

**Universidad Católica de Santa María**

**Escuela de Postgrado**

**Maestría en Química del Medio Ambiente**



**EVALUACIÓN DE UN TRATAMIENTO  
ELECTROQUÍMICO CON ELECTRODOS RECUBIERTOS  
CON BENTONITA PARA LA REMOCIÓN DE Hg (II)**

Tesis presentado por la Bachiller:

**Diaz Rodríguez, Karla Fiorella**

Para optar el Grado Académico de:

**Maestro en Química del Medio Ambiente**

Asesor:

**Villanueva Salas, José A., PhD**

**Arequipa – Perú**

**2017**



*Universidad Católica de Santa María*

(5154)251210 (5154)251213 ucsm@ucsm.edu.pe http://www.ucsm.edu.pe Apto. 1350  
AREQUIPA - PERÚ

*"En la Ciencia y en la Fe esta nuestra Fortaleza para mayor Gloria de Dios"*

Arequipa, 07 de diciembre del 2017

Señor Doctor,  
**Hugo Tejada Pradell**  
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM.  
Presente.

**Ref.: Dictamen de Borrador de Tesis – Expediente 54989**

De mi consideración,

Me es grato dirigirme a Ud. con el fin de saludarlo atentamente y en atención al nombramiento como DICTAMINADOR del Borrador de Tesis titulado **"EVALUACION DE UN TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO CON ELECTRODOS RECUBIERTOS CON BENTONITA PARA LA REMOCION DE Hg (II)"** con el que la bachiller **Karla Fiorella Diaz Rodriguez**, pretende optar el Grado Académico de **Magister en Química del Medio Ambiente**, debo mencionar que realizadas las correcciones y sugerencias correspondientes, las mismas que han sido salvadas satisfactoriamente, considero se encuentra **APTO** para continuar con los tramites estipulados en el Reglamento de Grados y Títulos de la Escuela de Postgrado.

Atentamente,



\_\_\_\_\_  
José A. Villanueva Salas, PhD  
Docente de la Escuela de Postgrado

ESCUELA DE POST-GRADO

MAESTRIA EN QUIMICA DEL MEDIO AMBIENTE

Exp. Nro. 20170000054989

DICTAMEN DE TESIS: EVALUACION DE UN TRATAMIENTO ELCTROQUIMICO CON LECTRODOS RECUBIERTOS CON BENTONITA PARA LA REMOCION DE Hg(II)

Bachiller: DIAZ RODRIGUEZ, KARLA FIORELLA

Dictamen:

Mejorar la redacción del segundo párrafo del resumen. Al hablar del procedimiento de validación de la técnica para cuantificar mercurio, indicar el rango de trabajo. Se recomienda replantear el resumen para que el lector se ubique y entienda que se ha hecho en el presente trabajo.

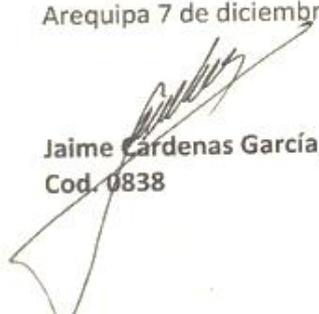
Explicar de mejor manera el término “delaminación” (p.26).

Se debe incluir los resultados con bentonita no tratada pues de esta manera sabremos que el tratamiento electroquímico dado a la bentonita fue importante para mejorar sus propiedades de adsorción. Además, se debe de incluir la estructura química de las diferentes arcillas mencionada en el presente trabajo.

En lo referente a los conclusiones se deben de mostrar de manera secuencial de como sean desarrollado los experimentos

Hechas estas modificaciones e inclusiones, el presente trabajo está APTO para su sustentación.

Arequipa 7 de diciembre del 2017



Jaime Cardenas García, PhD  
Cod. 0838

Arequipa, 07 de diciembre del 2017

Señor Doctor,  
**Hugo Tejada Pradell**  
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM  
Presente.

**Ref.: Revisión de Borrador de Tesis del Expediente 20170000054989**

De mi consideración,

Me es grato dirigirme a Ud., con el fin de saludarlo atentamente y en mi calidad de Dictaminador de la Tesis titulada: **“EVALUACIÓN DE UN TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO CON ELECTRODOS RECUBIERTOS CON BENTONITA PARA LA REMOCIÓN DE HG (II)”** presentado por la Bachiller **Días Rodríguez, Karla Fiorella**, alumna de la **Maestría en Química del Medio Ambiente**. Habiendo revisado su escrito, y no encontrando mayores elementos de modificación, doy pase para su sustentación.

Atentamente,



**Badhin Gómez Valdez, PhD**  
Docente de la Escuela de Postgrado

## DEDICATORIA

*A Dios, por ser mi fortaleza, por nunca dejarme sola y siempre escucharme.*

*A Victor y Luisa, mis padres, a quienes les debo todo en la vida, porque con su esfuerzo y sacrificio me han enseñado lo que significa el valor del trabajo y la valentía, gracias por confiar en mí en todo momento.*

*A Emerson, por ser un compañero incondicional, gracias por enseñarme siempre a sacarle el lado bueno a las cosas y sacarme en cada instante una sonrisa.*

## AGRADECIMIENTO

Agradezco a toda mi gran familia, en especial a mis abuelitos Julia, Justo, Abraham y Rosa, por ayudarme siempre.

A mis amigos, quienes me han dado su confianza y cariño.

Al Laboratorio Proyecto Mercurio, en especial al Dr. José Villanueva Salas por la confianza y por su asesoramiento.

A mis profesores de la Maestría en Química Ambiental, por guiarnos con sus conocimientos.

Agradezco de manera muy especial al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica - CONCYTEC y al Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico e Innovación Tecnológica – FONDECYT, por el apoyo brindado a través del Convenio de Gestión N° 033-2015-FONDECYT.

*Hay una fuerza motriz más poderosa que el  
vapor, la electricidad y la energía atómica: la  
voluntad.*

***Albert Einstein***



## INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental en la actualidad es una preocupación para la vida humana y para el ecosistema, especialmente la contaminación del agua está creciendo aceleradamente debido a la descarga de aguas residuales de las industrias. En función de su toxicidad los metales pesados como Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, Hg, etc. contribuyen con varios problemas medioambientales.(Carolin, Kumar, Saravanan, Joshiba, & Naushad, 2017)

El mercurio es un metal pesado que como tal no puede ser degradado o destruido, es tóxico a muy bajas concentraciones, es utilizado para obtener diferentes productos como pilas, baterías, termómetros, entre otros. Sin embargo en los últimos años ha sido empleado para la industria de la minería, esencialmente en la minera artesanal de extracción de oro. El Perú es el mayor importador de mercurio en Sudamérica, debido a la utilización de mercurio en esta actividad se produce una problemática en contaminación medioambiental en ríos, lagos, y cuerpos de agua receptores, que estando cerca a las poblaciones pueden causar diversas enfermedades.(Gonzalez-Raymat et al., 2017)

Una tecnología innovadora y de fácil manejo es el uso de la electroquímica para remover diferentes metales pesados, uno de ellos el mercurio; las técnicas de electrocoagulación, electroflotación o electrodeposición pueden usar diferentes tipos de electrodos, coagulantes, o reactivos químicos para mejorar la eficiencia de la técnica(Prica et al., 2015), de esta manera se planteó que la bentonita al ser una arcilla con gran capacidad adsorptiva y de intercambio iónico, y que es ampliamente utilizada en la remoción de

contaminantes en diferentes industrias(Anirudhan & Ramachandran, 2014; Hamid, Shahadat, & Ismail, 2017) y en la remoción de metales pesados(Barkat et al., 2014; Naseem & Tahir, 2001), se puede utilizar en el proceso.

De esta manera, la presente investigación busca utilizar una técnica electroquímica con electrodos recubiertos con bentonita, que al ser utilizada para el recubrimiento de uno de los electrodos, mejorará ampliamente el método electroquímico para la remoción de mercurio.



## RESUMEN

En los últimos años existe una gran preocupación por la contaminación con metales pesados en el medio ambiente y por los efectos perjudiciales para la salud de los seres humanos. El Hg (II) causa preocupación sobretodo en lechos acuáticos en donde puede llegar a convertirse en metilmercurio.

El Hg (II) fue cuantificado en una estación voltamperométrica VA-757 se utilizó como electrodo de trabajo disco rotatorio de oro, como electrodo auxiliar un electrodo de grafito y como electrodo de referencia Ag/AgCl/NaCl, se realizó la estandarización de la técnica con un rango de trabajo entre 2  $\mu\text{g/L}$  y 14  $\mu\text{g/L}$ , y se obtuvo un  $R^2$  de 0.9972, se evaluó además la precisión evaluando la repetibilidad y la precisión intermedia, con valores de CV% menores a 8%, además se obtuvo un LOD de 2.39  $\mu\text{gL}^{-1}$  y un LOQ de 2.66  $\mu\text{gL}^{-1}$ .

Se evaluó el tratamiento electroquímico para la remoción de Hg (II) utilizando electrodos recubiertos con bentonita. Luego que la suspensión de bentonita fue sometida a baño por ultrasonido, se procedió a medir su tamaño, los resultados mostraron un tamaño de 350 nm aproximadamente, para la adherencia y la activación de la bentonita sobre la superficie del electrodo se utilizó una temperatura de 250 °C, para el sistema electroquímico se utilizó una fuente de alimentación regulable en donde se utilizó un voltaje de 10 V.

Se elaboró un diseño experimental factorial  $2^3$ , cuyo primer factor fue el pH de la suspensión de la bentonita y se utilizó valores de pH 2, pH 10 y un punto central pH 6, como segundo factor se evaluó el número de recubrimiento del electrodo también llamado número de pinceladas, cuyos valores fueron 2

capas de recubrimiento, 10 capas de recubrimiento y como punto central 6 capas de recubrimiento, finalmente se evaluó el tiempo de tratamiento electroquímico 10 minutos fue el tiempo menor, 50 minutos fue el tiempo mayor y como punto central se utilizó un tiempo de 30 minutos, todas las experiencias se evaluaron por triplicado.

Los porcentajes de remoción de Hg (II), fueron mayores al 10 % en todos los casos, sin embargo los mejores resultados son aquellos en donde se empleó un pH 2, un número de pinceladas de 10 y un tiempo de tratamiento electroquímico de 50 minutos, obteniéndose resultados superiores a 80% de porcentaje de remoción. Comparando los tratamientos combinados con tratamientos que son individuales vemos la relevancia de utilizar un tratamiento con ambas tecnologías.

El análisis estadístico muestra en el diagrama de Pareto que los tres factores tienen influencia en el sistema y que el factor más influyente es el tiempo de tratamiento electroquímico, en la gráfica de efectos principales se infiere que a un pH menor el porcentaje de remoción aumenta, a un número de pinceladas mayor el porcentaje de remoción aumenta y que en un tiempo de tratamiento electroquímico mayor el porcentaje de remoción aumenta, finalmente en la gráfica de interacciones se observa que hay interacción en AC (pH y tiempo de tratamiento electroquímico).

Palabras clave: Hg (II), bentonita, electroquímica, validación, voltamperometría

## ABSTRACT

In recent years there is a great concern about the contamination with heavy metals in the environment and the harmful effects on human health. Hg (II) causes concern above all in water beds where it can become methylmercury.

The Hg (II) was quantified in a voltammetric station VA-757 was used as work electrode rotary gold disk, as an auxiliary electrode a graphite electrode and as a reference electrode Ag / AgCl / KCl, the standardization of the technique was performed with a working range between 2  $\mu\text{g} / \text{L}$  and 14  $\mu\text{g} / \text{L}$ , and an  $R^2$  of 0.9972 was obtained, the accuracy was also evaluated by evaluating the repeatability and intermediate accuracy, with CV% values lower than 8%, besides an LOD of 2.39  $\mu\text{gL}^{-1}$  and a LOQ of 2.66  $\mu\text{gL}^{-1}$ .

The electrochemical treatment for the removal of Hg (II) using electrodes coated with bentonite was evaluated. After the bentonite suspension was subjected to ultrasonic bathing, its size was measured, the results found a size of approximately 350 nm, for the adhesion and activation of the bentonite on the surface of the electrode a temperature of 250 was used. ° C, for the electrochemical system an adjustable power source was used where a voltage of 10 V was used.

A factorial experimental design 23 was elaborated, whose first factor was the pH of the bentonite suspension and values of pH 2, pH 10 and a central point pH 6 were used, as the second factor was evaluated the electrode coating number also called number of brushstrokes, whose values were 2 layers of coating, 10 layers of coating and as central point 6 layers of coating, finally the electrochemical treatment time was evaluated 10 minutes was the shortest

time, 50 minutes was the longest time and as a central point a time of 30 minutes was used, all the experiences were evaluated in triplicate.

The percentages of removal of Hg (II), were greater than 10% in all cases, however the best results are those where pH 2 was used, a number of brushstrokes of 10 and an electrochemical treatment time of 50 minutes, obtaining results superior to 80% of percentage of removal. Comparing the combined treatments with treatment that are individual we see the relevance of using a treatment with both technologies.

The statistical analysis shows in the Pareto diagram that the three factors have an influence on the system and that the most influential factor is the electrochemical treatment time, in the graph of main effects it is inferred that at a lower pH the percentage of removal increases, At a greater number of brushstrokes the percentage of removal increases and in a longer period of electrochemical treatment the percentage of removal increases, finally in the interaction chart it is observed that there is interaction in AC (pH and electrochemical treatment time).

