico presente en solución. Esta cantidad es muy baja comparada con la utilizada en otras experiencias. Gupta [44] utilizó compuestos de quitosano-hierro, en donde fueron necesarios 50 volúmenes de lecho, utilizando la misma concentración inicial de arsénico para lograr el mismo resultado. De Marques Neto [114] desarrolló un adsorbente de quitosano-Fe (III) reticulado (Ch-FeCL), donde las concentraciones de As (V) y As (III) se redujeron de 0,5 a 0,01 mg / L con 759 y 60 volúmenes de lecho respectivamente. Si bien el C/C_0 alcanzado es menor al nuestro (0,02 contra 0,24), se necesitaron muchos más volúmenes de lecho para lograrlo. Gupta y Sankararamakrishnan también realizaron estudios de columna utilizando gránulos espaciadores de quitosano de hierro (ICS), que luego de su preparación se mantuvieron en solución de sacarosa dentro de un ambiente saturado para mejorar la porosidad. Los resultados mostraron que los ICS pudieron tratar 132 BV (volúmenes de lecho) de As (III) y 210 BV de As (V) desde una concentración inicial de 0,5 mg / L y pH 7 siendo la final igual a 20 $\mu\text{g} / \text{L}$. De la misma manera que las otras experiencias, se obtuvo una menor concentración final de arsénico, pero con una cantidad mucho mayor de volúmenes de lecho, otorgándoles a nuestros nanocompuestos bentonita-quitosano una mayor eficiencia. Boddu [39] usó un biosorbente constituido de alúmina cerámica recubierta

con quitosano (CCB) e informó que el punto de avance fue de alrededor de 40 y 120 BV para la eliminación completa de As (III) y As (V) en una concentración de 91 y 101 mg / L, respectivamente, en soluciones acuosas a pH 4. En este caso en particular, los resultados se acercan a los obtenidos en nuestra experiencia, pero con la diferencia que el pH empleado en nuestro caso no fue controlado y se dejó variar libremente, sin modificarse durante todo el procedimiento experimental. Esto logra la no utilización de bases y ácidos para corregir el pH, evitando un mayor costo de producción, presencia de residuos químicos y dificultad para verter las aguas residuales sin dañar el medio ambiente.

Comparando el hidrogel con el nanocompuesto, en el primer caso luego de la rápida adsorción del contaminante, la misma se mantiene en el tiempo sin tener fluctuaciones significativas. En cambio, al agregarle bentonita (Fig. 31 b)), se necesitaron más lechos de volúmenes para poder llegar a una concentración de arsénico de 0,2 mg / L (mayor a la obtenida por el hidrogel de quitosano). Se hubiese esperado que la remoción alcanzada por el nanocompuesto sea mayor, debido a que la adsorción de iones metálicos en la bentonita es a través del intercambio iónico con los contraiones de los pares de iones tensioactivos [115]. Esto indica que dicha arcilla posee muchos sitios disponibles para la adsorción del As(III) [116]. Este resultado puede deberse a la utilización de agua destilada de mala calidad en la solución de As(III), la cual posee muchos iones no deseados que compiten para absorberse en la arcilla, disminuyendo dichos espacios disponibles para la adsorción del arsénico. Si bien la adsorción del nanocompuesto fue menor, el comportamiento de éste en largos periodos de tiempo fue superior que en el quitosano. La remoción del arsénico fue continua y eficiente resultando la concentración del mismo, por debajo de los niveles admisibles. Sumado a esto, la utilización de bentonita como relleno disminuye los costos notoriamente. El uso de un mayor contenido de arcilla reduce el empleo del quitosano (más costoso) haciendo del nanomaterial en cuestión un firme contrincante para los métodos de tratamientos de aguas ya conocidos y descritos en el primer capítulo.



CAPÍTULO 5

PROYECTO DE INVERSIÓN DE NANOCOMPUESTOS ARCILLA-BENTONITA

5.1 Resumen ejecutivo

El proyecto de inversión presentado a continuación, se realizó para analizar la rentabilidad de la producción de nanocompuestos quitosano-bentonita para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico provenientes de fuentes subterráneas. La comercialización del producto se realizará en Argentina y el mismo se distribuirá en paquetes cerrados de 12 kg cada uno.

A partir del estudio del mercado y del análisis del sector productivo, se determinó la capacidad de producción de la planta y el precio de venta del producto. La producción aumentará año a año, teniendo como objetivo cubrir el 4% del mercado nacional al final de su vida útil, que se estimó en 5 años. Se calculó la Inversión Total necesaria para instalar la planta y ponerla en marcha, conjuntamente con los costos de producción. El precio de venta establecido, de acuerdo al análisis de la competencia, será de US\$ 50 por kilogramo de nanocompuestos y la Inversión Total necesaria será de US\$ 3.228.688. En el análisis de rentabilidad se utilizaron dos métodos: uno dinámico y otro estático. La Tasa Interna de Retorno (TIR) es el método dinámico usado. El valor obtenido fue del 17%, que comparándolo con la Tasa de Retorno Mínima Aceptable (TRMA) de 7,2%, resulta mayor, por lo que puede aconsejarse invertir en el proyecto. Para completar el análisis de rentabilidad se continuó con un método estático: el Tiempo de Repago. Con el mismo se estima el período de tiempo necesario para la recuperación del capital invertido. Efectuando los cálculos correspondientes se llegó a que el tiempo de repago es de aproximadamente 2 años y medio, determinándose así, que el proyecto puede considerarse rentable. Se concluyó que la Inversión para la instalación y puesta en marcha de una empresa ubicada en Cutral Co (Provincia de Neuquén) que fabrica nanocompuestos quitosano-bentonita para tratamientos de aguas contaminadas con arsénico, es aconsejable.

5.2 Antecedentes

Una de las técnicas líderes en el tratamiento de aguas residuales y aceptables para el medio ambiente, es la *adsorción*, debido a la simplicidad de funcionamiento, rentabilidad, mínima capacidad de producción, regeneración del adsorbente y sin producción de contaminantes tóxicos [4], [5].

La instalación y puesta en marcha de la mayoría de las empresas dedicadas al tratamiento de aguas requiere de una elevada inversión económica. Fluence Corp [117] es una empresa que se dedica, entre otros servicios, al tratamiento de aguas. Con respecto a la remediación de aguas con arsénico, utiliza distintos métodos que se eligen según las necesidades del cliente conjuntamente con el contexto del agua a tratar, en este caso aguas de fuentes subterráneas. Los procesos son: coagulación-filtración, oxidación-filtración, intercambio de iones, filtración de membrana y adsorción con medios específicos. Todos estos, a excepción del último, tienen sus desventajas como se mencionó en el capítulo 2, sección 2.4, en donde las más relevantes son sus altos costos, utilización de energía y químicos no amigables con el medio ambiente por ser no reutilizables. Es importante destacar, que las opciones de tratamiento están limitadas por regulaciones nacionales e internacionales para evitar que se modifique la calidad del agua. La adsorción en cuestión, es a través de medios de hidróxido de hierro. Este proceso es sencillo y de bajo costo, pero la dificultad radica en que el hidróxido de hierro puede ser natural o sintetizado. El primero, se encuentra en abundancia y por ende su costo es muy bajo pero su capacidad de adsorción de metales pesados no es tan eficiente. El segundo, se obtiene bajo condiciones extremas de temperatura y presión generando altos costos energéticos y residuos contaminantes hacia el medio ambiente [118], [119].

Por ello, existe una creciente necesidad en la búsqueda de adsorbentes de bajo costo, renovables, preferentemente amigables con el medio ambiente y disponibles localmente para la remoción de arsénico.

5.3 Análisis del mercado

El estudio de mercado tiene como finalidad cuantificar el número de individuos, empresas y otras entidades económicas generadoras de una demanda que justifique la puesta en marcha de un determinado programa de producción de bienes o servicios, junto con sus especificaciones y el precio que los consumidores estarían dispuestos a pagar por ellos. Es el primer paso que se lleva a cabo para decidir si se prosigue o no con la idea inicial de inversión y, además, proporciona información indispensable para investigaciones posteriores del proyecto, como los estudios para determinar su tamaño, localización e integración económica. También permite identificar los elementos que se deben tomar en cuenta no sólo en la evaluación del proyecto de instalación, sino en la estrategia de construcción y operación de la unidad económica que se analiza.

En este caso, el mercado estará constituido por el sector industrial, específicamente plantas depuradoras de agua.

La contaminación de agua por arsénico, si bien es una problemática mundial, se analizará a nivel nacional. La zona cacho-pampeana es la más afectada debido a procesos naturales como la actividad volcánica en los Andes, en donde la concentración de arsénico en aguas subterráneas asciende a más de 1mg/L, valor límite otorgado por la OMS y el Código Alimentario Argentino para el agua de consumo humano [31], [120]. En base a los datos encontrados se proyectó la demanda a nivel país. Actualmente, 4 millones de personas se encuentran expuestas a este metal pesado [121]. Se estima que el consumo diario de agua potable es necesaria en hombres es de 2,5 litros y en las mujeres de 2 litros. Haciendo un promedio entre ambos valores, el consumo diario por persona es de 2,25 litros. Este resultado multiplicado por los 4 millones de personas y los 365 días al año, se obtiene un total de 3.285 millones de litros de agua contaminada consumida anualmente.

Asumiendo entonces que dicha cantidad de agua es la que deberá ser tratada por medios de adsorción basados en nanocompuestos quitosano-bentonita y resulte apta para el consumo humano. Se plantea abastecer en el primer año un 2% de la demanda nacional, aumentando dicho valor en los años siguiente hasta alcanzar un 4%. El plan inicial de inversión buscará satisfacer la demanda del mercado nacional en forma gradual. Se construirá una planta con la posibilidad de agrandarla en un futuro. De esta

manera, el proyecto puede ser factible y lo más importante: la inversión inicial no es tan elevada.

Al conocer la demanda anual, en términos de litros de agua contaminada con arsénico, se realizó una correlación de dicho volumen con el número de nanocompuestos necesarios teniendo en cuenta la relación adsorbente/solución utilizada en los ensayos experimentales del tipo columna, obteniendo como resultado: 12 kg de adsorbente sirven para filtrar 20.000 litros de agua. A continuación, se tabulan los resultados (Tabla 7).