Keywords: Hg (II), bentonite, electrochemistry, validation, voltammetry

## ÍNDICE

**DEDICATORIA**

**AGRADECIMIENTO**

**INTRODUCCIÓN**

**RESUMEN**

**ABSTRACT**

**ÍNDICE**

**ABREVIATURAS**

**ÍNDICE DE FIGURAS**

**ÍNDICE DE TABLAS**

**HIPÓTESIS**

**OBJETIVOS**

**CAPÍTULO I**

**1**

**MARCO TEÓRICO**

**1**

1.1. METALES PASADOS

1

1.2. MERCURIO

2

1.3. ARCILLA

5

1.3.1. MONTMORILLONITA

5

1.3.2. BENTONITA

6

1.3.2.1. ESTRUCTURA QUÍMICA

6

1.3.3. ACTIVACIÓN DE ARCILLAS

8

1.4. ELECTRODO

10

1.5. VOLTAJE

11

1.6. AMPERAJE

11

1.7. LEY DE OHM

12

1.8. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

12

1.8.1. ELECTROFLOTACIÓN

12

1.8.2. ELECTRODEPOSICIÓN

13

1.8.3. ELECTROCOAGULACIÓN

13

1.9. VOLTAMPEROMETRÍA

14

1.9.1.	TIPOS DE ELECTRODO DE TRABAJO	15
1.9.2.	TIPOS DE VOLTAMPEROMETRÍA	16
1.9.3.	VALIDACIÓN VOLTAMPEROMÉTRICA	19
<b>CAPÍTULO II</b>		<b>22</b>
<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b>		<b>22</b>
2.1.	CAMPO DE EJECUCIÓN	22
2.1.1.	LUGAR DE EJECUCIÓN	22
2.2.	MATERIALES	22
2.2.1.	REACTIVOS	22
2.2.2.	MATERIALES	23
2.2.3.	EQUIPOS	23
2.2.4.	SOFTWARE	24
2.3.	METODOLOGÍA	24
2.3.1.	ESTANDARIZACIÓN VOLTAMPEROMÉTRICA	24
2.3.2.	EVALUACIÓN DE BENTONITA Y TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO POR SEPARADO	25
2.3.3.	PREPARACIÓN DE SUSPENSIÓN DE BENTONITA	26
2.3.4.	PREPARACIÓN DE ELECTRODOS	26
2.3.5.	TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO	26
2.3.6.	CUANTIFICACIÓN VOLTAMPEROMÉTRICA	27
2.3.7.	DISEÑO EXPERIMENTAL	27
2.3.8.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	28
<b>CAPÍTULO III</b>		<b>30</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>		<b>30</b>
3.1.	ESTANDARIZACIÓN VOLTAMPEROMÉTRICA	30
3.1.1.	LINEALIDAD	31
3.1.2.	PRECISIÓN	32
3.1.3.	LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN Y LÍMITE DE DETECCIÓN	34
3.2.	EVALUACIÓN DE BENTONITA Y TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO POR SEPARADO	36
3.3.	PREPARACIÓN DE SUSPENSIÓN DE BENTONITA	38
3.4.	PREPARACIÓN DE ELECTRODOS	40
3.5.	TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO	41
3.5.1.	DISEÑO EXPERIMENTAL	43
3.5.2.	CUANTIFICACIÓN VOLTAMPEROMÉTRICA	43
3.6.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	46
<b>CAPÍTULO IV</b>		<b>50</b>

<b>CONCLUSIONES</b>	<b>50</b>
<b>CAPÍTULO V</b>	<b>51</b>
<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>51</b>
<b>CAPÍTULO VI</b>	<b>52</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>52</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>62</b>



## ABREVIATURAS

CV	:	Voltamperometría Cíclica
DMA	:	Directiva marco del agua
D.S.	:	Decreto supremo
ECA	:	Estándares de calidad ambiental
ISO	:	International Standard Organization u Organización Internacional de Normalización
LOD	:	Límite de detección, Limit of detection
LOQ	:	Límite de cuantificación, Limit of quantification
MINAM	:	Ministerio del Ambiente
SEM	:	Microscopia electrónica de Barrido
SSA	:	Área de superficie específica

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Representación gráfica de tetraedro y octaedro .....	7
Figura 2. Estructura laminar de la bentonita.....	8
Figura 3. Cambios estructurales en la bentonita con el aumento de la temperatura. ....	9
Figura 4. Imágenes en SEM (a) bentonita pura, (b) bentonita activada a 100°C. ....	10
Figura 5. Imágenes en SEM (c) bentonita activada con 0.1 M HCl and (d) bentonita activada con 0.1 M HCl a 100 °C. ....	10
Figura 6. a) Cronoamperometría, b) cronoamperometría de pulso difeencial, c) voltamperometría de barrido lineal, d) voltamperometría cíclica.....	19
Figura 7. e) voltametría de escalera; f) voltametría de pulso diferencial; g) voltametría de onda cuadrada; h) voltametría AC .....	19
Figura 8. Linealidad del método voltamperométrico para determinación de Hg (II).....	32
Figura 9. Intensidad (nA) vs concentración Hg (II) (ppm).....	35
Figura 10. Desviación estándar vs concentración Hg (II) (ppm) .....	35
Figura 11. Diseño de electrodos de acero inoxidable.....	40
Figura 12. Diseño de celda electroquímica con electrodos dopados con bentonita .....	42
Figura 13. Diagrama de Pareto para la respuesta de remoción de Hg (II) .	46
Figura 14. Gráfica de efectos principales para remoción de Hg (II) .....	47
Figura 15. Gráfica de interacción para remoción de Hg (II) .....	48

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. ECA agua, DS N° 002 – 2008 –MINAM.....	4
Tabla 2. Constituyentes de la bentonita.....	7
Tabla 3. Diseño experimental, factores y niveles.....	28
Tabla 4. Número de tratamiento vs pH, pinceladas y tiempo de electrodeposición.....	29
Tabla 5. Linealidad del método voltamperométrico para determinación de Hg (II).....	31
Tabla 6. Valores aceptados por la AOAC para coeficiente de variación ....	33
Tabla 7. Repetibilidad del método voltamperométrico para determinación de Hg (II) .....	33
Tabla 8. Precisión intermedia del método voltamperométrico para determinación de Hg (II) .....	34
Tabla 9. Porcentaje de remoción de Hg (II) a diferentes pH en la suspensión de bentonita .....	37
Tabla 10. Porcentaje de remoción con electrodos sin recubrimiento de bentonita .....	37
Tabla 11. Tiempo de sonicación vs tamaño de partículas .....	38
Tabla 12. Análisis de varianza de un factor para diferentes tiempos de sonicación .....	39
Tabla 13. Adherencia de partículas y daño del electrodo respecto a las temperaturas.....	41
Tabla 14. Porcentaje de remoción según diseño experimental.....	45

### HIPÓTESIS

“Debido a que la bentonita es una arcilla con gran capacidad de adsorción y de intercambio iónico es probable que se pueda usar en un tratamiento electroquímico para la remoción de Hg (II).”

## OBJETIVOS

- Estandarizar y cuantificar Hg (II) mediante una técnica voltamperométrica.
- Evaluar distintas condiciones de tratamiento; el pH de la suspensión de la bentonita, el número de recubrimiento de los electrodos y el tiempo de tratamiento electroquímico para la remoción de Hg (II).
- Evaluar la capacidad de remoción de Hg (II) utilizando un tratamiento electroquímico con electrodos recubiertos con bentonita.

## CAPÍTULO I

### MARCO TEÓRICO

#### 1.1. METALES PASADOS

Los metales pesados se encuentran entre los contaminantes más críticos que afectan la salud humana y al ecosistema debido a su toxicidad. La exposición a los metales pesados puede conducir a diversas enfermedades como el cáncer, la hipertensión, la disfunción renal, etc. (Lü et al., 2018) (RoyChowdhury, Datta, & Sarkar, 2018)

Según los últimos estudios, la alta concentración de metales pesados en aguas residuales es un problema común en todo el mundo. (Ma, Egodawatta, McGree, Liu, & Goonetilleke, 2016; Y. Zhang et al., 2017)

Las cantidades excesivas de metales pesados en los sistemas acuáticos se relacionan principalmente con actividades mineras en curso. En los países en vías de desarrollo, los residuos mineros son abandonados en ciertos lugares debido a la ausencia de la remediación del sitio post-minería, los residuos mineros tienen diferentes impactos ambientales en función de su cantidad, sus propiedades físico-químicas y los métodos de almacenamiento. (Xiao, Wang, Li, Wang, & Zhang, 2017) (Palapa & Maramis, 2015)

Los relaves se erosionan fácilmente y por lo general contienen altas concentraciones de metales. Estos metales se pueden dispersar en forma de soluciones ligados a las partículas y / o sistemas acuosos. Esto pone en peligro la salud de los habitantes y los ecosistemas cercanos a las fuentes de contaminación, el drenaje ácido de mina es el impacto ambiental minero más grave; agua ácida se forma en condiciones oxidantes como resultado de proceso de oxidación minerales de sulfuro, esta acidez puede ser tamponada con la presencia de algunos minerales particulares, tales como carbonatos y silicatos, considerando como los principales minerales de neutralización; debido a este proceso, los niveles de metales pesados en el agua se reducirán por precipitación en los sedimentos a escala de pH alto. (Campanella et al., 2017; Dutta et al., 2017; Mhlongo, Mativenga, & Marnewick, 2018) Las concentraciones de metales pesados aumentan en los sedimentos debido a que éstos tienden a acumularse en el fondo de los depósitos.(Bhuyan et al., 2017) Los sedimentos influyen al transporte, movilización y redistribución de los contaminantes en el medio ambiente. Los metales pesados pueden ser absorbidos por los materiales en suspensión, se acumulan en gran medida en los sedimentos pero no se almacenan de forma permanente y podrían ser liberados en respuesta a los cambios en condiciones ambientales. (Nobi, Dilipan, Thangaradjou, Sivakumar, & Kannan, 2010) La contaminación de metales pesados de los sedimentos a menudo se evalúa mediante la determinación del contenido total de metales; las variaciones de los niveles de metales a lo largo de la corriente pueden señalar diferentes fuentes de entrada de metal. El peligro potencial de las concentraciones medidas en el medio ambiente se evalúa ampliamente en el uso de diferentes índices de contaminación y técnicas estadísticas multivariantes. (El Azhari, Rhoujjati, & El Hachimi, 2016)

## 1.2. MERCURIO

El mercurio (Hg) es un metal pesado importante, tóxico en la salud pública y causa la preocupación ambiental debido a sus usos continuos en minería artesanal.(Cordy et al., 2013; Reichelt-Brushett et al., 2017)

El mercurio está presente en la naturaleza y ha sido puesto en libertad en el medio ambiente durante siglos como resultado de la actividad humana. Como uno de los elementos más tóxicos en la tabla periódica, el mercurio y sus compuestos tienen efectos adversos sobre el sistema nervioso y su desarrollo, así como los efectos adversos en el sistema cardiovascular, sistema inmunológico, sistema reproductivo y los riñones, especialmente para los bebés, niños y las mujeres embarazadas. (Ha et al., 2017) (Bjørklund, Dadar, Mutter, & Aaseth, 2017) Por otra parte, el mercurio puede circular en la atmósfera, los océanos, y el sistema terrestre durante siglos a milenios antes de que vuelva a los sedimentos del océano profundo. (Fitzgerald & Lamborg, 2014) Además, el calentamiento global y los cambios globales climáticos pueden acelerar la removilización de mercurio y la bioacumulación en el medio ambiente y el ecosistema con un mayor riesgo de exposición humana. En consecuencia, es cada vez más importante para reducir las emisiones de mercurio procedentes de las actividades humanas. (J. Zhang, Chen, Kim, & Cheng, 2016)

Hg presenta tres estados de valencia (I, II, y 0), que pueden ser fácilmente transformados o complejados por la materia orgánica en los sedimentos, por lo que el comportamiento de Hg es muy complejo de predecir. (Marcinek-Jacel, Albińska, Pawlaczyk, & Szyrkowska, 2017; Zhao et al., 2016)

También se debe mencionar que los materiales de partículas finas que presentan un área de superficie grande tal como óxidos, oxihidróxidos y silicatos de capa, están entre los principales absorbentes de las especies metálicas. Por lo tanto, de la sorción, difusión y la precipitación en agua mineral, puede retardar significativamente la liberación de iones metálicos en la geósfera. (Brigatti, Colonna, Malferrari, Medici, & Poppi, 2005)

El mercurio (Hg) es uno de los contaminantes más peligrosos reportados en los medios acuáticos, se encuentran entre los más altos contaminantes ambientales prioritarios en el ámbito de la Directiva Europea Marco del agua (DMA) y en una escala mundial. La mayoría de Hg entra en los sistemas acuáticos en su forma inorgánica a través de descargas puntuales antropogénicas, en su mayoría relacionados con actividades mineras. A pesar de las restricciones existentes sobre las fuentes antropogénicas de Hg, sedimentos históricamente contaminados todavía pueden constituir una fuente de

Hg para el medio acuático y, en consecuencia, la biota. (Mohmood et al., 2016) La minería artesanal (ASM) es una actividad minera informal con baja tecnología o mínima tecnología. Existen más de 100 millones de personas alrededor del mundo involucrados en ASM, el oro producido por ASM juega un rol importante, sin embargo para su extracción se utiliza la amalgama de mercurio (Hg).(Xiao et al., 2017)

La toxicidad del mercurio causa efectos en la reproducción, y los efectos genotóxicos en la fauna acuática. Los síntomas específicos incluyen la disminución de la conducta alimentaria, disminución de la eficiencia de la alimentación , y alteración de la función del sistema inmunológico y reproductivo.(Mohmood et al., 2016)

En el Perú existen ciertos estándares que los da el Ministerio del Ambiente (MINAM) y que para mercurio son:

*Tabla 1. ECA agua, DS N° 002 – 2008 –MINAM*

Cuadro 1: ECA agua aprobado mediante decreto supremo N° 002 - 2008 -  
MINAM

Categoría	Límite máximo permisible Hg/mg/L
1. Poblacional y recreacional	0.001-0.002
2. Actividades Marino Costeras	0.0001-0.00094
3. Riego vegetal y bebida de animales	0.001
4. Conservación del ambiente acuático	0.0001

### 1.3. ARCILLA

El término arcilla aplica a materiales que tienen tamaño menor de 2  $\mu\text{m}$ , son aluminosilicatos que tienen diferentes características, como adsorción, reacciones de intercambio catiónico, superficie altamente porosa y cristalinidad. (M. K. Uddin, 2017) (Xu et al., 2017) Las arcillas se dividen en cuatro grandes grupos Caolinita, Montmorillonita, Illita, Clorita. (F. Uddin, 2008)

Las arcillas son productos del proceso químico de meteorización, también influyen en las propiedades del suelo debido a su capacidad de intercambio, tamaño de partículas y alta superficie específica. (Hubert, Caner, Meunier, & Ferrage, 2012; Ndzana, Huang, Wang, & Zhang, 2018)

#### 1.3.1. MONTMORILLONITA

La montmorillonita (MMT) es una clase de mineral de arcilla que se distribuye en rocas sedimentarias y en los suelos. Tiene una variedad de propiedades fisicoquímicas como adsorción, hinchazón, catálisis y de intercambio iónico, propiedades que tienen una gama de aplicaciones como la eliminación de contaminantes en agua, almacenamiento de residuos reactivos, explotación de petróleo y cosméticos. (Li, Kang, Zhang, Zhang, & Ren, 2016) Además tiene propiedades únicas como micro y mesoporosidad, además son precursores efectivos y baratos para adsorbentes de bajo costo. Montmorillonita es naturalmente cargada negativamente debido a la sustitución isomorfa de  $\text{Si}^{+4}$  con  $\text{Al}^{+3}$  en el capa tetraédrica de la arcilla. (Rathnayake, Martens, Xi, Frost, & Ayoko, 2017)

### 1.3.2. BENTONITA

La bentonita fue descubierta aproximadamente en 1890 en los Estados Unidos, y el nombre, está asociado con el nombre de un geólogo estadounidense de la antigua fortaleza Benton en el este de Wyoming. (F. Uddin, 2008) La bentonita es un material mesoporoso de aluminosilicato laminar, tiene una estructura cristalina, principalmente compuesta de montmorillonita con un típico 2:1 estructura en capas que consta de una capa octaédrica de aluminio entre dos capas de tetraedros de sílice y la superficie de carga negativa. (Du et al., 2017; Elfadly, Zeid, Yehia, Abouelela, & Rabie, 2017; Metwally & Ayoub, 2016; Min et al., 2015)

La carga negativa de la superficie es equilibrada por cationes intercambiables como el  $\text{Na}^+$  o el  $\text{Ca}^+$  presentes en su estructura reticular. Los bordes y las caras de estas partículas de arcilla pueden adsorber aniones, cationes, no iónicos y contaminantes polares del agua natural. (Anirudhan & Ramachandran, 2014; Kobayashi, Owada, Ishii, & Iizuka, 2017)

Las bentonitas son rocas ricas en arcilla, son de uso general en la ciencia y la industria debido a su abundancia en la naturaleza, las propiedades físicas y químicas beneficiosas como la capacidad de intercambio catiónico, capacidad de hinchamiento, de alta superficie específica y alta capacidad de adsorción. La bentonita absorbe eficazmente los contaminantes catiónicos debido a la capa de carga negativa. (Orucoglu & Schroeder)

#### 1.3.2.1. ESTRUCTURA QUÍMICA

La composición química de la bentonita depende del lugar de origen y del tipo de formación, pero se ha evaluado un rango del porcentaje de sus elementos constituyentes en forma de óxidos.