Tabla 7. Producción de nanocompuestos en cada año de la vida útil del proyecto.

Año	1	2	3	4	5
Mercado a cubrir	2%	2%	2.5%	3%	4%
Agua a tratar [ML]	65.700	65.700	82.125	98.550	131.400
Cantidad adsorbente [Tn]	40	40	50	60	80

5.4 Ingeniería de producción

La ingeniería de la producción contempla todas las acciones que llevan a la operación del proyecto, cuantificando todas las variables involucradas.

5.4.1 Capacidad de la planta

Es la capacidad instalada y se expresa en unidades de producción por año (producción al 100%, luego la planta puede trabajar a distintos porcentajes de utilización). Existen ciertos procesos o técnicas de producción que conllevan tecnología y equipos que exigen una escala mínima de aplicación, ya que por debajo de ella los costos serían demasiado altos. La misma se debe estimar en base a la demanda del producto, la disponibilidad de insumos, localización y plan de ventas proyectado. Entonces, es necesario construir una planta con una capacidad mayor al punto de operación máximo (80 Tn), para atender las demandas extraordinarias y posibles imprevistos. La capacidad de la planta será diseñada para producir 90 Tn de material adsorbente por año. La misma producirá de lunes a viernes ,20 días al mes, 12 meses al año.

5.4.2 Proceso de producción

Es el procedimiento técnico que se utiliza en el proyecto para obtener los bienes a partir de insumos y se identifica como la transformación de una serie de materias primas para convertirlas en artículos mediante una determinada función de manufactura.

En la Figura 32 se presenta la secuencia de las operaciones a las que se someten los insumos desde su estado inicial hasta llegar a obtener los productos en su estado final.

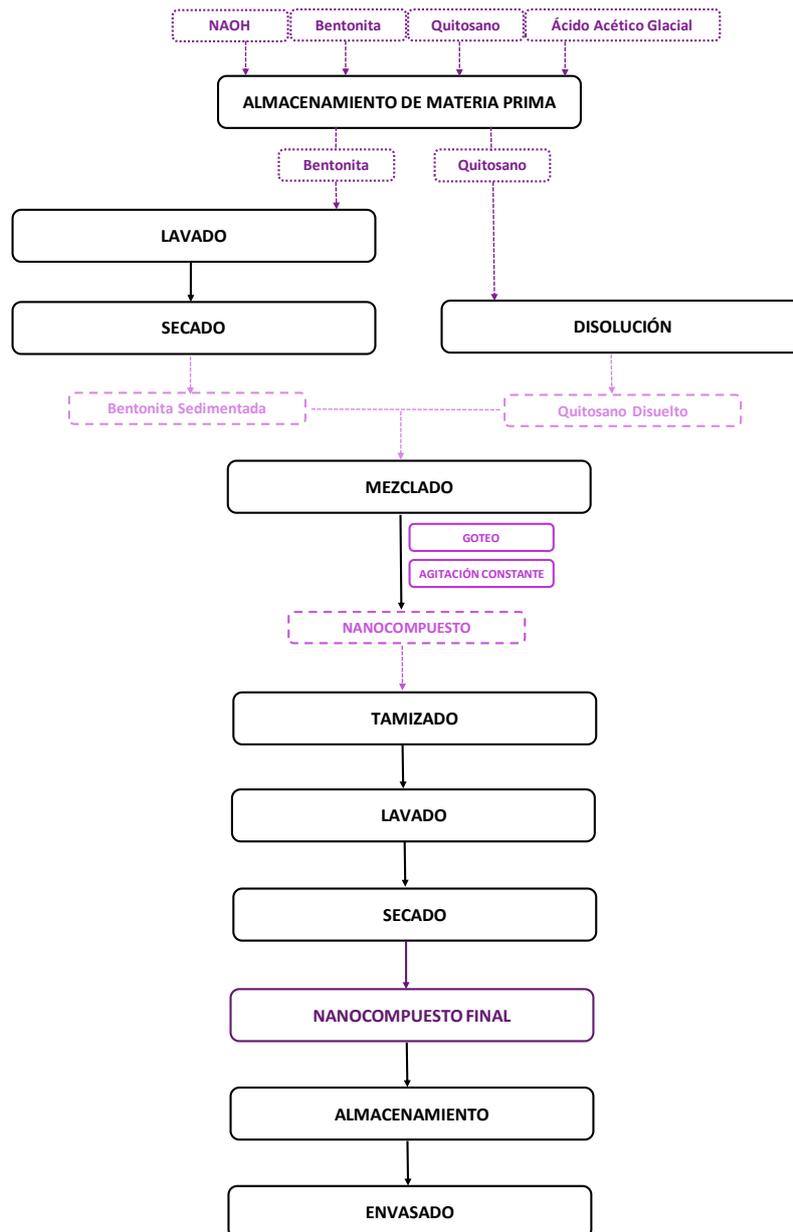


Figura 32. Diagrama de flujo del proceso de producción.

5.4.3 Localización

La planta de producción se localizará en el Parque Industrial Cutral Co, ubicado en Domingo Sabio 143 y Ruta 22, Cutral Co 8322, Provincia de Neuquén, Argentina. La elección de este lugar ha sido en base, exclusivamente, a un factor comercial. Éste es la proximidad a la empresa que comercializa la bentonita, que se encuentra en el mismo predio industrial. Esto permitirá una mejora en la logística y, sobre todo, una disminución de costos notable en el flete. El terreno deberá constar de 300 m², adquirido por US\$ 100.000.

5.4.4 Especificaciones de los equipos

La elección del tipo y capacidad de los equipos se basó en el trabajo de laboratorio. A partir de la cantidad de materia prima y soluciones utilizadas, se estimó a escala industrial lo necesario para producir los nanocompuestos requeridos para abastecer el mercado anteriormente planteado.

- *Hidrociclón*: es el encargado del lavado de la bentonita. Este equipo consta de un tanque, al cual se le agrega agua y luego bombea una pulpa constituida de impurezas y suciedad de la arcilla como un hidrociclón. Se precisará un equipo pequeño de 1 m³/h. (modelo FX25).



Figura 33. Hidrociclón.

- *Criba vibratoria.* Una vez obtenida la arcilla limpia, se manda a una criba escurridora en donde eliminará el agua.



Figura 34. Criba vibratoria.

- *Reactor industrial tipo batch:* Consiste en reactor con un agitador que homogeniza la mezcla. Se requiere 1 reactor en serie con capacidad de 1000 L y agitación de 20 rpm. En primera instancia, se producirá la disolución del quitosano mediante la agitación de la solución de ácido acético glacial al 1%. Luego, se incorporará la bentonita sedimentada para su posterior homogeneización. La salida del reactor deberá tener un cabezal de “*tipo lluvia*” que permita el goteo continuo de los nanocompuestos. De esta manera se simulará el goteo realizado en el laboratorio con pipeta Pasteur.



Figura 35. Reactor químico tipo batch.

- *Tanque industrial:* Se necesitarán 4 tanques verticales con una capacidad de 1000 L y con agitadores de flujo radial. La agitación será de 20 rpm. Aquí es donde se realizará el goteo de las perlas sobre la solución de NaOH 2,5 M.



Figura 36. Tanque industrial.

- *Tamizadora:* Para realizar la separación y lavado de partículas que luego serán depositadas en la cinta transportadora.



Figura 37. Tamizadora.

- *Cintas transportadoras:* Una de las cintas se encargará de llevar los nanocompuestos desde la zona de tamizado hasta la zona de secado industrial.

Una vez finalizado el proceso de secado, una segunda cinta se encargará de trasladarlas hasta la máquina de envasado.



Figura 38. Cinta transportadora.

- *Secador tipo Túnel:* El secado de los nanocompuestos será mediante la utilización de un secador Túnel. Se optó por este medio debido a que el pequeño tamaño del material precisa de la utilización de bandejas, conjuntamente con su alto rendimiento. Además, es un proceso continuo y de fácil automatización.



Figura 39. Secador tipo túnel.

- *Envasadora vertical:* Máquina envasadora la cual será la encargada de sellar los nanocompuestos en paquetes individuales de 12 kg cada uno. Este tipo de envasadora se utiliza, generalmente, para el envasado de pellets, haciéndolo adecuado para este tipo de material.



Figura 40. Envasadora vertical.

5.5 Aspectos administrativos

5.5.1 Estructura organizacional

A continuación (Fig. 41), se presenta el organigrama de la empresa. Éste representa gráfica y esquemáticamente la estructura organizacional en la que se muestran las relaciones que guardan entre si los órganos que la componen.

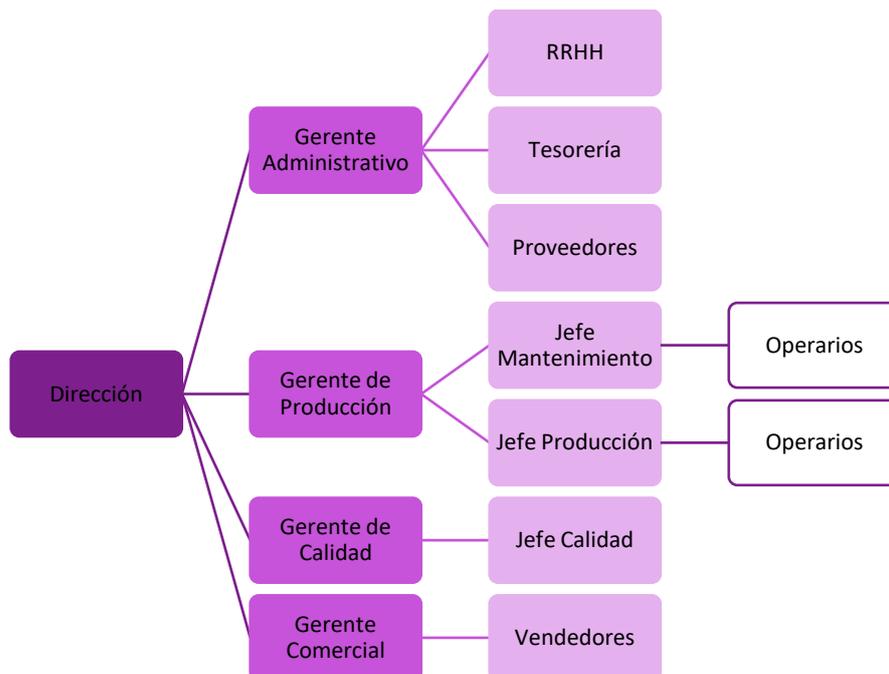


Figura 41. Propuesta de organigrama para la empresa.