Tabla 2. Constituyentes de la bentonita

SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	CaO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	H <sub>2</sub> O (%)
47.9-51.2	20.0-27.1	0.2-1.4	2.1-6.6	1.0-3.7	0.2-0.6	0.3-0.8	17.1-23.7

En la **Figura 1** se observa la representación gráfica de un tetraedro, como se observa está compuesto de oxígeno y silicio, en el caso del octaedro está compuesto de hidroxilos y aluminio. (Krstić, 2002)

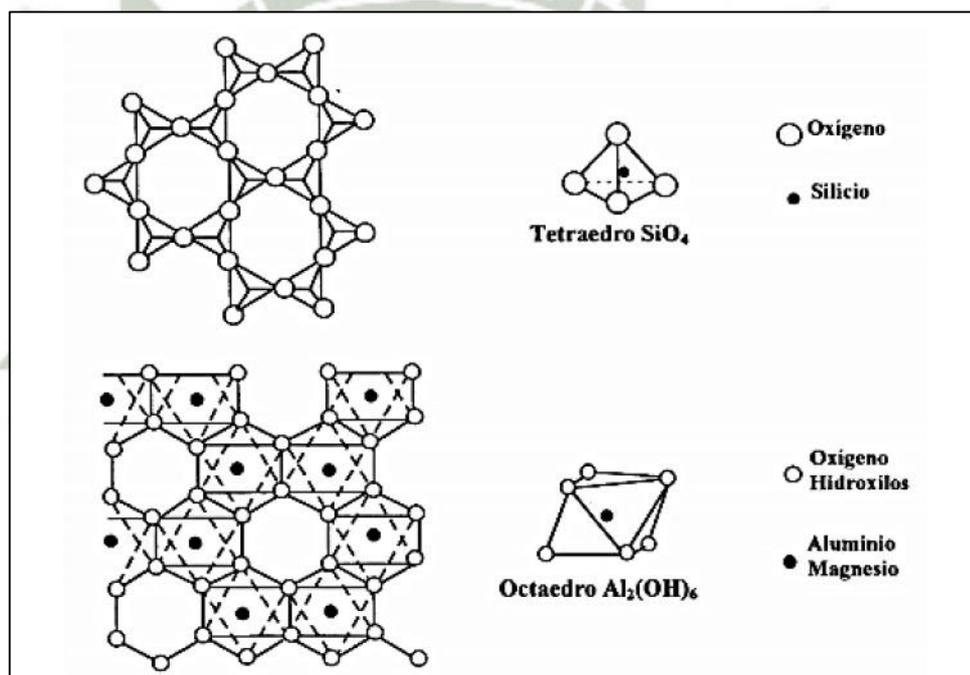
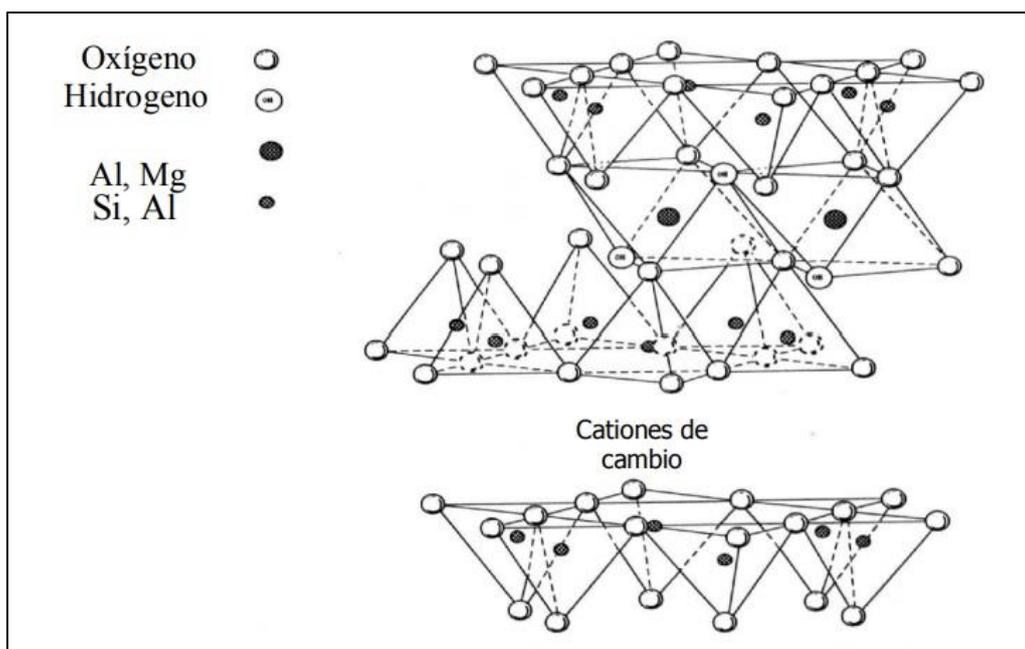


Figura 1 Representación gráfica de tetraedro y octaedro

En la **Figura 2** se observa como los tetraedros comparten los vértices de sus bases y los sitúan en el mismo plano, estando el vértice opuesto a la base dirigido hacia la capa octaédrica con la que comparte el O<sub>2</sub>, de modo que los cationes octaédricamente coordinados quedan rodeados de 4 O<sub>2</sub> y 2 OH. En la otra parte de la capa octaédrica se encuentra otra capa de tetraedros, también con los vértices dirigidos hacia la capa octaédrica. El entramado tiene carga desequilibrada debido a la sustitución de aluminio

por sílice en la lámina tetraédrica y de hierro y magnesio por aluminio en la capa octaédrica. A causa de esto y a que las capas de oxígeno están contiguas, cuando estas láminas están apiladas, la atracción que las mantiene unidas es débil y los cationes y moléculas polares pueden entrar entre las capas y causar una expansión. (Krstić, 2002)



*Figura 2. Estructura laminar de la bentonita*

### 1.3.3. ACTIVACIÓN DE ARCILLAS

Los procesos de activación de las arcillas son una excelente alternativa para mejorar las propiedades fisicoquímicas de las arcillas, existen diferentes tipos de activación, como térmica, química, mecánica, entre otros. (Largo C. Diana, 2013)

Algunas formas de activación de bentonita son:

- a) **Térmica:** La activación térmica es el método físico más comúnmente utilizado para eliminar las moléculas de agua en las partículas de arcilla. La porosidad de la arcilla puede verse afectada por la moléculas de agua adsorbidas e hidratadas en la bentonita.

Una referencia de ello es la activación de la Bentonita en una mufla para la remoción de Rojo-Congo, en este estudio la temperatura de activación fue de 100°C obteniéndose la mayor área superficial de la Bentonita. (Toor, Jin, Dai, & Vimonses, 2015)

- b) Química: En la activación química se reemplaza los cationes libres por iones  $H^+$ . Una referencia de ello es la activación ácida de Bentonita- $Ca^{+2}$ , en donde con ácidos inorgánicos se reemplaza los cationes de  $Ca^{+2}$  con iones de hidrógeno monovalente alterando así las capas de esmectita e incrementando el área de superficie específica (SSA) y la porosidad (Komadel, 2016) . (Fabryanty et al., 2017)

En la **Figura 3** observamos como en una activación térmica, se eliminan impurezas además de eliminar moléculas de agua, que como ya se mencionó afecta la porosidad de la bentonita.

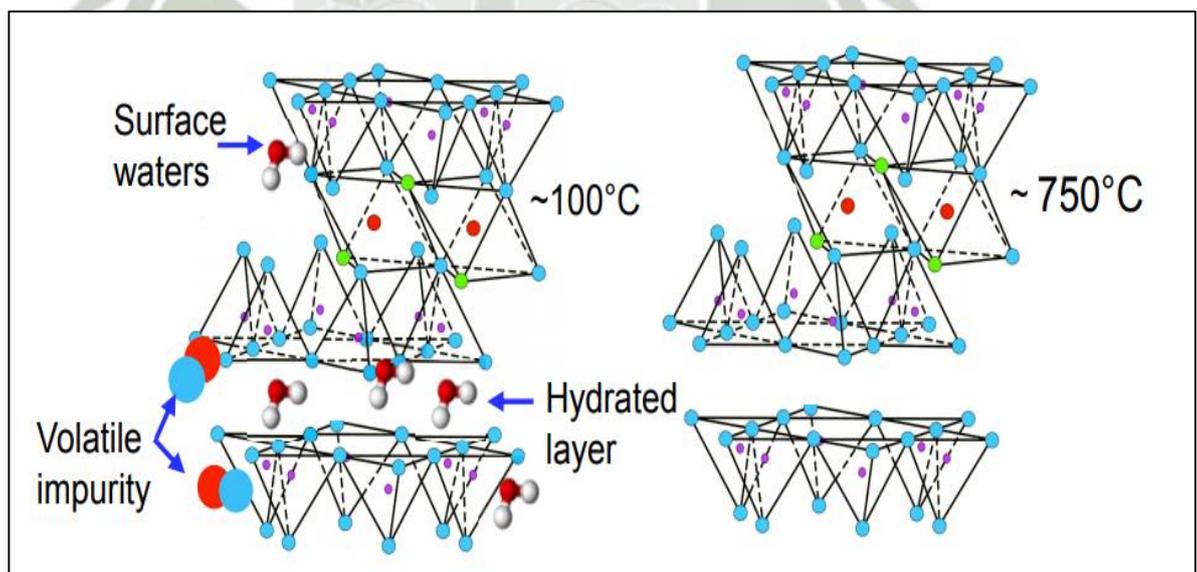


Figura 3. Cambios estructurales en la bentonita con el aumento de la temperatura. (Toor & Jin, 2012)

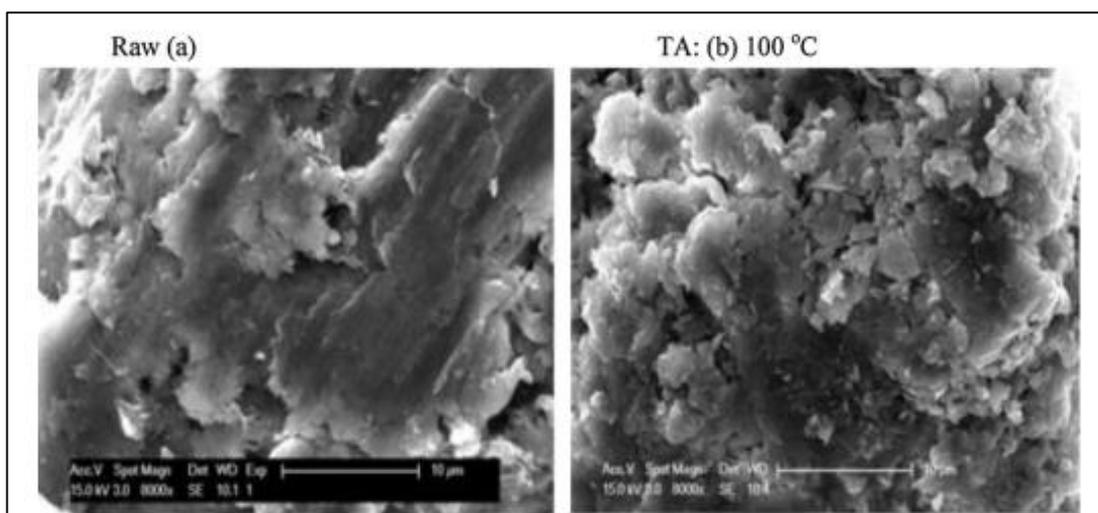


Figura 4. Imágenes en SEM (a) bentonita pura, (b) bentonita activada a 100°C. (Toor & Jin, 2012)

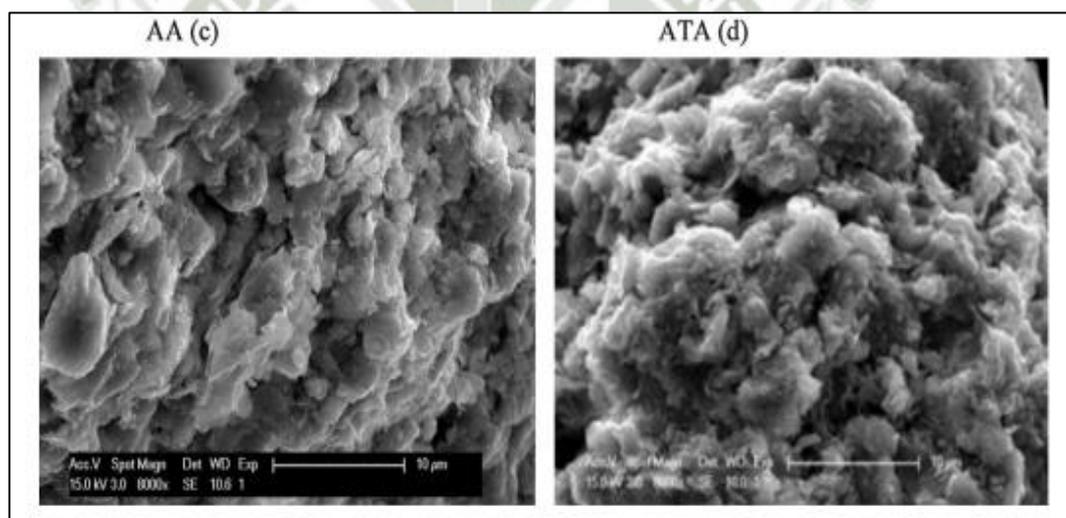


Figura 5. Imágenes en SEM (c) bentonita activada con 0.1 M HCl and (d) bentonita activada con 0.1 M HCl a 100 °C. (Toor & Jin, 2012)

#### 1.4. ELECTRODO

El término electrodo tiene diferentes significados en electroquímica, primero se puede decir que es la región en donde ocurren procesos electroquímicos, puede ser cátodo o ánodo de acuerdo a su carga, en ciertos casos un electrodo puede tener ambas regiones:

anódicas o catódicas; en segundo lugar en un sentido puramente electroquímico, un electrodo es un elemento de semicelda como un todo, es decir el electrodo sólido y la región de electrolito en contacto (Gamburg & Zangari, 2011)

### **1.5. VOLTAJE**

El voltaje también es conocido como la diferencia de potencial. Es una magnitud física que a lo largo de un circuito eléctrico cerrado impulsa a los electrones, generando flujo de una corriente eléctrica. La descripción más exacta es la diferencia de potencial a causa de que un voltaje (V) es la diferencia de energía potencial entre existente entre dos puntos.(Fowler, 1986). Su unidad es el voltio o volt (V), su nombre se debe al científico Alessandro Volt, quien en 1800 inventa la pila voltaica.