5.5.2 Impactos social y ambiental

Actualmente, existe una creciente necesidad en la búsqueda de adsorbentes de bajo costo, renovables y disponibles localmente para la remoción de arsénico en aguas.

El agua es uno de los pilares fundamentales de toda sociedad, por lo que resulta primordial contar con todos los recursos necesarios para poder asegurar agua potable a toda la población [28]. Es por ello, indispensable, que el país posea una industria nacional capaz de proveer los insumos necesarios para garantizar en todas sus regiones, agua apta para el consumo humano. Para lograr este objetivo es necesario preparar materiales capaces de remover y/o tratar contaminantes, tanto en aguas que los contengan como en procesos de tratamiento de efluentes industriales, previo a su disposición final [4], [5]. Su uso efectivo beneficia a toda la sociedad al contar con recursos hídricos de buena calidad. Por otro lado, la utilización de materias primas sencillas y de bajo costo, capaces de ser procesadas mediante mínimo uso de recursos energéticos y sustancias auxiliares, constituye una estrategia promisoriosa por tener un gran impacto ambiental positivo [4], [5].

La planta no producirá desechos nocivos para el medio ambiente. El eventual quitosano o bentonita desperdiciado durante el proceso de síntesis se utilizará en posteriores ciclos como material de reciclado.

5.6 Plan de negocios

5.6.1 Herramientas de análisis: Análisis FODA

El análisis FODA es una herramienta que permite evaluar la situación presente de una empresa. Identifica y analiza amenazas y oportunidades que surgen del ambiente. También fortalezas y debilidades internas de la organización [122].

Las fortalezas incluyen capacidades, recursos y factores situacionales positivos e internos que podrían ayudar a la compañía, sirviendo a sus clientes para alcanzar sus objetivos. Las debilidades incluyen limitaciones internas y factores situacionales negativos que podrían interferir con el desempeño de la misma. Las oportunidades son

tendencias favorables en el entorno externo que la compañía podría ser capaz de explotar para obtener una ventaja. Las amenazas son tendencias externas desfavorables que podrían plantear desafíos al desempeño. El análisis FODA se detalla en la Tabla 8.

Tabla 8. Análisis FODA: Fortalezas, Oportunidades, Debilidades y Amenazas.

INTERNAS	<p>Fortalezas</p> <p>F1 Bajo Costo Producción.</p> <p>F2 Posibilidad de Aumento de Capacidad de Producción.</p> <p>F3 Producto amigable con el Medio Ambiente.</p>	<p>Debilidades</p> <p>D1 Alta Inversión Inicial</p> <p>D2 Logística y Distribución</p>
	EXTERNAS	<p>Oportunidades</p> <p>O1 Producto Novedoso.</p> <p>O2 Impacto Ambiental Positivo.</p> <p>O3 Precio Competitivo</p>
	POSITIVAS	NEGATIVAS

5.7 Evaluación económica

5.7.1 Análisis de inversión

Para calcular la Inversión Fija, se utilizó el método de estimación por factores [123]. El valor inicial que se precisa conocer para estimar dicha inversión es el valor de los equipos necesarios, ya instalados (IE). Estos valores fueron obtenidos de equipos similares y presupuestos solicitados a diferentes entidades, los mismos se detallan en la Tabla 9.

Tabla 9. Costo de los equipos.

Equipos	Marca	Cantidad	Costo(US\$)	Costo Instalado(US\$)	Impuestos (US\$)
Hidrociclón	WALKER Pumps	1	600	720	213
Criba vibratoria	JXSC	1	5.000	6.000	177,5
Reactor químico	Tanlet	1	10.000	12.000	3.500
Tanque Industrial	SHNGU	4	4.000	4.800	1420
Tamizadora	Techang	1	1.300	1.560	461,5
Cinta transportadora	Karat	2	2.000	2.400	852
Secador tipo túnel	Appearance	1	7.936	9.523	2.817,28
Envasadora vertical	CORETAMP	1	3.000	3.600	1.065

Teniendo en cuenta la complejidad de los equipos e instalación, se consideró que la ingeniería es inmediata por lo que al valor de adquisición de cada equipo se le sumo un 20% del mismo [124]. Se consideró también, el costo adicional atribuido a los impuestos de importación constituidos por: 14 % de derechos de importación (DDI), 0,5% de tasa estadística y 21 % del IVA, todos ellos sobre el valor de adquisición de los equipos (información brindada por un agente aduanero). El terreno fue adquirido en US\$ 100.000 y costo del m² de construcción fue valuado en US\$ 750. Sumando los valores correspondientes a cada equipo con su instalación, se obtuvo un IE igual a US\$ 70.621 Para lograr la estimación de la Inversión Fija, se utilizó el método de los factores [125] para aquellos componentes desconocidos de la misma.

Calculado el IE juntos a los factores asumidos para los distintos componentes de la inversión (Tabla 10) se determinó que la Inversión Fija es: US\$ 2.844.261 La misma se obtuvo a partir de la Ecuación 11.

$$I_F = I_E \times (1 + \sum f_{directos}) \times (1 + \sum f_{indirectos}) \quad \text{Ecuación 11.}$$

Donde I_E es el valor de los equipos instalados y ambas sumatorias de $F_{directos}$ y $F_{indirectos}$ corresponden a la suma de los factores asumidos para los componentes de la Inversión Fija directos e indirectos, respectivamente.

Tabla 10. Factores para estimar Inversión Fija.

	Factor	Criterio elección
Componentes directos		
<i>Tuberías de proceso</i>	0,2	Procesos mixtos
<i>Instrumentación</i>	0,075	Control parcialmente automatizado
<i>Edificios de fabricación</i>	-	200m ² x 750 U\$/m ² = 1.500.000 U\$
<i>Plantas de servicios</i>	0,15	Adición considerable a las existentes
<i>Conexiones entre unidades</i>	0,025	Entre unidades de servicios
$\sum f_{directos}$	0,45	
Componentes indirectos		
<i>Ingeniería y construcción</i>	0,275	Ingeniería inmediata
<i>Factor de tamaño</i>	0,1	Unidad comercial pequeña
<i>Contingencias</i>	0,4	Variables imprevistas
$\sum f_{indirectos}$	0,775	

La Inversión del Capital de Trabajo (I_w) se estimó en un 10% de la Inversión Fija Total, dando un valor igual a US\$ 294.426 [124].

Por otro lado, el precio de venta por kilogramo de nanocompuestos se estableció en US\$ 50. Aunque es un producto actualmente inexistente resultando nuevo en el mercado, se intentó comparar dicho valor con los posibles productos competitivos en el mismo. A modo de referencia se menciona el hidróxido de hierro para tratar aguas contaminadas con metales pesados, el cual ronda en los 100-220 US\$ por kilogramo.

5.7.2 Análisis de costos

A continuación, se detallan los costos de producción tanto variables como fijos, y cómo fueron estimados.

5.7.2.1 Costos variables

Materia prima. Las materias primas necesarias, la cantidad necesaria y su precio, provenientes de diferentes entidades, se detallan en la Tabla 11. El costo total unitario de materia prima es de 11,51 US\$/kg.

Tabla 11. Precio y cantidad de materias primas.

Materia prima	Precio (US\$/kg)	Cantidad requerida por kg de nanocompuestos	Costo (US\$)
<i>Quitosano</i>	25	0,44	11
<i>Bentonita</i>	0,5	0,7	0,35
<i>NaOH</i>	0,5	0,22	0,11
<i>Ácido acético [L]</i>	0,231	0,22	0,05

Envases. El embalaje del producto finalizado consiste en una bolsa de polietileno. Dicho film es termosellable y tiene precio de 0,30 US\$ /m [126]. Por cada medio metro de bolsa de polietileno, se pueden empaquetar hasta 12 Kg de nanocompuestos obteniendo así un costo de 0,0125 US\$/Kg.

Mano de obra. Dicho costo incluye los sueldos de los operarios y/o empleados cuyos esfuerzos están directamente asociados al producto elaborado. Para la fábrica trabajando al 100% de su capacidad se requieren 7 empleados, trabajando 20 días al mes, 12 meses al año, 8 horas diarias, con un costo de 1.000 \$/hora-hombre (valor actual para operarios no calificados fijado por la Federación de trabajadores de industria de la alimentación), con cargas sociales, asumiendo el actual salario de operarios no calificados en el Parque Industrial ubicado en Mar del Plata. Esto da un valor de US\$ 89.600 cuando la planta opera al 100%.

Supervisión. Se requiere 1 supervisor para el 100% de la capacidad y se estima como el 25% del costo de mano de obra [127]. Esto da un valor de US\$ 22.400 cuando la planta opera al 100%.

Servicios. En el laboratorio se utilizó agua destilada para la formación de los nanocompuestos. Esto no es rentable en su uso a escala industrial por los altos precios de la misma. De este modo, para realizar el análisis se propuso su reemplazo por agua de red. Se calculó que por día en la planta se utilizan 20 m³ de agua a la máxima capacidad de producción. El costo del servicio de agua resulta de 38.102 \$/año considerando la tarifa actualizada (2021) de EPAS (Ente Provincial de Agua y Saneamiento [128]) de Neuquén, que es de 13,23 \$/m³. El gasto energético se calculó a partir del consumo de los equipos, que se detallan en la Tabla 12. El mismo resulta de 157.824 \$/año, produciendo a la máxima capacidad, teniendo en cuenta que la tarifa provista para las industrias por EDERSA [129] , consta de un cargo fijo bimestral de 1.757,6 \$ y un cargo variable de 4,35\$ x kW/h. Estos costos se pasaron a dólares según la cotización a la fecha (junio 2021) debido a que los precios de los equipos y la materia prima están expresados en esta moneda. Cabe aclarar que no fue tomada en cuenta la variabilidad del tipo de cambio.