### **1.6. AMPERAJE**

El amperaje es la fuerza de la corriente eléctrica expresada en amperios con el símbolo A, también se le puede definir como la intensidad de una corriente eléctrica. Forma parte de las unidades básicas en el sistema internacional de unidades y fue nombrado en honor al matemático y físico francés André-Marie Ampère. Su definición exacta fue establecida en 1948 en la Conferencia General de Pesas y Medidas en donde se definió exactamente. “Un amperio es la corriente constante que, mantenida en dos conductores rectos paralelos de longitud infinita, de sección circular despreciable, y colocados a un metro de distancia en el vacío, produciría entre estos conductores una fuerza igual a  $2 \times 10^{-7}$  newton por metro de longitud.”

## 1.7. LEY DE OHM

La ley de Ohm es una ley básica en circuitos eléctricos, establece que la diferencia de potencial (V) que aplicamos entre los extremos de un conductor determinado es proporcional a la intensidad de la corriente (I) que circula por el conductor. Ohm completó la ley introduciendo la noción de resistencia eléctrica (R) que es el factor de proporcionalidad que aparece en la relación entre V I.

$$V = R \cdot I$$

## 1.8. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

### 1.8.1. ELECTROFLOTACIÓN

La técnica de la flotación constituye un proceso de separación por gravedad que se originó a partir de procesamiento de minerales, su importancia en la economía mundial es enorme. Sin este proceso de separación, muchos metales conocidos y materias primas inorgánicas serían muy escasas y costosas. El proceso implica la eliminación de los iones hidrófobos / de la superficie inactiva o partículas a partir de soluciones acuosas, por lo general mediante la adición de agentes tensioactivos o colectores, y el paso posterior de burbujas de gas a través de la solución. (Kyzas & Matis, 2016; Norori-McCormac, Brito-Parada, Hadler, Cole, & Cilliers, 2017)

En la actualidad la técnica de la flotación con influencia de electricidad es conocida como electroflotación, o flotación electrolítica, también es usada para el tratamiento de efluentes, una gran cantidad de burbujas muy pequeñas se forma con una turbulencia mínima, el resultado es la aclaración del efluente. La producción de gas, tiempo de residencia y las demás condiciones de funcionamiento de la electroflotación

se pueden controlar rápidamente y fácilmente. (da Cruz, Dutra, & Monte, 2016; Kyzas & Matis, 2016)

### **1.8.2. ELECTRODEPOSICIÓN**

La electrodeposición consiste esencialmente en la inmersión de un objeto o electrodo para ser recubierto por un electrolito cargado de iones y de un contraelectrodo, tiene una conexión de ambos electrodos a una fuente de alimentación externa para hacer corriente flujo posible. El electrodo a revestir está conectado al terminal negativo de la fuente de alimentación, de tal manera que los iones metálicos se reducen a átomos de metal, que eventualmente forma el depósito en la superficie. (Casciano, Benevides, Santana, Correia, & de Lima-Neto, 2017) El proceso de electrodeposición puede depender de las concentraciones de iones reactivos, por ejemplo soluciones diluidas darán deposición más fina. Los cationes o aniones que no tengan lugar en las reacciones pueden también influir en su adsorción al sustrato, el cambio en la fuerza iónica o también la conductividad de la solución. La aparición de burbujas de hidrógeno es una característica de la electrodeposición, el pH interviene en la presencia de burbujas, a un pH bajo existirá mayor presencia de burbujas. (Gamburg & Zangari, 2011) También se puede decir que la electrodeposición es efectiva para recuperar metales pesados de flujos de aguas residuales. Estos procesos se realizan para la recuperación de metal depositado. Como cátodo se podría utilizar un cátodo del mismo metal a recuperar, también grafito, etc. (Electrocoagulación, FEBRERO 2015)

### **1.8.3. ELECTROCOAGULACIÓN**

La coagulación es uno de los métodos estándar utilizados durante el tratamiento de aguas residuales contaminadas, por ejemplo, aguas residuales industriales. Sin embargo, su principal desventaja es la formación de grandes cantidades de desechos

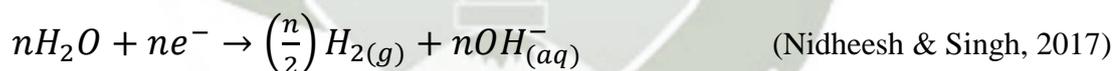
sólidos y lodo después de la coagulación. Este inconveniente ha sido estudiado y se ha propuesto utilizar la electrocoagulación como alternativa de mejora de este proceso. (Baran, Adamek, Jajko, & Sobczak)

En la electrocoagulación se utiliza un ánodo y un cátodo como electrodos, donde el ánodo es conocido como ánodo de sacrificio, ya que se consume en el proceso, en el cátodo se produce oxígeno a partir de protones, liberado en forma de burbujas, que suben a la superficie. Se utilizan materiales como aluminio y hierro. (Electrocoagulación, FEBRERO 2015)

En el ánodo ocurren las siguientes reacciones:



En el cátodo ocurre la siguiente reacción:



## 1.9. VOLTAMPEROMETRÍA

Un equipo voltamperómetro consta de una celda electroquímica donde el proceso de óxido reducción tendrá lugar, aquí se encuentran tres electrodos: un electrodo de trabajo, un electrodo auxiliar y un electrodo de referencia, además consta de un sistema de agitación y una entrada de nitrógeno, el analito será sumergido en una solución

electroactiva que ayudará en el desplazamiento de los electrones hacia la superficie del electrodo de trabajo.

La voltamperometría es una técnica analítica que se basa en la medida de la corriente que fluye a través de un electrodo sumergido en una solución que contiene compuestos electroactivos, mientras que se impone un escaneo potencial. Este electrodo, es llamado electrodo de trabajo, tiene una superficie pequeña para asumir con rapidez y precisión el potencial impuesto por el circuito eléctrico.

El electrodo puede ser de oro, platino, carbono vítreo, o puede estar presente una gota de mercurio que cuelga de una punta de un capilar. (Protti, 2001)

La voltamperometría registrará la intensidad, la cual fluye entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, debido a la reducción o a la oxidación del analito, en función a un potencial con respecto al del electrodo de referencia.

### **1.9.1. TIPOS DE ELECTRODO DE TRABAJO**

#### **➤ VOLTAMPEROMETRÍA CON ELECTRODO DE MERCURIO**

La voltamperometría, con electrodo de mercurio, ha sido considerada como una técnica poderosa en el análisis de analitos inorgánicos u orgánicos, con baja detección y límites de cuantificación y con alta reproducibilidad y repetibilidad. Los electrodos de mercurio clásicos han sido usados para el análisis de iones metálicos. Los electrodos basados en mercurio son la gota de mercurio colgante electrodo (HMDE), el electrodo de mercurio (DME / SMDE) y la película de mercurio electrodo (MFE).

El usar el voltamperómetro tiene una serie de ventajas, entre ellas alta sensibilidad y reproducibilidad, alto potencial de hidrógeno, amplio rango de potencial catódico, posibilidad de formar amalgamas e instalaciones para obtener superficies puras. Debido a su gran toxicidad en los últimos años en algunos países ha sido vetado, sin

embargo en el caso de voltamperometría, el uso de mercurio no está prohibido y existen muchas investigaciones que utilizan este tipo de electrodos. (Ariño, Serrano, Díaz-Cruz, & Esteban, 2017)

### ➤ **VOLTAMPEROMETRÍA CON ELECTRODO DE ORO**

Los electrodos de oro han sido escasamente utilizados para el análisis de iones metálicos debido a su limitado rango de potencial de trabajo con potenciales en comparación a los electrodos de mercurio, otra desventaja de un electrodo de oro es que tienen la capacidad de adsorber fácilmente aniones en su superficie, sin embargo este problema se puede resolver aplicando un potencial de desorción negativo entre la etapa de deposición y la etapa de separación. A pesar de estos inconvenientes es cierto que el uso de electrodos de oro para el análisis de Hg (II) es uno de los más apropiados debido a su alta afinidad por el mercurio que mejora el efecto de preconcentración. (Ariño et al., 2017)

Existen otros tipos de electrodo de trabajo, como electrodo de Ag, Pt, grafito, y electrodos de aluminio, fierro, acero inoxidable, entre otros que son revestidos con algún material, estos tipos de recubrimiento están siendo investigados en los últimos años con más auge.

### **1.9.2. TIPOS DE VOLTAMPEROMETRÍA**

#### ➤ **VOLTAMPEROMETRÍA DE BARRIDO LINEAL**

En el electrodo de trabajo se aplica un escaneo de potencial rápido que varía linealmente (20 - 100 mV / s). La exploración comienza antes del potencial de descarga

y se detiene después, la corriente capacitiva aumenta cuando la velocidad de exploración aumenta y no puede compensarse electrónicamente. El rendimiento de esta técnica está fuertemente restringido, los límites de detección varían a niveles de  $\text{mg} / \text{L}$ . El sistema es estático, siendo el transporte de masa resultado de un proceso difusional. (Ananth, Giridhar, & Renuga, 2009; Nadjo & Savéant, 1973)

### ➤ **VOLTAMETRÍA DE ONDA CUADRADA**

Este tipo de voltamperometría es usada en procesos reversibles. Es usada en el modo HMDE o RDE.

Es una técnica diferencial de gran amplitud, en la base de un potencial consta de una onda compuesta por una onda cuadrada simétrica que aumenta en forma de escalera. Durante cada ciclo de la onda cuadrada la corriente se mide dos veces, una al final del pulso directo y otra al final del pulso inverso. La amplitud de modulación de esta técnica es bastante grande, por este motivo los pulsos inversos producen la reacción inversa de los productos que se generan en el sentido directo. La diferencia entre esas dos mediciones se grafica contra el potencial de escalera. La suma de corrientes anódicas y catódicas da como resultado un voltamperograma en forma de pico que se forma es simétrico, que se generan en el proceso de oxidación y posterior reducción del analito de interés, que al tener signo opuesto dan como resultado una corriente mayor, lo que hace esta técnica más sensible que la de pulso diferencial. (Espinoza E., 2011)

### ➤ **VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA**

Con este tipo de voltamperometría podemos obtener datos cualitativos de los datos de transferencia de electrones. Principalmente investiga la reversibilidad del proceso del electrodo.

La voltametría cíclica (CV) es una técnica simple, rápida y económica. CV ha sido utilizada para determinar la capacidad antioxidante del plasma sanguíneo, aceites vegetales, vinos, zumo de naranja, y correlacionar la respuesta analítica a la composición fenólica. (José Jara-Palacios, Luisa Escudero-Gilete, Miguel Hernández-Hierro, Heredia, & Hernanz, 2017)

### ➤ **VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN**

Es una de las técnicas más importantes en voltamperometría debido a que proporciona niveles de detección bajos para metales pesados que van en el orden de  $10^{-9}$  a  $10^{-12}$ , tiene una mayor exactitud en los resultados debido a que la acumulación y la determinación se llevan a cabo en el mismo electrodo.

Existen tres técnicas relacionadas a este tipo de voltamperometría, la catódica y la anódica y la adsorptiva.

El fundamento de este tipo de voltamperometría se detalla en los siguientes pasos:

- a) Pre-concentración: En esta etapa a un potencial constante y en agitación, el analito se deposita en el electrodo de trabajo.
- b) Reposo: En la etapa de reposo la agitación se detiene, en este periodo el analito se distribuye completamente sobre la gota de mercurio.
- c) Determinación: En la etapa de determinación, la velocidad de barrido potencial será la velocidad en la cual el voltamperograma está siendo registrado. La señal de medida es la corriente de pico que se relaciona con la concentración analizada.

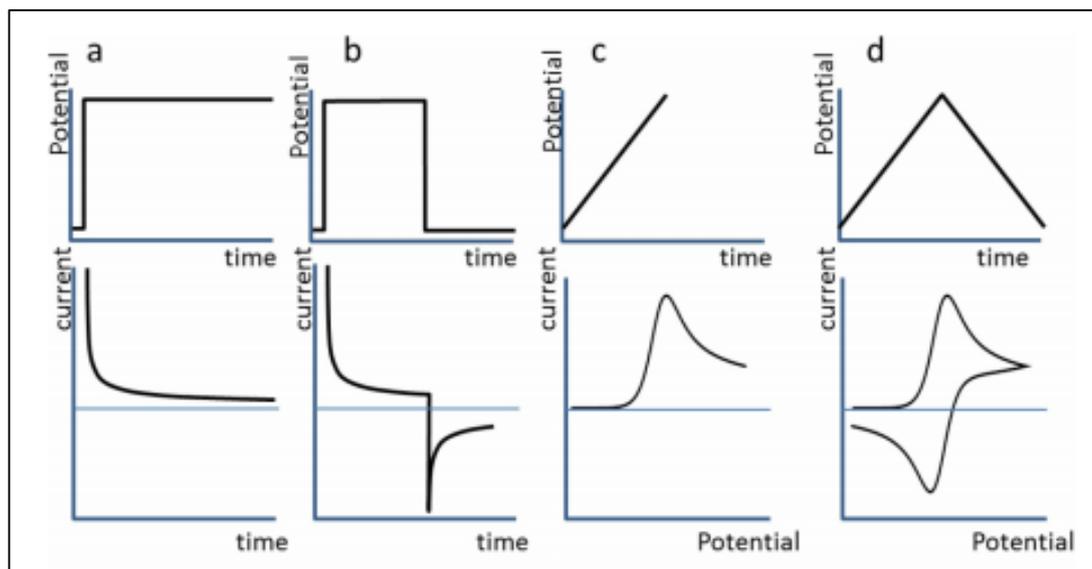


Figura 6. a) *cronoamperetría*, b) *cronoamperetría de pulso diferencial*, c) *voltamperetría de barrido lineal*, d) *voltamperetría cíclica*. (Climent & Feliu, 2015)