Tabla 12. Consumo energético de los equipos.

Equipo	Gasto energético [kW/h]
<i>Secador tipo Túnel</i>	10
<i>Cinta transportadora x 2</i>	1
<i>Tanque Industrial x 4</i>	7,5
<i>Reactor Químico</i>	37
<i>Criba vibratoria</i>	1
<i>Envasadora vertical</i>	2,2
Total consumo equipos x hora	82,2
Total consumo equipos x año	157.824

Mantenimiento. Los costos de mantenimiento se estiman como el 7% de la inversión fija [127] para el 100% de la capacidad de la planta, siendo éste de 199.098 US\$.

Suministros. Los costos de suministros se estiman como el 0,75% de la inversión fija [127] para el 100% de la capacidad de la planta, siendo éste de 21.332 US\$.

Laboratorio. El costo de laboratorio se estima como el 11% del costo de mano de obra [127], siendo este valor de 102.256 US\$.

No se consideran costos por actividades de investigación y desarrollo. La empresa cubrirá inicialmente un 2% del mercado (40 Toneladas al año) y se pretende que cada año el producto se vuelva cada vez más conocido de modo que cubra de manera progresiva hasta alcanzar un 4% del mercado en el último año. A continuación, en la Tabla 13, se especifican los costos de producción variables.

Tabla 13. Costos variables.

Costos Variables (US\$)					
<i>Año</i>	1	2	3	4	5
<i>Punto operación [Tn]</i>	40	50	50	60	80
<i>Materia prima</i>	460.400	575.500	575.500	690.600	920.800
<i>Envases</i>	250	500	500	750	1.000
<i>Mano de obra</i>	22.400	44.800	44.800	67.200	89.600
<i>Supervisión</i>	5.600	11.200	11.200	16.800	22.400
<i>Servicios</i>	1.469	2.613	2.613	4.149	4.901
<i>Mantenimiento</i>	99.549	125.432	125.432	149.323	199.098
<i>Suministros</i>	10.666	13.439	13.439	15.999	21.332
<i>Laboratorio</i>	25.564	51.128	51.128	76.692	102.256
CVT	533.898	709.612	709.612	883.513	1.177.387

5.7.2.2 Costos Fijos

Los costos fijos se encuentran detallados a continuación:

Tabla 14. Costos Fijos.

Costos Fijos (US\$)		
<i>Costos de Inversión</i>	Depreciación	568.852
	Impuestos	42.664
	Seguros	21.332
<i>Costos ventas y distribución</i>		120.000
<i>Costos de administración y dirección</i>		26.880
CFT		779.728

Costos de inversión. El cálculo de costos de *depreciación* se realiza a partir de la *Ecuación 12* [127]. Para ello se consideró que la vida útil del proyecto (n) es de 5 años, que el método de depreciación es el método de línea recta, y que el valor residual al final de la vida útil (L) es de US\$ 568.882 (20% de la inversión fija).

$$\text{Valor depreciado anual} = \frac{1}{n} \times (I_F - L) \qquad \text{Ecuación 12.}$$

Impuestos. Se consideran como un 1,5% de la Inversión Fija [127].

Seguros. Se estiman como un 0,75% de la Inversión Fija [127].

Ventas y distribución. Incluye salarios y gastos de oficinas de ventas y gastos en embarque transporte. Se considera que los gastos son medios porque existe poco personal de ventas. Por lo tanto, no existe alto costo en salarios y se estima costo de 3% de ingreso por ventas [127].

Administración y dirección. Incluye todos los gastos de la administración y dirección de la empresa. Teniendo en cuenta el organigrama de la empresa, se considera que los gastos de este rubro son medios y se estima como el 30% del costo de la mano de obra en el punto máximo de operación [127].

5.7.3 *Análisis rentabilidad*

Para analizar la rentabilidad de este proyecto, se considera que la tasa impositiva es 35% y la tasa de rentabilidad mínima aceptable es del 7,2% que es igual a la tasa que ofrece el Banco Central de la República Argentina con el bono Bonar 2022 [130]. A continuación, en la Tabla 17, se muestra el cuadro de fuentes y usos de fondos durante la vida útil del proyecto.

Tabla 15. Cuadro de fuentes y usos (US\$).

	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
FUENTES					
Capital propio	3.228.688	-	-	-	-
Crédito banco	-	-	-	-	-
Ventas totales	2.000.000	2.500.000	2.500.000	3.000.000	4.000.000
Total a	5.228.688	2.500.000	2.500.000	3.000.000	4.000.000
USOS					
Activo fijo	2.944.261				
Activo trabajo	284.426				
Costos de producción (C/D)	1.882.478	2.058.192	2.058.192	2.232.093	2.525.967
Total b	4.826.739	2.058.192	2.058.192	2.232.093	2.525.967
BNAI	401.949	441.808	441.808	767.907	1.474.033
Impuestos	411.323	154.633	154.633	268.767	515.912
Beneficio neto	360.816	287.175	287.175	499.140	958.121
Depreciación	568.852	568.852	568.852	568.852	568.852
Flujo de caja	929.668	856.027	856.027	1.067.992	1.526.973

Para determinar la rentabilidad del proyecto, se utilizaron dos criterios: el tiempo de repago (n_r), como método estático, y la tasa interna de retorno (TIR), como método dinámico. La tasa interna de retorno (TIR), se determinó utilizando la Ecuación 13.

$$\sum_{j=1}^n \frac{FC_j}{(1+r)^j} - I_T = 0$$

Ecuación 13.

Donde I_T es la inversión total, FC el flujo de caja y r la TIR. Es necesario aclarar que al último flujo de caja se le debe sumar el capital de trabajo y el valor residual al final de la vida útil (L). Para que este criterio determine que el proyecto es rentable, la tasa interna de retorno (TIR) debe ser mayor o igual a una tasa de rentabilidad mínima aceptable (TRMA).

El valor de TIR resultó ser igual a 17%. Comparando este valor con la TRMA, se puede observar que el valor de la TIR obtenido es notoriamente mayor. Según el análisis de este método, el proyecto podría resultar rentable.

Para completar el análisis de rentabilidad se calculó el tiempo de repago. Para determinarlo se utilizó el método gráfico, como se muestra en la Figura 42, debido a que los flujos de caja son distintos todos los años.

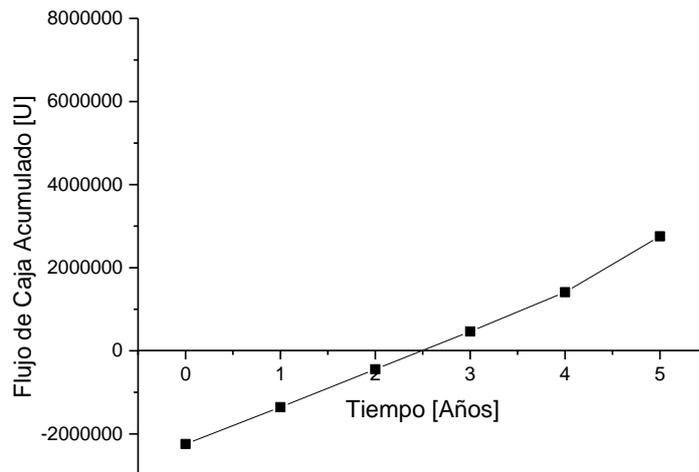


Figura 42. Flujo de caja en función del tiempo.

Para determinar si el proyecto es rentable, el valor temporal de repago obtenido debe ser igual o menor a la mitad de la vida útil del proyecto.

De la Figura 42, se obtuvo como resultado un tiempo de repago de 2,5 años. Considerando los resultados obtenidos por medio de ambos métodos (dinámico y estático) se concluyó que el proyecto es rentable.

5.7.4 Punto de equilibrio

El punto de equilibrio es el nivel de producción para el cual los gastos igualan a los ingresos, obteniéndose beneficio cero, es decir, es el punto a partir del cual se empiezan a percibir ingresos por ventas [131]. Se calculó mediante la Ecuación 14.

$$N_{equilibrio} = \frac{CF_{total}}{P_{venta} - CV_{unitario}} \quad \text{Ecuación 14.}$$

Dónde:

- $CF_{TOTAL} = \text{US\$ } 779.728$
- $CV_{UNITARIO} = \text{US\$ } 14,71$
- $P_{VENTA} = \text{US\$ } 50$

El punto de equilibrio obtenido es de 22 toneladas/año. Para esta cantidad producida, los ingresos por ventas y los costos totales de producción resultan iguales US\$ 1.104.744.

5.7.5 Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad es una técnica que permite evaluar el impacto de una modificación en los valores de las variables más importantes sobre los flujos de caja, y consecuentemente, si son rentables. Existen variables controlables y variables incontrolables. Cuando una de las variables del proyecto se modifica, mientras el resto se mantiene constante, se obtiene un nuevo valor de rentabilidad (Valor presente o TIR). Para la realización de este análisis, se proponen dos situaciones en las cuales el precio de venta y la materia prima varían un 20 % manteniendo el resto de las variables constantes [131]. Se considera que la demanda es relativamente inelástica y, por lo tanto, el precio de venta no afecta a la cantidad demandada del bien y al ingreso total por ventas. De esta manera, se evaluarán los nuevos valores del TIR que pueden ser observados en las Tablas 16 y 17.

Tabla 16. Análisis de sensibilidad al modificar el precio de venta.

	Pv (US\$/kg)	Precio relativo	TIR	TIR relativo
<i>Base</i>	50	1,2	14%	2%
<i>Aumento 20%</i>	60		28%	
<i>Base</i>	50	0,8	14%	-0,14%
<i>Disminución 20%</i>	40		-2%	

Tabla 17. Análisis de sensibilidad al modificar el precio de la materia prima.

	MP (US\$/kg)	Precio relativo	TIR	TIR relativo
<i>Base</i>	11,51	1,2	14%	0,78%
<i>Aumento 20%</i>	13,81		11%	
<i>Base</i>	11,51	0,8	14%	1,28%
<i>Disminución 20%</i>	9,21		18%	

Las variaciones relativas del precio de venta y de la TIR, se representaron gráficamente en la Figura 43.