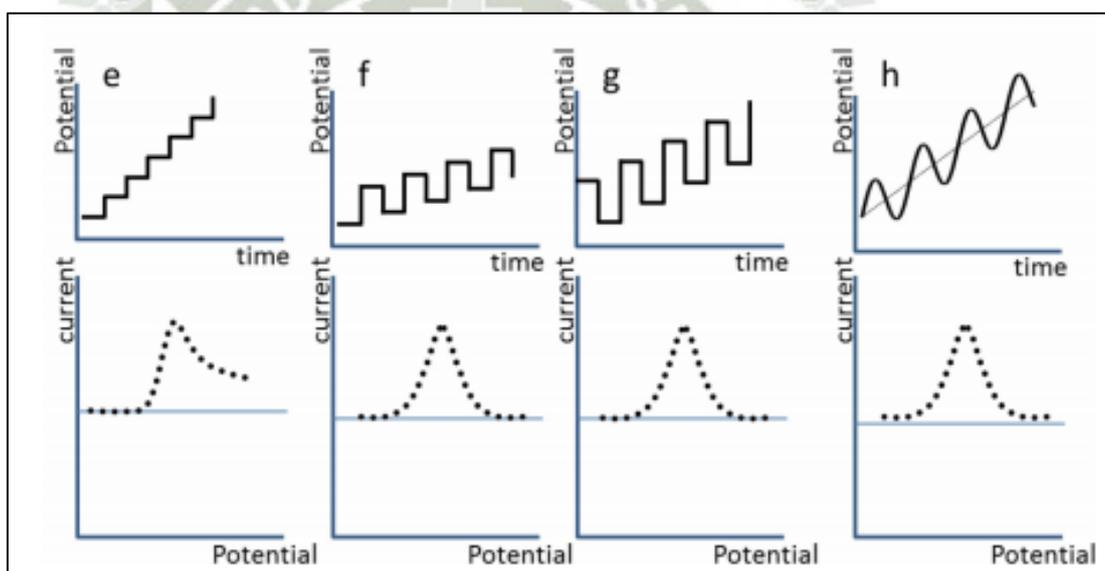


Figura 7. e) *voltimetría de escalera*; f) *voltimetría de pulso diferencial*; g) *voltimetría de onda cuadrada*; h) *voltimetría AC* (Climent & Feliu, 2015)

### 1.9.3. VALIDACIÓN VOLTAMPEROMÉTRICA

La validación es un procedimiento para establecer pruebas documentales que demuestren científicamente que un método analítico tiene las características de

desempeño que son adecuadas para cumplir los requerimientos de las aplicaciones analíticas pretendidas. (Peeters & Martin, 2017)

### **1.9.3.1. LINEALIDAD**

La linealidad se define como la relación que existe entre la concentración del analito y la respuesta del método. Esta relación es denominada como curva patrón o curva de calibración, no necesariamente debe ser lineal para que el método sea correcto, cuando no sea posible la linealidad lo más adecuado es utilizar un algoritmo. (EURACHEM)

### **1.9.3.2. PRECISIÓN**

La precisión se expresa matemáticamente como la desviación estándar  $S$ , desviación estándar analítica (RSD) o coeficiente de variación (CV). El coeficiente de variación (CV) indica la relación entre la desviación de una muestra y su media. La precisión corresponde al grado de concordancia entre los ensayos individuales cuando el método se aplica repetidamente a múltiples alícuotas de una muestra homogénea. (EURACHEM)

### **1.9.3.3. PRECISIÓN INTERMEDIA**

Expresa la variación dentro del laboratorio, diversos días, analistas, diversos equipos, etc. (EURACHEM)

#### 1.9.3.4. REPETIBILIDAD:

Mismo método, sobre idénticas muestras, en el mismo laboratorio, mismo operador, mismos equipos de laboratorio, durante un corto intervalo de tiempo. (EURACHEM)

#### 1.9.3.5. LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

El límite de detección es la menor cantidad del analito que puede ser detectada, además es el contenido más bajo que se puede medir con certeza estadística razonable.(EURACHEM)

El límite de cuantificación es la concentración mínima que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud y precisión, es la característica de funcionamiento que define la capacidad de un proceso de medición química para cuantificar adecuadamente un analito. (EURACHEM)

## CAPÍTULO II

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 2.1. CAMPO DE EJECUCIÓN

##### 2.1.1. LUGAR DE EJECUCIÓN

Las instalaciones de la Universidad Católica de Santa María, Pabellón H-202, Laboratorio de Investigación de nuestra Institución, Laboratorio Proyecto Mercurio.

#### 2.2. MATERIALES

##### 2.2.1. REACTIVOS

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico. Para la preparación de la suspensión de bentonita, se utilizó bentonita sódica y para variar el pH se utilizó ácido nítrico 65% (HNO<sub>3</sub>), ambos de la casa Merck.

Para calibrar el pHmetro se utilizó Buffer pH 4, 7 y 10 provenientes de la casa Merck.

Para la limpieza de los electrodos se utilizó óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de la casa Sigma Aldrich y ácido nítrico 65% ( $\text{HNO}_3$ ) de la casa Merck.

Para la lectura voltamperométrica se utilizó, ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ), ácido etilendiaminotetraacético disódico ( $\text{EDTA-Na}_2$ ) y cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ), todos estos reactivos de la casa Merck. Para la preparación de la solución estándar se utilizó Solución Stock de Hg (II) 1000 ppm de la casa Merck.

Para la preparación de las soluciones reactivas se utilizó agua ultrapura 18.2 M $\Omega$ -cm.

### 2.2.2. MATERIALES

Se utilizó acero inoxidable para la elaboración de los electrodos, para la celda electroquímica se utilizó un vaso de precipitado y para la tapa de la celda electroquímica se utilizó material acrílico.

Para el recubrimiento de los electrodos se utilizó un pincel de cerdas de 1 cm<sup>2</sup> aproximadamente.

Para conectar los electrodos con la fuente de alimentación regulable se utilizó dos cables de cobre revestido, con terminales de “pinzas de cocodrilo”. Además se utilizó como sellador silicona transparente.

### 2.2.3. EQUIPOS

Un sistema de purificación de agua EasyPure II (Barnstead) fue usado para la preparación de agua ultrapura. Para la preparación de la suspensión de bentonita se utilizó una balanza analítica, Marca Sartorius, un pHmetro, Marca Methrom 827, un Stiring Hot Plate, Marca Thermo Scientific. un baño ultrasonido, Marca Branson

2510. Para leer el tamaño de las partículas de bentonita se utilizó un equipo Zetazizer nano ZSP.

Para la activación de la bentonita y la adherencia en los electrodos se utilizó una mufla, Marca Thermolyne, 1300 Furnace.

En el proceso electroquímico propiamente dicho se utilizó una fuente de alimentación regulable de corriente directa elaborada en el Laboratorio Proyecto Mercurio, también se utilizó un multímetro multitester Digital Prasek Premium Pr301.

Para la estandarización del Hg (II) y la cuantificación de Hg (II) antes y después del tratamiento electroquímico se utilizó una estación voltamperométrica, Marca Methrom, Modelo VA 757 Computrace, con un electrodo de trabajo disco rotatorio de oro, un electrodo auxiliar de grafito y un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl 3 M. Para la medición en el voltamperómetro se utilizó micropipeta, marca Eppendorf, de 2 a 20  $\mu\text{L}$ , una micropipeta, marca Eppendorf, de 20 a 200  $\mu\text{L}$  y una micropipeta, marca Eppendorf, de 100 a 1000  $\mu\text{L}$ .

#### **2.2.4. SOFTWARE**

Para el diseño de los electrodos y la celda electroquímica se utilizó el software AutoCAD 2015. Para la redacción de esta investigación se utilizó el software Microsoft Office Professional Plus 2013. Además para el análisis estadístico se utilizó el software STATGRAPHICS Centurion XVII.

### **2.3. METODOLOGÍA**

#### **2.3.1. ESTANDARIZACIÓN VOLTAMPEROMÉTRICA**

En la estandarización voltamperométrica para determinación de Hg (II), se utilizó la estación voltamperométrica VA-757, un electrodo de trabajo de disco rotatorio de oro,

un electrodo de referencia de Ag/AgCl/NaCl 3 M y un electrodo auxiliar de carbono vítreo.

La solución de  $\text{Hg}^{+2}$  de 1 mg/L, fue preparada a partir de una solución estándar de 1000 mg/L, esta solución fue preparada con agua acidificada para lo cual se usó  $\text{HNO}_3$  1 %.

En todo método analítico, se deberá realizar una validación a la técnica para determinar que la cuantificación de la especie analizar está dentro de los parámetros necesarios, en este caso se determinó la linealidad, precisión (repetibilidad y precisión intermedia), límite de detección y límite de cuantificación.

### **2.3.2. EVALUACIÓN DE BENTONITA Y TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO POR SEPARADO**

- a) Se preparó una suspensión de bentonita al 1 % p/v, pesando 1 g de bentonita en una balanza analítica (marca Sartorius) suspendiendo en 100 mL de agua ultrapura obtenida de un equipo Easypure, se varió el pH de las suspensiones a pH 2 con  $\text{HNO}_3$  y a pH 10 (bentonita en estado natural), la suspensión de bentonita se llevó a un baño ultrasonido (marca Branson 2510) durante 30 minutos, luego se preparó una solución acidificada de 100 mL a 1 mg/L de  $\text{Hg}^{+2}$ . Se añadió 5 mL de suspensión de bentonita a la solución de Hg (II) estos tratamientos se hicieron en agitación constante sobre un Stiring Hot Plate durante 50 minutos.
- b) Se preparó una solución acidificada de 100 mL a 1 mg/L de  $\text{Hg}^{+2}$ .y se sumergió  $2\text{ cm}^2$  por lado de dos electrodos de acero inoxidable en la solución, en una fuente de alimentación regulable se aplicó un voltaje de 10 V con un tiempo de 50 minutos.

### **2.3.3. PREPARACIÓN DE SUSPENSIÓN DE BENTONITA**

Se preparó una suspensión de bentonita al 1 % p/v, pesando 1 g de bentonita en una balanza analítica (marca Sartorius) suspendiendo en 100 mL de agua ultrapura obtenida de un equipo Easypure, se varió el pH de las suspensiones, la suspensión de bentonita se llevó a un baño ultrasonido (marca Branson 2510) para disminuir el tamaño de las partículas de bentonita, luego esta suspensión fue medida en un equipo Zetasizer nano ZSP para evaluar el tamaño de las partículas.

### **2.3.4. PREPARACIÓN DE ELECTRODOS**

Se diseñó y elaboró electrodos de material acero inoxidable con un espesor de 1 mm con un área a cada lado de 4 x 2 cm, obteniendo un área total aproximada de 16.8 cm<sup>2</sup>. Se sumergió un pincel de cerdas en la suspensión de bentonita y se procedió a pincelar uno de los electrodos (4 cm<sup>2</sup> de cada lado) para su recubrimiento, el electrodo una vez seco fue introducido en una mufla (marca Thermolyne, 1300 Furnace) a 250°C.

### **2.3.5. TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO**

La celda electroquímica estuvo compuesta por un vaso de precipitado de 250 mL en donde se colocó 100 mL de la solución de 1 mg/L de Hg<sup>+2</sup> acidificada, en el tratamiento electroquímico se sumergió solamente 2 cm<sup>2</sup> por lado de electrodo, el resto del electrodo se aisló con cinta aislante, el ánodo y cátodo estuvieron conectados a una fuente de alimentación regulable, el voltaje utilizado fue de 10 V. Luego de cada tratamiento se tomó una alícuota de 1 mL en un tubo eppendorf.

### 2.3.6. CUANTIFICACIÓN VOLTAMPEROMÉTRICA

Se utilizó la estación voltamperométrica VA-757, un electrodo de trabajo de disco rotatorio de oro, un electrodo de referencia de Ag/AgCl/NaCl 3 M y un electrodo auxiliar de carbono vítreo.

En la celda analítica se colocó 20 mL de agua ultrapura. 400  $\mu$ L de EDTA- $\text{Na}_2$  0.1 mol/L, 1000  $\mu$ L de NaCl 0.1 mol/L, 300  $\mu$ L de  $\text{HClO}_4$  concentrado y 50  $\mu$ L del tubo eppendorf que contenía la alícuota luego del tratamiento electroquímico.

Los parámetros voltamperométricos utilizados son los siguientes:

Análisis voltamperométrico de pulso diferencial, con tiempo inicial de purga 0 s; ciclos de acondicionamiento; potencial inicial 0 V, potencial final 0 V, número de ciclos 0; pretratamiento; potencial de limpieza 1.3 V, tiempo de limpieza 40s, potencial de deposición 0.37 V, tiempo de deposición 100 s, tiempo de equilibrio 10 s; barrido; potencial inicial 0.47 V, potencial final 0.85 V, amplitud de pulso 0.05 V, tiempo de pulso 0.04 s, paso de voltaje 0.002 V, tiempo de paso de voltaje 0.1 s, rango de barrido 0.02 V/s y potencial de reserva 1.3.

### 2.3.7. DISEÑO EXPERIMENTAL

Se utilizó el software STATGRAPHICS Centurion XVI.I para crear el diseño experimental. Con el software se hizo un diseño experimental factorial de  $2^3$  cuyos factores fueron pH de la suspensión de bentonita, número de pinceladas del electrodo y tiempo de tratamiento electroquímico.

La **Tabla 3** nos muestra el diseño experimental realizado, siendo -1 el nivel mínimo, 1 nivel máximo y 0 como punto central, estos ensayos fueron realizados por triplicado.

*Tabla 3. Diseño experimental, factores y niveles*

FACTORES		NIVELES		
		-1	1	0
1	pH	2	10	6
2	Pinceladas	2	10	6
3	Tiempo de tratamiento	10	50	30

La **Tabla 4** muestra detalladamente los 30 tratamientos que se realizarán a partir del diseño experimental.

### 2.3.8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

- El análisis estadístico se desarrolló con el software MICROSOFT EXCEL 2013.

-

*Tabla 4. Número de tratamiento vs pH, pinceladas y tiempo de electrodeposición*

TRATAMIENTO	pH*	N° P*	T.E.*
1	10	10	50
2	10	2	10
3	6	6	30
4	10	10	10
5	2	10	10
6	2	2	50
7	6	6	30
8	2	10	50
9	2	2	10
10	10	2	50
11	10	10	50
12	10	2	10
13	6	6	30
14	10	10	10
15	2	10	10
16	2	2	50
17	6	6	30
18	2	10	50
19	2	2	10
20	10	2	50
21	10	10	50
22	10	2	10
23	6	6	30
24	10	10	10
25	2	10	10
26	2	2	50
27	6	6	30
28	2	10	50
29	2	2	10
30	10	2	50

*pH\**: pH de la suspensión de la bentonita

*N° P\**: Número de pinceladas o número de recubrimiento del electrodo

*TE\**: Tiempo de tratamiento electroquímico en minutos

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se reportarán y discutirán los resultados obtenidos, en el cual se diseñó y evaluó un sistema electroquímico con un electrodo recubierto por bentonita para la remoción de Hg (II).

#### 3.1. ESTANDARIZACIÓN VOLTAMPEROMÉTRICA

Una estandarización voltamperométrica es un procedimiento para establecer pruebas que demuestren científicamente que un método analítico tiene las características de desempeño que son adecuadas para cumplir los requerimientos de las aplicaciones analíticas pretendidas, por lo que se comprobó la linealidad, precisión, límite de cuantificación y límite de detección y exactitud, siendo estos valores señalados por la ISO 5725.

### 3.1.1. LINEALIDAD

Para evaluar la linealidad se estudiaron 6 niveles de concentración (0.002, 0.005, 0.007, 0.009, 0.011, 0.014 mg/L), este análisis se realizó por triplicado como se observa en la **Tabla 5**.

*Tabla 5. Linealidad del método voltamperométrico para determinación de Hg (II)*

Concentración (ppm)	Intensidad I (nA)	Intensidad II (nA)	Intensidad III (nA)	X Intensidad (nA)	S	CV
0.0023	384.7	380.10	390.19	385.00	5.05	1.31
0.0046	517.66	511.60	522.36	517.20	5.40	1.04
0.0069	643.39	635.90	649.76	643.01	6.94	1.08
0.0091	756	749.52	760.46	755.32	5.50	0.73
0.0114	861.63	855.44	866.34	861.13	5.46	0.63
0.0136	960.89	951.82	967.26	959.99	7.76	0.81

A partir de la **Tabla 5**, se elaboró la **Figura 8**, en donde independientemente de la apariencia de la línea, se evaluó el coeficiente de regresión lineal ( $R^2$ )

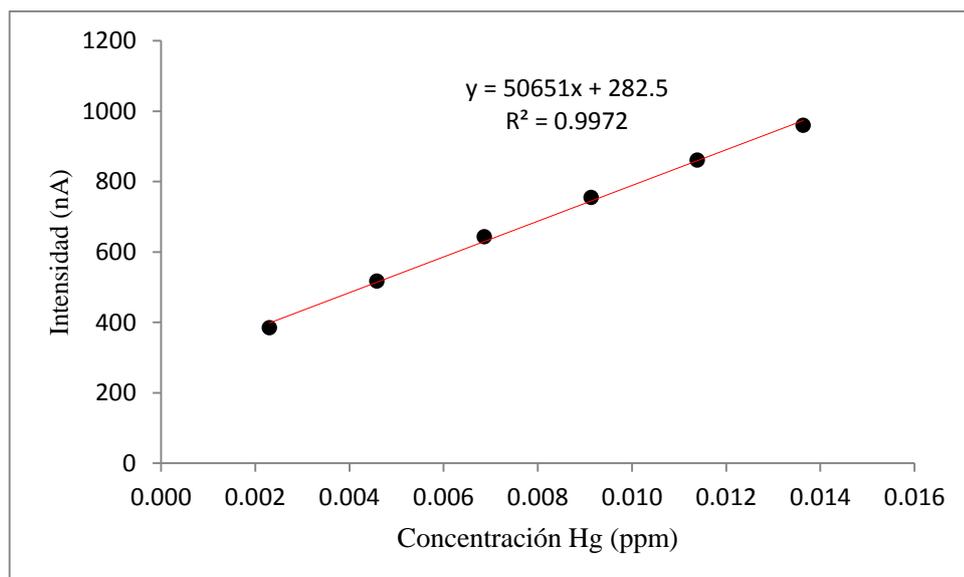


Figura 8. Linealidad del método voltamperométrico para determinación de Hg (II)

En la **Figura 8** la ecuación de la recta está representada por  $y = 51848x + 32.835$  y el valor  $R^2$  fue de 0.9972, como este valor está próximo a la unidad podemos decir que se demuestra la relación entre la concentración del analito y su respuesta.

### 3.1.2. PRECISIÓN

La precisión no toma en cuenta cuan próximos son los valores sobre el valor real, sino estudia la variabilidad sobre los diferentes resultados. Los valores aceptados por la AOAC se muestran en la **Tabla 6**, el valor que se tomó en este estudio es el de 15% por haber trabajado con valores de  $\mu\text{g/L}$

En la **Tabla 7** se observa la repetibilidad del método que depende muchas veces del proceso de preparación de la muestra, es decir, cuanto mayor sea la manipulación de la muestra más probable es que la variabilidad de método aumente.

Tabla 6. Valores aceptados por la AOAC para coeficiente de variación

CONCENTRACIÓN	COEFICIENTE DE VARIACIÓN
100%	1%
10%	1.5%
1%	2%
0.1%	3%
0.01 %	4%
10 µg/g (ppm)	6%
1 µg/g	8%
1 µg/kg (ppb)	15%

Tabla 7. Repetibilidad del método voltamperométrico para determinación de Hg (II)

Intensidad I	Intensidad II	Intensidad III	Intensidad X	S	CV (%)	Int. Confianza
386.76	381.16	394.52	387.48	6.71	1.73	370.23 404.73
519.16	513.87	524.07	519.03	5.10	0.98	505.92 532.15
646.10	639.04	651.38	645.51	6.19	0.96	629.59 661.42
759.13	752.18	764.18	758.50	6.03	0.79	743.01 773.98
864.87	859.52	869.40	864.60	4.95	0.57	851.88 877.31
964.74	955.59	969.51	963.28	7.07	0.73	945.10 981.46

Tabla 8. Precisión intermedia del método voltamperométrico para determinación de Hg (II)

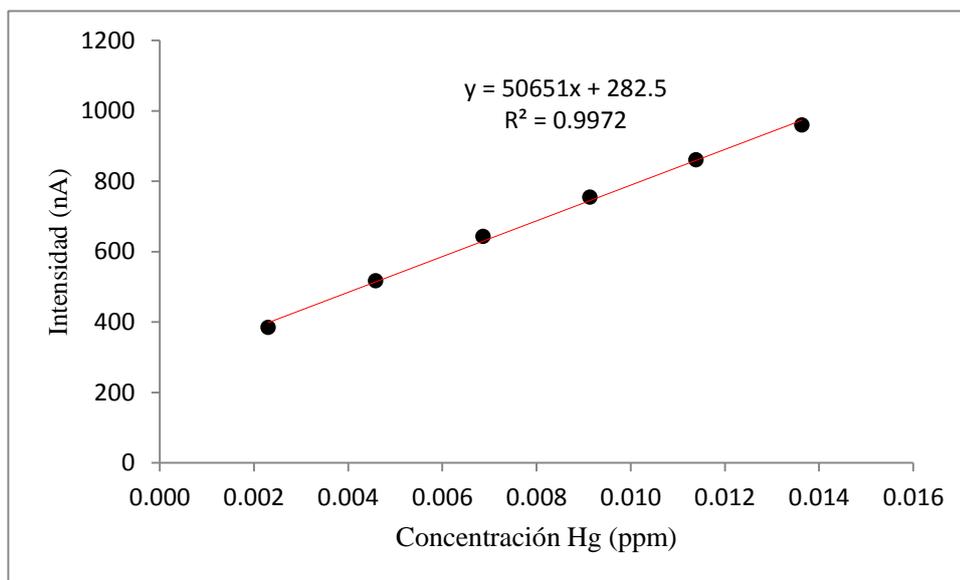
Intensidad I (nA)	Intensidad II (nA)	Intensidad III (nA)	Intensidad IV (nA)	Intensidad X (nA)	S	CV (%)	Int. Confianza	
382.64	379.03	385.86	389.10	384.16	4.32	1.12	373.06	395.25
516.16	509.31	520.64	511.59	514.43	5.03	0.98	501.50	527.35
640.67	632.76	648.13	635.90	639.37	6.69	1.05	622.17	656.56
752.87	746.85	756.73	749.52	751.49	4.27	0.57	740.51	762.48
858.38	851.36	863.27	855.44	857.11	5.01	0.58	844.22	870.00
957.03	948.05	965.01	951.82	955.48	7.34	0.77	936.60	974.36

En la **Tabla 8** se observa que para la precisión intermedia se tomó como factores el día de ensayo (I), analista (II) y equipo (III), generalmente se acepta valores inferiores al doble del coeficiente de variación de la repetibilidad. En cuanto a los límites de confianza con una probabilidad del 95 % representan el intervalo en torno al valor estimado que contiene el valor real.

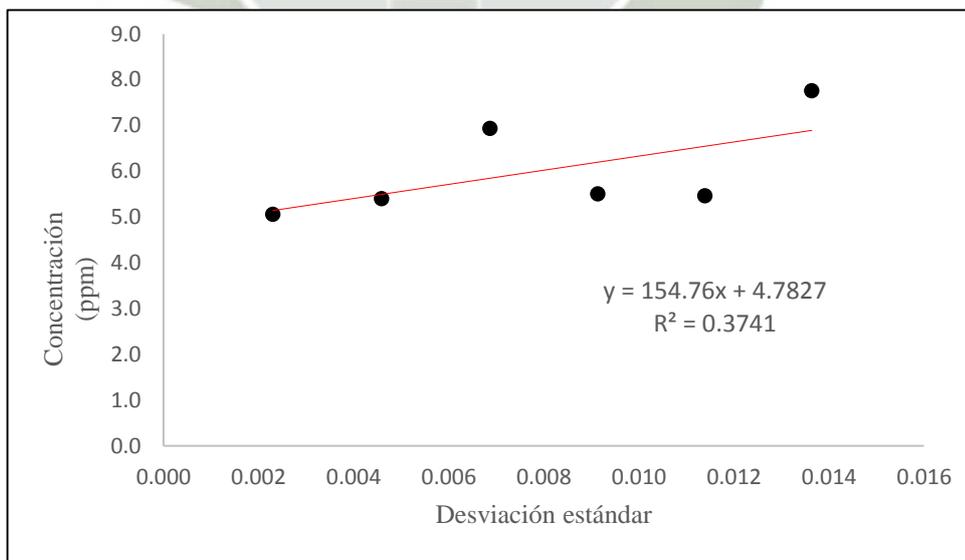
### 3.1.3. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN Y LÍMITE DE DETECCIÓN

Los LOQ y LOD fueron obtenidos a partir de los datos obtenidos en la linealidad, la **Figura 9** fue realizada con estos datos y se determinó la pendiente de la curva de donde se pudo obtener el valor  $Y_{bl}$ .

En la **Figura 10** se observa cómo se construyó otra recta en donde el eje de las ordenadas estaba compuesto por las desviaciones estándar y el eje de las abscisas por las concentraciones en donde la desviación estándar de las respuestas  $S_{bi}$  corresponderá al valor de la ordenada de origen de esta recta.



*Figura 9. Intensidad (nA) vs concentración Hg (II) (ppm)*



*Figura 10. Desviación estándar vs concentración Hg (II) (ppm)*

El límite de detección se puede definir con la siguiente fórmula:

$$LOD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} * \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (\text{Şengül, 2016})$$

A partir de ella se encontró el LOD:

$$LOD : 0.002393 \text{ mg/L o } 2.3926 \text{ ug/L}$$

Además para hallar el límite de cuantificación que nos revelará un resultado con precisión y exactitud confiables tomamos la siguiente fórmula:

$$LOQ = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} * \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (\text{Şengül, 2016})$$

En donde se pudo encontrar LOQ:

$$LOQ : 0.002662 \text{ mg/L o } 2.662 \text{ ug/L}$$

Podemos decir que el método voltamperométrico para determinación de Hg (II) es capaz de detectar 2.6 µg/L con una buena precisión y exactitud.

### 3.2. EVALUACIÓN DE BENTONITA Y TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO POR SEPARADO

- Se evaluó el porcentaje de remoción de  $\text{Hg}^{+2}$ , en donde se utilizó diferentes suspensiones de bentonita a pH 2 y pH 10, estos tratamientos se realizaron por triplicado como se observa en la **Tabla 9** el mayor porcentaje es el que se encuentra en los valores de pH 2.

*Tabla 9. Porcentaje de remoción de Hg (II) a diferentes pH en la suspensión de bentonita*

<i>%R-pH 10*</i>	<i>%R-pH 2*</i>
7.2	12.6
7.7	12.2
7.3	12.0

*%R-pH 10\*: porcentaje de remoción Hg+2 con suspensión de bentonita a pH 10*

*%R-pH 2\*: porcentaje de remoción Hg+2 con suspensión de bentonita a pH 2*

- b) Como se puede observar en la **Tabla 10**, se evaluó el porcentaje de remoción de Hg<sup>+2</sup>, en donde se utilizó electrodos de acero inoxidable para el tratamiento electroquímico.

*Tabla 10. Porcentaje de remoción con electrodos sin recubrimiento de bentonita*

<i>%R-sin recubrimiento*</i>
32.8
32.7
30.4

*%R-sin recubrimiento\*: porcentaje de remoción de Hg<sup>+2</sup> sin suspensión de bentonita*

### 3.3. PREPARACIÓN DE SUSPENSIÓN DE BENTONITA

La bentonita es una arcilla que puede medir alrededor de 2  $\mu\text{m}$ , luego de preparar la suspensión y ser llevada a un baño ultrasonido se comprobó que puede reducir su tamaño alrededor de 1.6  $\mu\text{m}$ , recientemente, se han desarrollado diversos estudios utilizando la sonicación como método para la reducción del tamaño de las partículas, implicando una delaminación, así como la rotura entre sus capas, pero conservando el carácter cristalino original de la arcilla. (Poli, Batista, Schmitt, Gessner, & Neumann, 2008)

La delaminación consiste en la rotura del laminado de la arcilla a lo largo del plano que separa las distintas capas de la misma, esta rotura conduce a una reducción de la dureza de sus capas, de esta forma se abrirá más espacios entre láminas y aumentará el área superficial que beneficiará a la adsorción de contaminantes.

*Tabla 11. Tiempo de sonicación vs tamaño de partículas*

Tiempo sonicación	Tamaño de partículas (nm)
15 min	387.87 $\pm$ 0.40
20 min	383.13 $\pm$ 0.58
30 min	327.37 $\pm$ 0.51
40 min	351.57 $\pm$ 0.90
60 min	371.10 $\pm$ 0.75

A partir de la suspensión de bentonita, en un equipo Zetazizer nano ZSP se analizó el tamaño de las partículas sometidas a un baño ultrasonido en donde se varió el tiempo de sonicación como se presenta en la **Tabla 11**

Para que una partícula sea considerada en tamaño nanométrico, sus valores oscilarán entre 1nm a 100nm.(Anjum, Miandad, Waqas, Gehany, & Barakat; Schmalz, Hickel, van Landuyt, & Reichl, 2017), la bentonita a pesar de medir aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  y haber disminuido su tamaño, aún no se llega a la escala nanométrica deseada. Como se observa en la **Tabla 11** las suspensiones de bentonita se sometieron a baño ultrasonido durante 15, 20, 30, 40 y 60 minutos por triplicado, el tamaño de las partículas leídas en el equipo Zetazizer nano ZSP varía entre 300 a 400 nm aproximadamente.