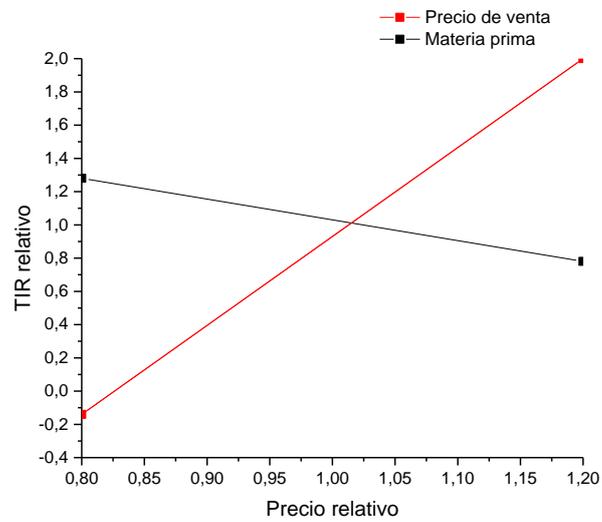


Figura 43. Análisis de sensibilidad variando el precio de venta y la materia prima un 20%.

La pendiente del gráfico obtenido para la variación del precio de venta es de 5,35. En el caso de la materia prima, se obtiene una pendiente de -1,25. Por lo tanto, el proyecto es más sensible al cambio de precio de venta que al de la materia prima.



CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

6.1 Análisis y conclusiones de los experimentos

Los nanocompuestos bentonita-quitosano se prepararon con éxito empleando un procedimiento simple y de bajo costo.

Se realizó el estudio en profundidad de una bentonita comercial proveniente de un yacimiento nacional, con el fin de obtener información acerca de su composición, estructura y propiedades antes y después del proceso de sedimentación. Conjuntamente los ensayos de Fluorescencia de Rayos X y los de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier brindaron datos acerca de la composición y vibración de enlaces típicos de la montmorillonita, principal componente de la bentonita utilizada. Luego con la Difracción de Rayos X (DRX) fue posible afirmar que después del proceso de sedimentación (lavado, centrifugado, secado y molido) se eliminaron impurezas obteniendo la purificación de la arcilla. También hubo una disminución en la cristalinidad, que si bien no es lo ideal, no afectó su aplicación como relleno para la remediación de aguas con arsénico.

Por otro lado, las experiencias de grado de hinchamiento y fracción soluble, revelaron que al agregar bentonita al hidrogel de quitosano, su capacidad de hinchamiento aumenta de 500% a 600% aproximadamente. Si bien, el hidrogel de quitosano por si solo tiene un hinchamiento elevado, se logró optimizar esta propiedad al incorporar la bentonita. Con respecto a la fracción soluble esta disminuyó, gracias a la capacidad de retención de agua que tiene la bentonita por su estructura en capas y su capacidad de intercambio iónico (CEC). El valor de esta medida fue determinado anteriormente por el grupo de trabajo resultando ser de 25,2 meq/100g.

En el TGA se pudo observar que la estabilidad térmica disminuyó al agregarle el relleno al hidrogel de quitosano, lo cual no era lo deseado. Esto en un principio, se otorgó a que la arcilla en el nanocompuesto actuó de manera catalítica acelerando la descomposición y por ende disminuyendo la estabilidad térmica.

Las imágenes SEM posibilitaron discernir las diferencias entre las superficies de los materiales. La del hidrogel fue porosa y al agregarle bentonita resultó ser densa y aglomerada como se esperaba. Además, se obtuvieron los diámetros promedios de los

hidrogeles de quitosano y los nanocompuestos, siendo éstos de 4,1 mm y 4,46 mm respectivamente.

Las remociones de arsénico pudieron realizarse a través de métodos cinéticos (batch) y continuos (columna). Estos estudios revelaron que en ambos se obtiene una alta adsorción del contaminante. Sin embargo, comparando con la bibliografía, los métodos de columna tienen mejores resultados en largos periodos de tiempo y su aplicabilidad a nivel industrial es más sencilla, por ejemplo, no se necesitan de grandes reactores químicos con agitación. Se consideró a este último como el mejor entre ellos. Los nanocompuesto bentonita-quitosano comparados con los hidrogeles de quitosano, en los estudios de columna, tuvieron mejores resultados. No obstante, a la hora de desarrollar un material, no solo se tiene en cuenta su efectividad sino también los costos y así obtener una relación remoción-costo óptima. Los nanocompuestos al tener bentonita como relleno, disminuyeron notoriamente los costos de la materia prima y el impacto ambiental (material de origen natural sin químicos agregados) convirtiéndolos en un material no sólo eficiente sino también accesible para poder combatir esta gran problemática de la contaminación de aguas con arsénico.

6.2 Análisis y conclusiones del proyecto de inversión

El estudio de la rentabilidad para la instalación de una empresa que produzca nanocompuestos bentonita-quitosano para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico de fuentes subterráneas y que pretende abastecer un 4% del mercado en el territorio argentino.

La inversión inicial se estima en US\$ 3.228.688. La vida útil del proyecto será de 5 años y anualmente variará el punto de operación. En el último año se planea trabajar al mayor punto de operación, el cual es del 100%, correspondiente a una producción de 80 Toneladas (anuales del nanocompuesto). El costo fijo total es de 779.728 US\$/año y el costo variable unitario es de 14,71 US\$/kg.

El precio de venta de nanocompuestos se estableció en US\$ 50 por kilogramo y así insertarlo al mercado como un producto nuevo y novedoso, pero con un precio competitivo.

Con los resultados obtenidos en el análisis de rentabilidad (utilizando los métodos del tiempo de repago y de la TIR) se puede considerar que el proyecto es rentable. Esto surge de haber obtenido una TIR del 17% (comparada con una TRMA de 7.2%) y un tiempo de repago aproximadamente igual a dos años y medio.

Del análisis de sensibilidad, que se realizó en función de la TIR, se pudo observar que los cambios en el precio de venta son más importantes que los producidos en la modificación del valor de la materia prima.

6.3 Trabajos a futuro

Se proponen los siguientes ítems para continuar con el estudio de los sistemas propuestos desarrollados en el presente trabajo:

- *Mejorar la formulación de los nanocompuestos:* Realizar variaciones en la concentración del hidróxido de sodio (entre 0,25 y 2,5 M), utilizado durante la síntesis, a fin de abaratar costos sin perder calidad en el producto. Así mismo variar la proporción quitosano-bentonita, experimentando con un mayor contenido de bentonita podría traer ventajas tecnológicas y sobre todo de impacto ambiental.
- *Optimizar la producción de las perlas:* En el laboratorio se utilizó una pipeta Pasteur para formar los nanocompuestos, de manera que fue difícil mantener una homogeneidad de tamaño entre los mismos. Desarrollar un método de goteo automático podría mejorar la uniformidad de tamaños y en consecuencia la capacidad de adsorción del sistema en general. Si bien en la parte económica se realizó un escalado de la producción de perlas, es importante continuar trabajando con este tema, pues permitiría alcanzar una mayor producción con menores tiempos y costos.
- *Profundizar los estudios en columna:* Realizar variaciones en el caudal para acelerar el proceso y observar cómo se comporta el material expuesto a una mayor cantidad de agua por minuto. Utilizar diferentes columnas, es decir distintos diámetros de tubos, estudiando si la remoción se optimiza aumentando o disminuyendo éste mismo. Además, analizar si es posible la reutilización del

material y determinar cómo disminuye su capacidad de remoción luego de cada aplicación.

- *Cambiar el método de medición del Arsénico:* La utilización de técnicas de caracterización como Generación de Hidruros (HG) asociada con Espectrometrías de Absorción Atómica (AAS) y Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma inductivamente Acoplado (ICP-OES), por ejemplo, permitiría medir éste metal pesado de manera instantánea y exacta, en comparación con el usado en la presente experiencia (método azul de molibdeno).
- *Analizar la deposición final de los nanocompuestos:* Luego de la utilización de los nanocompuestos es importante determinar cómo y dónde desecharlo, una vez que se termina la capacidad de adsorción del metal pesado.

Referencias

- [1] M. G. Valladares-Cisneros, C. Valerio Cárdenas, P. de la Cruz Burelo, and R. M. Melgoza Alemán, "Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales," *Rev. Ing. Univ. Medellín*, vol. 16, no. 31, pp. 55–73, 2017, doi: 10.22395/rium.v16n31a3.
- [2] I. Ali and V. K. Gupta, "Advances in water treatment by adsorption technology," *Nat. Protoc.*, vol. 1, no. 6, pp. 2661–2667, 2007, doi: 10.1038/nprot.2006.370.
- [3] K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, and S. Pattabhi, "Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions," *Bioresour. Technol.*, vol. 87, no. 1, pp. 129–132, 2003, doi: 10.1016/S0960-8524(02)00201-8.
- [4] M. Sugunaa and N. S. Kumara, "Studies on Arsenic (III) biosorption from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked chitosan beads," *Res. J. Chem. Environ.*, vol. 18, no. 4, pp. 62–71, 2014.
- [5] C. F. Carolin, P. S. Kumar, A. Saravanan, G. J. Joshiba, and M. Naushad, "Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 2782–2799, 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.05.029.
- [6] J. Guo, S. Luo, Z. Liu, and T. Luo, "Direct Arsenic Removal from Water Using Non-Membrane, Low-Temperature Directional Solvent Extraction," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 65, no. 6, pp. 2938–2946, 2020, doi: 10.1021/acs.jced.9b00936.
- [7] G. Ungureanu, S. Santos, R. Boaventura, and C. Botelho, "Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption," *J. Environ. Manage.*, vol. 151, pp. 326–342, 2015, doi: 10.1016/j.jenvman.2014.12.051.
- [8] I. Ali, T. A. Khan, and M. Asim, "Removal of arsenic from water by electrocoagulation and electrodialysis techniques," *Sep. Purif. Rev.*, vol. 40, no. 1, pp. 25–42, 2011, doi: 10.1080/15422119.2011.542738.