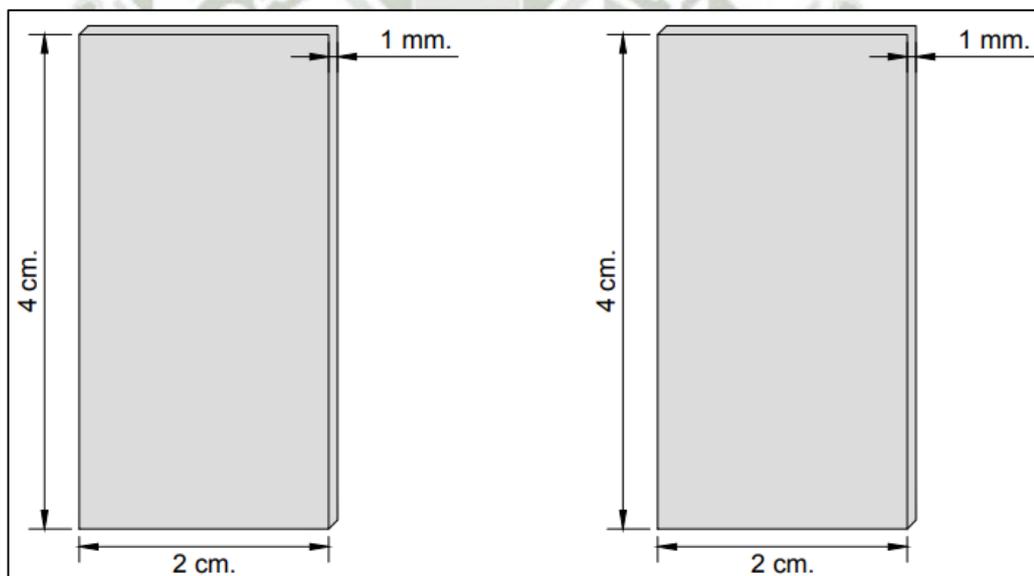
*Tabla 12. Análisis de varianza de un factor para diferentes tiempos de sonicación*

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
<i>Entre grupos</i>	7447.46	4	1861.87	4343.39	3.7779E-16	3.48
<i>Dentro de los grupos</i>	4.29	10	0.43			
<i>Total</i>	7451.75	14				

En la **Tabla 12** se presenta el análisis de varianza de un factor, donde el valor P es menor que el valor de significancia 0.05, de esta manera se puede comprobar que existe diferencia significativa entre los diferentes tiempos de sonicación, siendo el menor tamaño de partícula el obtenido a los 30 minutos de tratamiento, de esta manera se tomó este tiempo de sonicación para todos los ensayos siguientes.

### 3.4. PREPARACIÓN DE ELECTRODOS

En la **Figura 11** se muestra el diseño elaborado con el software AutoCAD de los electrodos de acero inoxidable, este material fue elegido por ser un material inerte, económico y reutilizable. Las dimensiones de estos electrodos fueron de 4 cm de largo por 2 cm de ancho con un espesor de 1 mm, los electrodos tuvieron un área total de  $16.8 \text{ cm}^2$ . La suspensión de bentonita preparada al 1% y sometida a baño ultrasonido durante 30 minutos sirvió para recubrir al electrodo con pinceladas. Se pinceló  $4 \text{ cm}^2$  por cada lado en uno de los electrodos y en el tratamiento electroquímico se sumergió solamente  $2 \text{ cm}^2$  por lado, el resto del electrodo se aisló con cinta aislante.



*Figura 11. Diseño de electrodos de acero inoxidable*

En la **Tabla 13** se muestra diferentes temperaturas de 100, 250, 350 y  $500^\circ\text{C}$  a las cuales los electrodos de acero inoxidable fueron sometidos luego de ser recubiertos con la suspensión de bentonita.

La temperatura elegida para recubrir la suspensión de bentonita en el ánodo fue la de 250°C, en esta temperatura se mostró una adherencia de las partículas en los electrodos y no se presentó daño del electrodo (es decir formación de grietas o coloración oscura).

*Tabla 13. Adherencia de partículas y daño del electrodo respecto a las temperaturas*

Temperatura (°C)	Adherencia	Daño del electrodo (grietas, coloración oscura)	
100			
250	X		
350	X		X
500	X		X

### 3.5. TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO

Se diseñó la celda electroquímica con el software AutoCAD, la representación del tratamiento electroquímico se puede observar en la **Figura 12**, en esta figura observamos las partes y materiales del tratamiento electroquímico, primeramente constó de una celda electroquímica que tenía capacidad para 250 mL, 2 electrodos de acero inoxidable en donde uno de ellos ya fue recubierto con suspensión de bentonita, además constó de una fuente de alimentación regulable y 2 cables, un polo positivo representado con el color rojo y un polo negativo representado con el color negro.

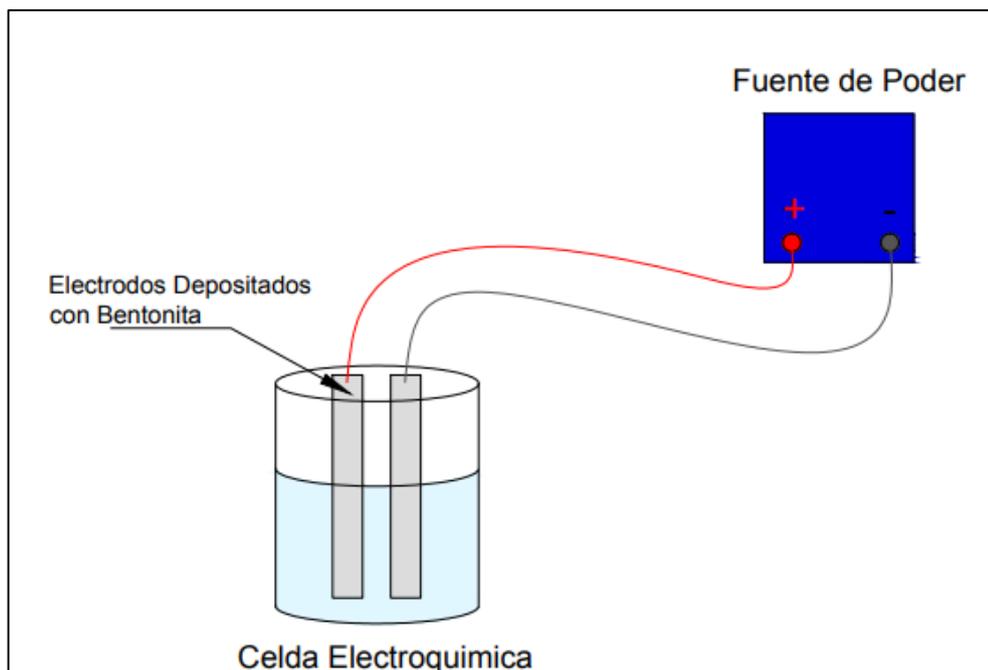


Figura 12. Diseño de celda electroquímica con electrodos dopados con bentonita

La celda electroquímica contenía 100 mL de Hg (II) a 1 mg/L. la suspensión de bentonita que sirvió para recubrir uno de los electrodos, el número de pinceladas con el que se recubría la superficie del electrodo varió de acuerdo al diseño experimental realizado, la forma de pincelar el electrodo se realizó de la siguiente manera: se sumergió el pincel de cerdas en la suspensión y en un solo sentido se pinceló el área antes mencionada, primero se pinceló una de las caras del electrodo, se esperó un tiempo para que seque y cuando secó se pinceló la otra cara del electrodo, finalmente este electrodo fue sometido a calor en una mufla a una temperatura de 250°C.

En cada tratamiento electroquímico se tuvo que volver a preparar la suspensión de bentonita, primeramente preparada al 1 % para luego variar su pH de acuerdo al diseño experimental y finalmente ser sometida al baño ultrasonido durante 30 minutos, también hay que mencionar que luego de cada tratamiento electroquímico se procedió a realizar la limpieza de los electrodos con una solución de HNO<sub>3</sub> concentrado, luego se aplicó Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, finalmente se lavó con agua ultrapura.

Se empleó un potencial de 10 V que se corroboró en cada medición con un multímetro. De acuerdo al diseño experimental se determinó el tiempo de tratamiento electroquímico.

### 3.5.1. DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño experimental realizado fue el que figura en la **Tabla 4**, se cumplió con todas las repeticiones señaladas. Se evaluó tres factores como son el pH, el número de pinceladas y el tiempo de electrodeposición. Para variar el pH de la suspensión de bentonita a 2, 6 y 10, primeramente se analizó el pH de la bentonita al 1 % y se determinó un pH aproximado de 10, finalmente para obtener suspensión en pH de 2 y 6 se utilizó HNO<sub>3</sub>. El número de las pinceladas varía en los tratamientos, se dio una pincelada y se sometió a calor en mufla y así sucesivamente hasta completar el número de pinceladas necesarias para cada tratamiento, es necesario recalcar que cada vez que se sacaba de la mufla se tuvo que esperar un tiempo prudente para que el electrodo este completamente frío y así continuar pincelando. Finalmente el tiempo de electrodeposición se siguió como nuestro diseño experimental lo indicaba, se observó durante el tiempo de electrodeposición pequeñas burbujas que se pegaban a los electrodos.

### 3.5.2. CUANTIFICACIÓN VOLTAMPEROMÉTRICA

Los resultados del porcentaje de remoción se muestran en la **Tabla 14**.

$$E = (S_o - S) / S_o \times 100$$

Donde:

E: Eficiencia de remoción del sistema [%]

S: Concentración final

So: Concentración inicial

En la **Tabla 14**, observamos los 30 ensayos realizados con sus respectivos porcentajes de remoción, en todos los casos el porcentaje de remoción supera el 10%, los mayores porcentajes de remoción se encuentran alrededor del 80%, se muestra que a menor pH (2), con un mayor número de pinceladas (10) y con un mayor tiempo de electrodeposición (50 min) el porcentaje de remoción aumenta. Los menores porcentajes de remoción son los tratamientos cuyo pH era de 10, el número de pinceladas de 2 y el tiempo de electrodeposición de 10. Con estos valores podemos decir que a un menor pH de la suspensión de bentonita, la bentonita tiene mejores propiedades de adsorción y de intercambio iónico y que dentro del sistema electroquímico beneficiaría el porcentaje de remoción de Hg (II), también concluimos que a un tiempo de tratamiento electroquímico mayor el porcentaje de remoción de Hg (II) aumenta.

Al comparar los resultados de la **Tabla 14** con resultados de las **Tablas 9 y 10**, se observa la diferencia de los porcentajes de remoción en los tratamientos por separado y el tratamiento combinado entre la bentonita y la electroquímica, justificando de esta manera que cuando se utilizan ambos tratamientos a la par, la bentonita adherida en el electrodo mejorará la superficie de contacto del electrodo, haciendo así que de esta manera los porcentajes de remoción aumenten.

Tabla 14. Porcentaje de remoción según diseño experimental

TRATAMIENTO	pH*	Nº P*	T.E.*	%R*
1	10	10	50	52
2	10	2	10	13.11
3	6	6	30	37.89
4	10	10	10	32.65
5	2	10	10	34.22
6	2	2	50	72.36
7	6	6	30	42.7
8	2	10	50	84.49
9	2	2	10	28.43
10	10	10	50	48.92
11	10	10	50	59.28
12	10	2	10	13.58
13	6	6	30	41.74
14	10	10	10	25.44
15	2	10	10	34.25
16	2	2	50	73.82
17	6	6	30	41.79
18	2	10	50	86.31
19	2	2	10	30.39
20	10	2	50	52.54
21	10	10	50	54.4
22	10	2	10	20.06
23	6	6	30	40.5
24	10	10	10	32.84
25	2	10	10	32.65
26	2	2	50	67.64
27	6	6	30	44.98
28	2	10	50	84.2
29	2	2	10	29.66
30	10	2	50	53.98

pH\*: pH de la suspensión de la bentonita

Nº P\*: Número de pinceladas o número de recubrimiento del electrodo

TE\*: Tiempo de tratamiento electroquímico en minutos

%R\*: Porcentaje de remoción Hg (II)

### 3.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico de los resultados fue evaluado con el software STATGRAPHICS Centurion XVI.I, evaluándose de esta manera tres gráficas, el diagrama de Pareto, la gráfica de efectos principales y la gráfica de interacciones.

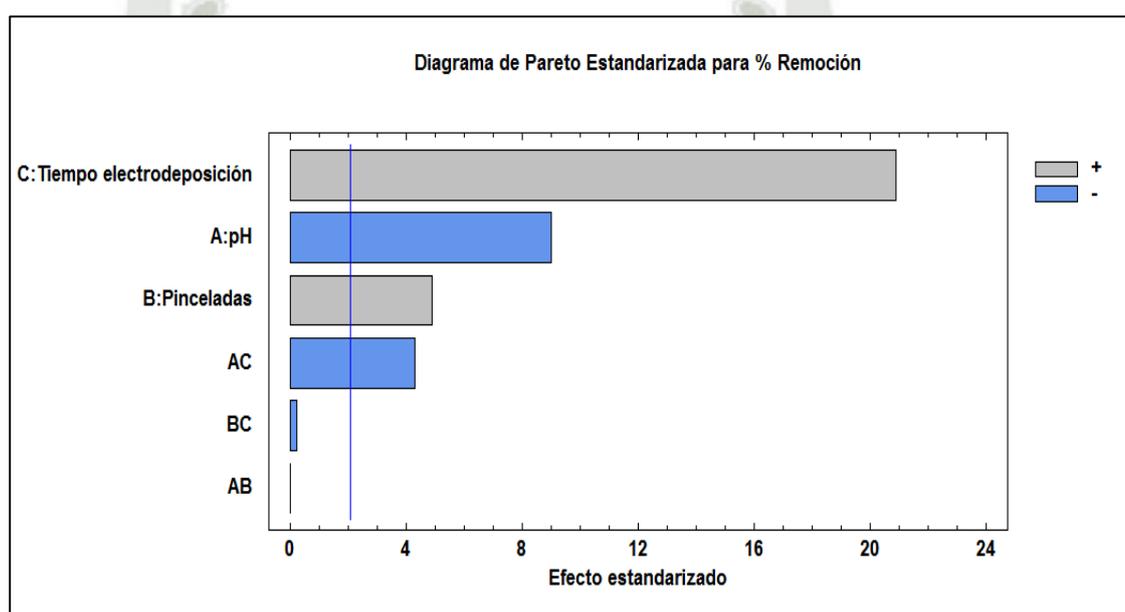


Figura 13. Diagrama de Pareto para la respuesta de remoción de Hg (II)

El diagrama de Pareto (**Figura 13**) muestra cómo es que afectó cada variable al sistema de remoción de mercurio. Las interacciones se muestran en orden decreciente de importancia, en el cual se puede observar como factor C: Tiempo de electrodeposición, A: pH, B: Pinceladas, AC: pH-Tiempo de electrodeposición, BC: Pinceladas- Tiempo de electrodeposición y AB: pH- Pinceladas. Las variables más influyentes son C, A, B y AC, en esta gráfica se muestra efectos significativos con el 95% de confianza.

La gráfica de efectos principales para remoción de Hg (II) (**Figura 14**), evidencia una fuerte influencia en las tres variables del sistema pH, número de pinceladas y tiempo de electrodeposición.