- [9] G. Z. Kyzas and K. A. Matis, "Electroflotation process: A review," *J. Mol. Liq.*, vol. 220, pp. 657–664, 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.04.128.
- [10] E. Lacasa, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, and F. J. Fernández, "Electro-oxidation of As(III) with dimensionally-stable and conductive-diamond anodes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 203–204, pp. 22–28, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.059.
- [11] A. E. Delgadillo-López¹, C. A. González-Ramírez, F. Prieto-García, J. R. Villagómez-Ibarra, and O. Acevedo-Sandoval², "Fitorremediación: una alternativa para eliminar la contaminación," 2011. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S1870-04622011000200002&script=sci_arttext.
- [12] R. Singh, S. Singh, P. Parihar, V. P. Singh, and S. M. Prasad, "Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 112, pp. 247–270, 2015, doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.10.009.
- [13] J. L. Fernández-Turiel, G. Galindo, M. Á. Parada, D. Gimeno, M. García-Vallès, and J. Saavedra, "Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento," *II Semin. Hisp. sobre temas actuales Hidrol. Subterránea IV, Congr. Hidrogeológico Argentino, 25 y 28 Oct. 2005.*, no. April 2020, p. 22, 2005, [Online]. Available: <https://digital.csic.es/handle/10261/27257>.
- [14] K. H. Goh, T. T. Lim, and Z. Dong, "Enhanced arsenic removal by hydrothermally treated nanocrystalline MG/AL layered double hydroxide with nitrate intercalation," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 7, pp. 2537–2543, 2009, doi: 10.1021/es802811n.
- [15] D. Setyono and S. Valiyaveetil, "Chemically modified sawdust as renewable adsorbent for arsenic removal from water," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 12, pp. 2722–2729, 2014, doi: 10.1021/sc500458x.
- [16] C. Luengo, V. Puccia, and M. Avena, "Arsenate adsorption and desorption kinetics on a Fe(III)-modified montmorillonite," *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 2–3, pp. 1713–1719, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.074.
- [17] D. Mohapatra, D. Mishra, G. R. Chaudhury, and R. P. Das, "Arsenic(V) adsorption mechanism using kaolinite, montmorillonite and illite from aqueous medium," *J.*

- Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.*, vol. 42, no. 4, pp. 463–469, 2007, doi: 10.1080/10934520601187666.
- [18] K. G. Bhattacharyya and S. Sen Gupta, “Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 140, no. 2, pp. 114–131, 2008, doi: 10.1016/j.cis.2007.12.008.
- [19] Z. Li, R. Beachner, Z. McManama, and H. Hanlie, “Sorption of arsenic by surfactant-modified zeolite and kaolinite,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 105, no. 3, pp. 291–297, 2007, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.03.038.
- [20] S. Pathan and S. Bose, “Arsenic Removal Using ‘green’ Renewable Feedstock-Based Hydrogels: Current and Future Perspectives,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 5, pp. 5910–5917, 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b00236.
- [21] A. Gachechiladze and A. Mikeladze, “Obtaining opportunities of boron carbide powders based hetero-modulus ceramics,” no. March 2020, 2021.
- [22] Y. Sun, Z. Zhang, K. S. Moon, and C. P. Wong, “Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 21, pp. 3849–3858, 2004, doi: 10.1002/polb.20251.
- [23] S. Sinha Ray and M. Okamoto, “Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 11, pp. 1539–1641, 2003, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002.
- [24] N. Sahiner, O. Ozay, N. Aktas, D. A. Blake, and V. T. John, “Arsenic (V) removal with modifiable bulk and nano p(4-vinylpyridine)-based hydrogels: The effect of hydrogel sizes and quarternization agents,” *Desalination*, vol. 279, no. 1–3, pp. 344–352, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.06.028.
- [25] S. R. Safi, K. Senmoto, T. Gotoh, T. Iizawa, and S. Nakai, “The effect of γ -FeOOH on enhancing arsenic adsorption from groundwater with DMAPAAQ + FeOOH gel composite,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–4, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-48233-x.
- [26] M. L. Peralta Ramos *et al.*, “Chitin hydrogel reinforced with TiO₂ nanoparticles as an arsenic sorbent,” *Chem. Eng. J.*, vol. 285, pp. 581–587, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.10.035.
- [27] C. García-Carvajal, J. Villarroel-Rocha, D. Curvale, M. M. Barroso-Quiroga, and K. Sapag, “Arsenic (V) removal from aqueous solutions using natural clay ceramic

- monoliths," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 206, no. 11, pp. 1451–1462, 2019, doi: 10.1080/00986445.2018.1564910.
- [28] A. S. Adeleye, J. R. Conway, K. Garner, Y. Huang, Y. Su, and A. A. Keller, "Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability," *Chem. Eng. J.*, vol. 286, pp. 640–662, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.10.105.
- [29] J. He, F. Bardelli, A. Gehin, E. Silvester, and L. Charlet, "Novel chitosan goethite bionanocomposite beads for arsenic remediation," *Water Res.*, vol. 101, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.05.032.
- [30] A. Basu, D. Saha, R. Saha, T. Ghosh, and B. Saha, "A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 40, no. 2, pp. 447–485, 2014, doi: 10.1007/s11164-012-1000-4.
- [31] B. Perez Mora, S. Bellú, M. F. Mangiameli, M. I. Frascaroli, and J. C. González, "Response surface methodology and optimization of arsenic continuous sorption process from contaminated water using chitosan," *J. Water Process Eng.*, vol. 32, no. August, p. 100913, 2019, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.100913.
- [32] J. Bundschuh *et al.*, "Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: Case study from Robles county, Santiago del Estero Province," *Appl. Geochemistry*, vol. 19, no. 2, pp. 231–243, 2004, doi: 10.1016/j.apgeochem.2003.09.009.
- [33] R. D. S. Alimentaria, "Arsénico en agua - Informe Final-31 de julio de 2018- issn 2618-2785- Red de seguridad alimentaria del CONICET," 2018.
- [34] C. Swiecky *et al.*, "Epidemiología del hidroarsenismo crónico regional endémico en la República Argentina," 2006.
- [35] J. Ite, "577 Química 578 Química," no. lii, pp. 577–582, 2019.
- [36] J. H. Chang, A. V. Ellis, C. T. Yan, and C. H. Tung, "The electrochemical phenomena and kinetics of EDTA-copper wastewater reclamation by electrodeposition and ultrasound," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 68, no. 2, pp. 216–221, 2009, doi: 10.1016/j.seppur.2009.05.014.
- [37] A. M. Awad *et al.*, "Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 228, no. January, p.

- 115719, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115719.
- [38] V. Vinodhini and N. Das, "Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust," *Desalination*, vol. 264, no. 1–2, pp. 9–14, 2010, doi: 10.1016/j.desal.2010.06.073.
- [39] V. M. Boddu, K. Abburi, J. L. Talbott, E. D. Smith, and R. Haasch, "Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent," *Water Res.*, vol. 42, no. 3, pp. 633–642, 2008, doi: 10.1016/j.watres.2007.08.014.
- [40] Viannis, "Obtención de quitosano a partir de desechos de exoesqueletos de cangrejo azul," 2018, [Online]. Available: <https://steemit.com/stem-espanol/@viannis/obtencion-de-quitosano-a-partir-de-desechos-de-exoesqueletos-de-cangrejo-azul>.
- [41] S. S. Salih and T. K. Ghosh, "Preparation and Characterization of Chitosan-Coated Diatomaceous Earth for Hexavalent Chromium Removal," *Environ. Process.*, vol. 5, no. 1, pp. 23–39, 2018, doi: 10.1007/s40710-017-0280-5.
- [42] M. Vakili *et al.*, "Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 224, no. February, pp. 373–387, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2019.05.040.
- [43] C. Lobo, J. Castellari, J. Colman Lerner, N. Bertola, and N. Zaritzky, "Functional iron chitosan microspheres synthesized by ionotropic gelation for the removal of arsenic (V) from water," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 164, pp. 1575–1583, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.253.
- [44] A. Gupta, V. S. Chauhan, and N. Sankararamakrishnan, "Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As(III) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater," *Water Res.*, vol. 43, no. 15, pp. 3862–3870, 2009, doi: 10.1016/j.watres.2009.05.040.
- [45] J. S. Choi, L. P. Lingamdinne, J. K. Yang, Y. Y. Chang, and J. R. Koduru, "Fabrication of chitosan/graphene oxide-gadolinium nanorods as a novel nanocomposite for arsenic removal from aqueous solutions," *J. Mol. Liq.*, vol. 320, p. 114410, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114410.
- [46] A. Segemar, "Biblioteca del INTEMIN-SEGEMAR," 2004. .
- [47] M. Gamba, "Montmorillonitas modificadas para la retención de pesticidas

- poscosecha (imazalil y tiabendazol),” 2017, [Online]. Available: <http://digital.cic.gba.gob.ar/handle/11746/8127>.
- [48] M. Roberto, “Argentina es la segunda productora mundial de bentonita,” 2011, [Online]. Available: <http://miningpress.com/nota/62080/argentina-es-la-segunda-productora-mundial-de-bentonita>.
- [49] L. Grecco, S. Marfil, and P. Maiza, “Geoquímica y mineralogía de un depósito de caolín del área de los menucos, Provincia de Río Negro,” *Rev. la Asoc. Geol. Argentina*, vol. 71, no. 2, pp. 201–209, 2014.
- [50] H. El-Sherif and M. El-Masry, “Superabsorbent nanocomposite hydrogels based on intercalation of chitosan into activated bentonite,” *Polym. Bull.*, vol. 66, no. 6, pp. 721–734, 2011, doi: 10.1007/s00289-010-0301-2.
- [51] E. García and M. Suárez, “Las Arcillas: Propiedades Y Usos [Tesis de pregrado, Universidad Complutense de Madrid],” pp. 1–28, 2014, [Online]. Available: <https://bit.ly/3fdnhZP>.
- [52] H. Van Olphen, “An Introduction to Clay Colloid Chemistry,” 1977th ed., .
- [53] D. A. Almasri, T. Rhadfi, M. A. Atieh, G. McKay, and S. Ahzi, “High performance hydroxyron modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal,” *Chem. Eng. J.*, vol. 335, pp. 1–12, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.10.031.
- [54] D. Buzetzy, N. C. Tóth, N. M. Nagy, and J. Kónya, “Application of modified bentonites for arsenite (III) removal from drinking water,” *Period. Polytech. Chem. Eng.*, vol. 63, no. 1, pp. 113–121, 2019, doi: 10.3311/PPch.12197.
- [55] V. Lenoble, O. Bouras, V. Deluchat, B. Serpaud, and J. C. Bollinger, “Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 255, no. 1, pp. 52–58, 2002, doi: 10.1006/jcis.2002.8646.
- [56] P. P. Singh and Ambika, *Environmental remediation by nanoadsorbents-based polymer nanocomposite*. Elsevier Inc., 2018.
- [57] H. Gecol, E. Ergican, and P. Miakatsindila, “Biosorbent for tungsten species removal from water: Effects of co-occurring inorganic species,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 292, no. 2, pp. 344–353, 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2005.06.016.
- [58] M. W. Wan, I. G. Petrisor, H. T. Lai, D. Kim, and T. F. Yen, “Copper adsorption through chitosan immobilized on sand to demonstrate the feasibility for in situ

- soil decontamination," *Carbohydr. Polym.*, vol. 55, no. 3, pp. 249–254, 2004, doi: 10.1016/j.carbpol.2003.09.009.
- [59] C. M. Sha *et al.*, "Toxicity in combination immune checkpoint inhibitor and radiation therapy: A systematic review and meta-analysis," *Radiother. Oncol.*, vol. 151, pp. 141–148, 2020, doi: 10.1016/j.radonc.2020.07.035.
- [60] C. M. Futralan, C. C. Kan, M. L. Dalida, C. Pascua, and M. W. Wan, "Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite," *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 2, pp. 697–704, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.08.043.
- [61] A. Kamari and W. S. W. Ngah, "Isotherm, kinetic and thermodynamic studies of lead and copper uptake by H₂SO₄ modified chitosan," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 73, no. 2, pp. 257–266, 2009, doi: 10.1016/j.colsurfb.2009.05.024.
- [62] R. Article, "SF Journal of Nanochemistry and Nanotechnology Chitosan / Bentonite Nanocomposites for Wastewater Treatment : A Review," vol. 1, no. November 2018, 2018.
- [63] R. Mukhopadhyay *et al.*, "Clay–polymer nanocomposites: Progress and challenges for use in sustainable water treatment," *J. Hazard. Mater.*, vol. 383, no. August 2019, p. 121125, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121125.
- [64] J. J. Yee, C. V. J. Arida, C. M. Futralan, M. D. G. De Luna, and M. W. Wan, "Treatment of contaminated groundwater via arsenate removal using chitosan-coated bentonite," *Molecules*, vol. 24, no. 13, pp. 1–16, 2019, doi: 10.3390/molecules24132464.
- [65] "Image J," [Online]. Available: <https://imagej.net/>.
- [66] S. I. Ramírez-Gonzalez, Y. I. Jiménez-Prieto, G. I. Esperanza-Pérez, L. I. Juan Alberto Ribalta-Quesada, and L. I. Rosa Amalia Rodríguez-Rivero, "Determinación de arsénico por el método del azul de Molibdeno en muestras de aguas provenientes de una planta de procesamiento de minerales auríferos Arsenic Determination by the Molybdenum Blue Method in Water Samples from a Gold Minerals Processing Plant," *Rev. Cuba. Quím*, vol. 29, no. 1, pp. 2224–5421, 2017, [Online]. Available: <http://ojs.uo.edu.cu/index.php/cq>.
- [67] M. Lucia *et al.*, "Cr (III) USANDO CÁSCARA DE NARANJA KINETIC MODELING

- BIOSORPTION OF Cr (III) USING,” *Dyna*, vol. 76, no. lii, pp. 95–106, 2009.
- [68] A. Rajeswari, A. Amalraj, and A. Pius, “Adsorption studies for the removal of nitrate using chitosan/PEG and chitosan/PVA polymer composites,” *J. Water Process Eng.*, vol. 9, pp. 123–134, 2016, doi: 10.1016/j.jwpe.2015.12.002.
- [69] L. Arroyo and D. Ruiz, “Determinación de la cinética de adsorción de cloruros de vertimientos del sector agrícola cultivos energéticos, sobre carbón activado comercial,” *Univ. América, Fac. Ing.*, vol. 1, no., pp. 1–476, 2018.
- [70] I. Matus, L. Paniagua, and M. Benavente, “Estudio de la cinética de adsorción de Cu y Hg a partir de soluciones binarias usando quitosano,” *Nexo Rev. Científica*, vol. 24, no. 1, pp. 20–32, 1970, doi: 10.5377/nexo.v24i1.591.
- [71] E. Gallardo, S. Maioco, and N. Francois, “Remoción de un colorante básico por adsorción con Quitosano y con un material compuesto de Quitosano-Zeolita,” *Actas del 2º Encuentro Investig. en Form. en Recur. Hídricos*, p. 14, 2014, [Online]. Available: <http://www.ina.gov.ar/ifrh-2014/Eje2/2.10.pdf>.
- [72] Y. S. Murillo, L. Giraldo, and J. C. Moreno, “DETERMINATION OF THE 2,4-DINITROFENOL ADSORPTION KINETIC ON BOVINE BONE CHAR BY UV-VIS SPECTROPHOTOMETRY DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE 2,4-DINITROFENOL EM CARBONIZADO DE OSSO BOVINO POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS Físicoquímica e Inorgánica,” *Rev. Colomb. Química*, vol. 40, pp. 91–103, 2011, [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/pdf/3090/309026686007.pdf>.
- [73] A. Sowmya and S. Meenakshi, “An efficient and regenerable quaternary amine modified chitosan beads for the removal of nitrate and phosphate anions,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 4, pp. 906–915, 2013, doi: 10.1016/j.jece.2013.07.031.
- [74] H. . Klug and L. . Alexander, *X-Ray Diffraction*, Second Edi. Wiley, NY, USA, 1974.
- [75] Agrotec, “Cálculo de la capacidad de intercambio de cationes y el porcentaje de saturación de bases,” [Online]. Available: <https://www.agrotec.net/post/cálculo-de-la-capacidad-de-intercambio-de-cationes-y-el-porcentaje-de-saturación-de-bases>.
- [76] R. S. Juang, S. H. Lin, F. C. Huang, and C. H. Cheng, “Structural studies of Na-montmorillonite exchanged with Fe²⁺, Cr³⁺, and Ti⁴⁺ by N₂ adsorption and

- EXAFS," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 274, no. 1, pp. 337–340, 2004, doi: 10.1016/j.jcis.2004.02.006.
- [77] J. Manjanna, T. Kozaki, and S. Sato, "Fe(III)-montmorillonite: Basic properties and diffusion of tracers relevant to alteration of bentonite in deep geological disposal," *Appl. Clay Sci.*, vol. 43, no. 2, pp. 208–217, 2009, doi: 10.1016/j.clay.2008.09.007.
- [78] P. Filipská, J. Zeman, D. Všianský, M. Honty, and R. Škoda, "Key processes of long-term bentonite-water interaction at 90 °C: Mineralogical and chemical transformations," *Appl. Clay Sci.*, vol. 150, no. June, pp. 234–243, 2017, doi: 10.1016/j.clay.2017.09.036.
- [79] S. Chikkamath, M. A. Patel, A. S. Kar, V. V. Raut, B. S. Tomar, and J. Manjanna, "Sorption of Cs(I) on Fe-montmorillonite relevant to geological disposal of HLW," *Radiochim. Acta*, vol. 107, no. 5, pp. 387–396, 2019, doi: 10.1515/ract-2018-3016.
- [80] M. L. Schlegel, C. Bataillon, K. Benhamida, C. Blanc, D. Menut, and J. L. Lacour, "Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron-clay interface: A microscopic-scale study," *Appl. Geochemistry*, vol. 23, no. 9, pp. 2619–2633, 2008, doi: 10.1016/j.apgeochem.2008.05.019.
- [81] J. Wilson *et al.*, "The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 70, no. 2, pp. 323–336, 2006, doi: 10.1016/j.gca.2005.09.023.
- [82] M. Palencia, T. Lerma, and Á. Arrieta, "Artículo Regular (ASAP) DESARROLLO DE COMPOSITOS HIDROFÓBICOS HÍBRIDOS BASADOS EN BENTONITA Y POLI (VINILESTEARATO) DEVELOPMENT OF HYBRID HYDROPHOBIC COMPOSITES BASED ON BENTONITE AND POLY (VINYLSTEARATE) Artículo Regular (ASAP)," vol. 37, no. 1, pp. 1–8, 2017.
- [83] X. Xin *et al.*, "Adsorption of benzoic acid from aqueous solution by three kinds of modified bentonites," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 359, no. 2, pp. 499–504, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.04.044.
- [84] X. Huang, S. Xu, M. Zhong, J. Wang, S. Feng, and R. Shi, "Modification of Na-bentonite by polycations for fabrication of amphoteric semi-IPN nanocomposite hydrogels," *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, no. 3–4, pp. 455–459, 2009, doi:

- 10.1016/j.clay.2008.05.008.
- [85] M. Li, Z. Wu, H. Kao, and J. Tan, "Experimental investigation of preparation and thermal performances of paraffin/bentonite composite phase change material," *Energy Convers. Manag.*, vol. 52, no. 11, pp. 3275–3281, 2011, doi: 10.1016/j.enconman.2011.05.015.
- [86] J. Fang, X. Huang, Q. Zhang, J. Chen, and X. Wang, "Study on the surface speciation of Fe-pillared montmorillonite and mechanism of its photocatalytic effect on degradation of ionic dye rhodamine-B," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 360, pp. 994–998, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.11.102.
- [87] Y. Yang *et al.*, "A novel multifunctional adsorbent synthesized by modifying acidified organo-montmorillonite with iron hydroxides," *Appl. Clay Sci.*, vol. 185, no. December 2019, p. 105420, 2020, doi: 10.1016/j.clay.2019.105420.
- [88] F. Gan, Y. Luo, X. Hang, and H. Zhao, "Heterocoagulated clay-derived adsorbents for phosphate decontamination from aqueous solution," *J. Environ. Manage.*, vol. 166, pp. 23–30, 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2015.09.022.
- [89] D. H. Doff, N. H. J. Gangas, J. E. M. Allan, and J. M. D. Coey, "Preparation and characterization of iron oxide pillared montmorillonite," *Clay Miner.*, vol. 23, no. 4, pp. 367–377, 1988, doi: 10.1180/claymin.1988.023.4.04.
- [90] J. C. Lazo, A. E. Navarro, M. R. Sun-Kou, and B. P. Llanos, "Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol," 2008, [Online]. Available: http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2008000100002.
- [91] L. Borgnino, M. J. Avena, and C. P. De Pauli, "Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 341, no. 1–3, pp. 46–52, 2009, doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.03.037.
- [92] Y. M. Vargas-Rodríguez *et al.*, "Caracterización espectroscópica de una montmorillonita mexicana," *Rev. Mex. Cienc. Geol.*, vol. 25, no. 1, pp. 135–144, 2008, [Online]. Available: <http://www.scielo.org.mx/pdf/rmcg/v25n1/v25n1a8.pdf>.
- [93] E. Baigorria, L. A. Cano, L. M. Sanchez, V. A. Alvarez, and R. P. Ollier, "Bentonite-

- composite polyvinyl alcohol/alginate hydrogel beads: Preparation, characterization and their use as arsenic removal devices,” *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 14, no. August, p. 100364, 2020, doi: 10.1016/j.enmm.2020.100364.
- [94] M. V. Dinu, M. M. Lazar, and E. S. Dragan, “Dual ionic cross-linked alginate/clinoptilolite composite microbeads with improved stability and enhanced sorption properties for methylene blue,” *React. Funct. Polym.*, vol. 116, pp. 31–40, 2017, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2017.05.001.
- [95] L. M. Sanchez, V. A. Alvarez, and R. P. Ollier, “Acid-treated Bentonite as filler in the development of novel composite PVA hydrogels,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 25, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1002/app.47663.
- [96] R. P. Ollier, L. M. Sanchez, J. S. Gonzalez, and V. A. Alvarez, “Thermal properties of hydrogel-clay nano-composites,” *Adv. Mater. Lett.*, vol. 9, no. 7, pp. 505–509, 2018, doi: 10.5185/amlett.2018.2047.
- [97] H. Moussout, H. Ahlafi, M. Aazza, and A. Amechrouq, “Bentonite/chitosan nanocomposite: Preparation, characterization and kinetic study of its thermal degradation,” *Thermochim. Acta*, vol. 659, pp. 191–202, 2018, doi: 10.1016/j.tca.2017.11.015.
- [98] F. I. El-Dib, M. H. M. Hussein, H. H. H. Hefni, G. Eshaq, and A. E. Elmetwally, “Synthesis and characterization of crosslinked chitosan immobilized on bentonite and its grafted products with polyaniline,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 22, pp. 1–7, 2014, doi: 10.1002/app.41078.
- [99] D. Lpez, I. Cendoya, F. Torres, J. Tejada, and C. Mijangos, “Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)-based magnetic nanocomposites. 1. Thermal and mechanical properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 13, pp. 3215–3222, 2001, doi: 10.1002/app.2180.
- [100] J. S. Gonzalez, A. Ponce, and V. A. Alvarez, “Preparation and Characterization of Poly (Vinylalcohol)/Bentonite Hydrogels for Potential Wound Dressings,” *Adv. Mater. Lett.*, vol. 7, no. 12, pp. 979–985, 2016, doi: 10.5185/amlett.2016.6888.
- [101] K. Sakurai, T. Maegawa, and T. Takahashi, “Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly(N-vinyl pyrrolidone) blends,” *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 19, pp. 7051–7056, 2000, doi: 10.1016/S0032-

3861(00)00067-7.

- [102] Y. S. Nam, W. H. Park, D. Ihm, and S. M. Hudson, "Effect of the degree of deacetylation on the thermal decomposition of chitin and chitosan nanofibers," *Carbohydr. Polym.*, vol. 80, no. 1, pp. 291–295, 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.11.030.
- [103] D. G. Papageorgiou *et al.*, "Fast Crystallization and Melting Behavior of a Long-Spaced Aliphatic Furandicarboxylate Biobased Polyester, Poly(dodecylene 2,5-furanoate)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 18, pp. 5315–5326, 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.6b00811.
- [104] N. A. Abdel-Zaher, G. T. El-Bassyouni, M. T. H. Moselhey, and O. W. Guirguis, "Structural, thermal and optical modifications of chitosan due to UV-ozone irradiation," *Egypt. J. Chem.*, vol. 61, no. 3, pp. 447–460, 2018, doi: 10.21608/EJCHEM.2018.2904.1241.
- [105] A. Puspita, G. Pratiwi, and I. Fatimah, "Chitosan-modified smectite clay and study on adsorption-desorption of urea," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 56, pp. 1645–1650, 2017, doi: 10.3303/CET1756275.
- [106] A. Permanasari, "Chitosan-Bentonite: the Save Adsorbent for Pesticides Residues in Drinking Water," pp. 291–301, 2009, [Online]. Available: <http://filest.distrodoc.com/content/pdf/2015-06-05/chitosan-bentonite-pdf.pdf>.
- [107] Y. Zhang *et al.*, "La(III)-loaded bentonite/chitosan beads for defluoridation from aqueous solution," *J. Rare Earths*, vol. 32, no. 5, pp. 458–466, 2014, doi: 10.1016/S1002-0721(14)60094-6.
- [108] S. Chatterjee, D. S. Lee, M. W. Lee, and S. H. Woo, "Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate," *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 1, pp. 508–513, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.045.
- [109] E. M. S. Azzam *et al.*, "Preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposites for the removal of Cu(II) from aqueous solution," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 89, pp. 507–517, 2016, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.05.004.
- [110] S. Maity, N. Naskar, S. Lahiri, and J. Ganguly, "Polysaccharide-derived hydrogel water filter for the rapid and selective removal of arsenic," *Environ. Sci. Water*

- Res. Technol.*, vol. 5, no. 7, pp. 1318–1327, 2019, doi: 10.1039/c9ew00247b.
- [111] M. (Roza) Yazdani, A. Bhatnagar, and R. Vahala, “Synthesis, characterization and exploitation of nano-TiO₂/feldspar-embedded chitosan beads towards UV-assisted adsorptive abatement of aqueous arsenic (As),” *Chem. Eng. J.*, vol. 316, pp. 370–382, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.01.121.
- [112] X. Jia, Y. Li, B. Zhang, Q. Cheng, and S. Zhang, “Preparation of poly(vinyl alcohol)/kaolinite nanocomposites via in situ polymerization,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 3, pp. 611–617, 2008, doi: 10.1016/j.materresbull.2007.04.008.
- [113] I. A. Oke, N. O. Olarinoye, and S. R. A. Adewusi, “Adsorption kinetics for arsenic removal from aqueous solutions by untreated powdered eggshell,” *Adsorption*, vol. 14, no. 1, pp. 73–83, 2008, doi: 10.1007/s10450-007-9047-z.
- [114] J. O. De Marques Neto, C. R. Bellato, J. L. Milagres, K. D. Pessoa, and E. S. De Alvarenga, “Preparation and evaluation of chitosan beads immobilized with iron(III) for the removal of As(III) and As(V) from water,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 121–132, 2013, doi: 10.1590/S0103-50532013000100017.
- [115] A. A. Atia, “Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 41, no. 1–2, pp. 73–84, 2008, doi: 10.1016/j.clay.2007.09.011.
- [116] C. V. J. Arida, M. D. G. de Luna, C. M. Futralan, and M. W. Wan, “Optimization of As(V) removal using chitosan-coated bentonite from groundwater using Box–Behnken design: effects of adsorbent mass, flow rate, and initial concentration,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 40, pp. 18739–18747, 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1094420.
- [117] “Fluence Corp.” <https://www.fluencecorp.com/es/sobre-nosotros/>.
- [118] A. Acuña-Piedra, A. Araya-Obando, and L. G. Romero-Esquivel, “Selección teórica de adsorbentes potenciales naturales de bajo costo para la remoción de arsénico en el agua de consumo humano en Costa Rica,” *Rev. Tecnol. en Marcha*, vol. 29, no. 6, p. 23, 2016, doi: 10.18845/tm.v29i6.2899.
- [119] C. Martínez, E. Aguilera, and E. Martinez, “Remoción de arsénico de agua potable mediante adsorción sobre óxido y oxihidróxidos de hierro,” *CienciAcierta*, no. 56, pp. 1–14, 2018.
- [120] Código Alimentario Argentino, *Capítulo XII*. .

- [121] IECS, “4 millones de argentinos viven en áreas contaminadas con arsenico, sustancia que produce cáncer y otras enfermedades,” [Online]. Available: <https://www.iecs.org.ar/4-millones-de-argentinos-viven-en-areas-contaminadas-cn-arsenico-sustancia-que-produce-cancer-y-otras-enfermedades/>.
- [122] “FODA: Matriz o Análisis FODA – Una herramienta esencial para el estudio de la empresa,” 2016, [Online]. Available: <https://www.analisisfoda.com/>.
- [123] FAO, “INVERSIÓN.” <http://www.fao.org/3/v8490s/v8490s05.htm>.
- [124] F. de I. U. Cátedra de Ingeniería Económica, *Inversión Fija*. 2020.
- [125] “INVERSIÓN,” [Online]. Available: <http://www.fao.org/3/v8490s/v8490s05.htm>.
- [126] D. Industry, “Film termosellable,” [Online]. Available: <https://www.directindustry.es/fabricante-industrial/film-termosellado-96184.html>.
- [127] F. de I. U. Cátedra de Ingeniería Económica, *Costos de Producción*. 2020.
- [128] P. de Neuquen, “EPAS,” [Online]. Available: <http://www.epas.gov.ar/>.
- [129] P. de Neuquen, “EDERSA,” [Online]. Available: <https://www.edersa.com.ar/V3.0/>.
- [130] R. Bursátil, “Análisis de títulos públicos.” <http://www.rava.com/empresas/bonos.php>.
- [131] F. de I. U. Cátedra de Ingeniería Económica, *Punto de equilibrio*. 2020.