Primeramente podemos observar una tendencia positiva en el número de pinceladas, evidenciando que a mayor número de pinceladas el porcentaje de remoción será mucho mayor, de igual forma se observa una tendencia positiva en el tiempo de electrodeposición, de tal forma podemos decir que en un mayor tiempo de electrodeposición el porcentaje de remoción de Hg (II) aumenta.

Caso contrario ocurre con el pH de la suspensión de la bentonita, existe una tendencia negativa, es decir a menor pH existirá un mayor porcentaje de remoción de Hg (II).

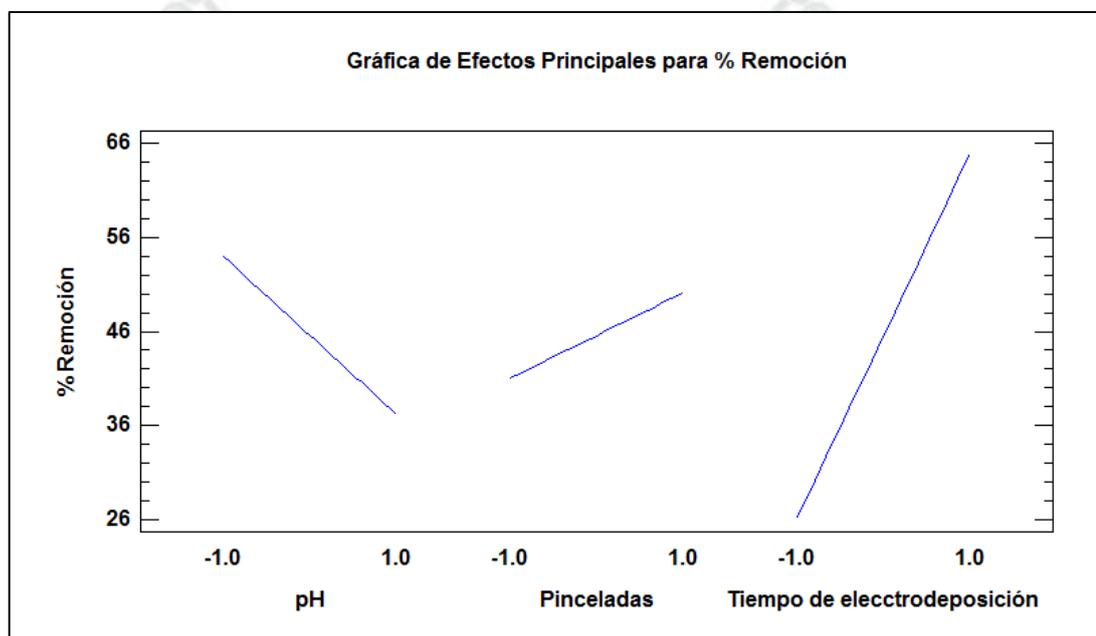


Figura 14. Gráfica de efectos principales para remoción de Hg (II)

Los tres mejores tratamientos en nuestro estudio muestran que a un pH de 2, un número de pinceladas de 10 y un tiempo de electrodeposición de 50 minutos, existen porcentajes de remoción de Hg (II) que superan el 80%.

En la **Figura 15** se observa la gráfica de interacciones, en donde A es el pH (2-10), B es el número de pinceladas de la suspensión de bentonita al (2-10) y en donde C es el tiempo de electrodeposición en el tratamiento (10 – 50 minutos) En esta gráfica se observa la interacción AB, AC y BC.

En AB cuando se empleó 2 pinceladas y se fue aumentando el pH, el porcentaje de remoción de Hg (II) disminuyó; el mismo comportamiento se observó cuando se empleó 10 pinceladas; sin embargo, al usar 2 pinceladas se alcanzó un porcentaje de remoción aproximado de 51 % y con 10 pinceladas, este valor se incrementó en 10 unidades aproximadamente (61 %).

En AC cuando se empleó 10 minutos de tratamiento electroquímico y se fue aumentando el pH, el porcentaje de remoción de Hg (II) disminuyó; de igual forma ocurrió al usar 50 minutos de tratamiento electroquímico; sin embargo al usar 10 minutos de tratamiento electroquímico se obtuvo aproximadamente 31% de porcentaje de remoción y al usar 50 minutos de tratamiento, este valor aumenta en 50 unidades con un porcentaje de remoción aproximado del 81%.

En BC observamos que cuando empleamos un tiempo de electrodeposición de 10 minutos y disminuimos el pH, el porcentaje de remoción de Hg (II) aumenta, el mismo comportamiento ocurre cuando se empleó un tiempo de electrodeposición de 50 minutos, sin embargo al usar un tiempo de electrodeposición de 10 minutos se alcanzó un % de remoción aproximado de 31% y cuando se utilizó un tiempo de electrodeposición de 50 minutos el % de remoción de Hg (II) aumentó en aproximadamente 40 unidades (71%).

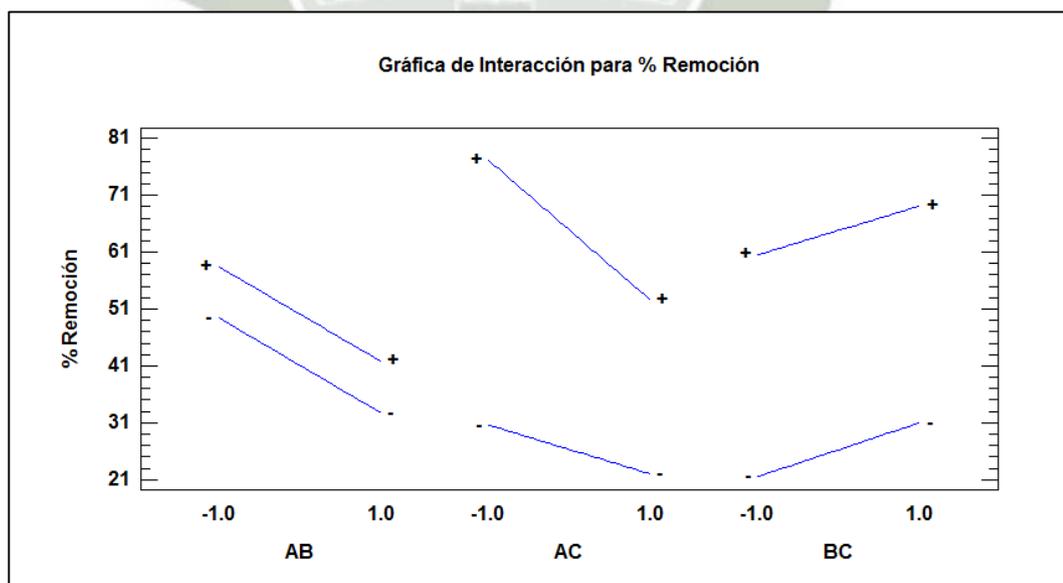


Figura 15. Gráfica de interacción para remoción de Hg (II)

Finalmente al observar la **Figura 15**, vemos que en donde ocurre una interacción significativa es en AC es decir pH y tiempo de electrodeposición, esto lo inferimos al imaginar que la línea A y la línea C en algún momento van a interaccionar a diferencia de AB y BC.



## CAPÍTULO IV

### CONCLUSIONES

**PRIMERA.** Se estandarizó y cuantifico la remoción de Hg (II) en una estación voltamperométrica con disco rotatorio de oro.

**SEGUNDA.** Se evaluó la capacidad de remoción de Hg (II) utilizando un tratamiento electroquímico con electrodos recubiertos con bentonita.

**TERCERA.** Se determinó en todos los tratamientos un porcentaje de remoción mayor al 10%, siendo los más relevantes los porcentajes de remoción que están por encima del 80 % de porcentaje de remoción utilizando un pH de 2, un número de pinceladas de 10 y un tiempo de tratamiento electroquímico de 50 minutos.

## CAPÍTULO V

### RECOMENDACIONES

- Optimizar el tamaño de las partículas de bentonita hasta llegar a una escala nanométrica.
- Utilizar bentonita natural con el fin de reducir costos y darle un valor agregado a esta arcilla.
- Optimizar el sistema con energía solar para reducir gastos de producción.

## CAPÍTULO VI

## BIBLIOGRAFÍA

1. Ananth, M. V., Giridhar, V. V., & Renuga, K. (2009). Linear sweep voltametry studies on oxygen reduction of some oxides in alkaline electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2), 658-664. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.002>
2. Anirudhan, T. S., & Ramachandran, M. (2014). Removal of 2,4,6-trichlorophenol from water and petroleum refinery industry effluents by surfactant-modified bentonite. *Journal of Water Process Engineering*, 1, 46-53. doi:10.1016/j.jwpe.2014.03.003
3. Anjum, M., Miandad, R., Waqas, M., Gehany, F., & Barakat, M. A. Remediation of wastewater using various nano-materials. *Arabian Journal of Chemistry*. doi:<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.004>
4. Ariño, C., Serrano, N., Díaz-Cruz, J. M., & Esteban, M. (2017). Voltammetric determination of metal ions beyond mercury electrodes. A review. *Analytica Chimica Acta*, 990(Supplement C), 11-53. doi:<https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.07.069>

5. Baran, W., Adamek, E., Jajko, M., & Sobczak, A. Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation. *Chemosphere*. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.165>
6. Barkat, M., Chegrouche, S., Mellah, A., Bensmain, B., Nibou, D., & Boufatit, M. (2014). Application of Algerian Bentonite in the Removal of Cadmium (II) and Chromium (VI) from Aqueous Solutions. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 04(04), 210-226. doi:10.4236/jsemat.2014.44024
7. Bhuyan, M. S., Bakar, M. A., Akhtar, A., Hossain, M. B., Ali, M. M., & Islam, M. S. (2017). Heavy metal contamination in surface water and sediment of the Meghna River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 8(Supplement C), 273-279. doi:<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.10.003>
8. Bjørklund, G., Dadar, M., Mutter, J., & Aaseth, J. (2017). The toxicology of mercury: Current research and emerging trends. *Environmental Research*, 159(Supplement C), 545-554. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.08.051>
9. Brigatti, M. F., Colonna, S., Malferrari, D., Medici, L., & Poppi, L. (2005). Mercury adsorption by montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS, and EXAFS study. *Applied Clay Science*, 28(1-4), 1-8. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2004.03.006>
10. Campanella, B., Casiot, C., Onor, M., Perotti, M., Petrini, R., & Bramanti, E. (2017). Thallium release from acid mine drainages: Speciation in river and tap water from Valdicastello mining district (northwest Tuscany). *Talanta*, 171(Supplement C), 255-261. doi:<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.05.009>
11. Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2782-2799. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>
12. Casciano, P. N. S., Benevides, R. L., Santana, R. A. C., Correia, A. N., & de Lima-Neto, P. (2017). Factorial design in the electrodeposition of Co-Mo coatings and

- their evaluations for hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 723(Supplement C), 164-171. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.282>
13. Climent, V., & Feliu, J. M. (2015). *Cyclic Voltammetry Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*: Elsevier.
14. Cordy, P., Veiga, M., Crawford, B., Garcia, O., Gonzalez, V., Moraga, D., . . . Wip, D. (2013). Characterization, mapping, and mitigation of mercury vapour emissions from artisanal mining gold shops. *Environmental Research*, 125, 82-91. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2012.10.015>
15. da Cruz, S. G., Dutra, A. J. B., & Monte, M. B. M. (2016). The influence of some parameters on bubble average diameter in an electroflotation cell by laser diffraction method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 3681-3687. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.017>
16. Du, S., Wang, L., Xue, N., Pei, M., Sui, W., & Guo, W. (2017). Polyethyleneimine modified bentonite for the adsorption of amino black 10B. *Journal of Solid State Chemistry*, 252(Supplement C), 152-157. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.04.034>
17. Dutta, M., Saikia, J., Taffarel, S. R., Waanders, F. B., de Medeiros, D., Cutruneo, C. M. N. L., . . . Saikia, B. K. (2017). Environmental assessment and nano-mineralogical characterization of coal, overburden and sediment from Indian coal mining acid drainage. *Geoscience Frontiers*, 8(6), 1285-1297. doi:<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2016.11.014>
18. El Azhari, A., Rhoujjati, A., & El Hachimi, M. L. (2016). Assessment of heavy metals and arsenic contamination in the sediments of the Moulouya River and the Hassan II Dam downstream of the abandoned mine Zeïda (High Moulouya, Morocco). *Journal of African Earth Sciences*, 119, 279-288. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2016.04.011>
19. Electrocoagulación, e. F.-A.-. (FEBRERO 2015). FICHAS TÉCNICAS DE PROCESOS UNITARIOS DE PLANTAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE LA INDUSTRIA TEXTIL.

20. Elfadly, A. M., Zeid, I. F., Yehia, F. Z., Abouelela, M. M., & Rabie, A. M. (2017). Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of lignin over acid-activated bentonite clay. *Fuel Processing Technology*, 163(Supplement C), 1-7. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.033>
21. Espinoza E., A. A. (2011). Desarrollo y validación de un método voltamperométrico para determinar estaño total en agua. . *Rev. Int. Contra. Ambie.* 28 (1) 61-72, 2012.
22. EURACHEM, G. T. f. f. p. o. a. m.
23. Fabryanty, R., Valencia, C., Soetaredjo, F. E., Putro, J. N., Santoso, S. P., Kurniawan, A., . . . Ismadji, S. (2017). Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 5677-5687. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.057>
24. Fitzgerald, W. F., & Lamborg, C. H. (2014). 11.4 - Geochemistry of Mercury in the Environment A2 - Holland, Heinrich D. In K. K. Turekian (Ed.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (pp. 91-129). Oxford: Elsevier.
25. Fowler, R. J. (1986). Electricidad, principios y aplicaciones. *Reverte*.
26. Gamburg, Y. D., & Zangari, G. (2011). Introduction to Electrodeposition: Basic Terms and Fundamental Concepts. 1-25. doi:10.1007/978-1-4419-9669-5\_1
27. Gonzalez-Raymat, H., Liu, G., Liriano, C., Li, Y., Yin, Y., Shi, J., . . . Cai, Y. (2017). Elemental mercury: Its unique properties affect its behavior and fate in the environment. *Environmental Pollution*, 229(Supplement C), 69-86. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.101>
28. Ha, E., Basu, N., Bose-O'Reilly, S., Dórea, J. G., McSorley, E., Sakamoto, M., & Chan, H. M. (2017). Current progress on understanding the impact of mercury on human health. *Environmental Research*, 152(Supplement C), 419-433. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.06.042>
29. Hamid, S. A., Shahadat, M., & Ismail, S. (2017). Development of cost effective bentonite adsorbent coating for the removal of organic pollutant. *Applied Clay Science*, 149(Supplement C), 79-86. doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.022>

30. Hubert, F., Caner, L., Meunier, A., & Ferrage, E. (2012). Unraveling complex <math>2\text{ m}</math> clay mineralogy from soils using X-ray diffraction profile modeling on particle-size sub-fractions: Implications for soil pedogenesis and reactivity. *American Mineralogist*, *97*(2-3), 384-398. doi:10.2138/am.2012.3900
31. José Jara-Palacios, M., Luisa Escudero-Gilete, M., Miguel Hernández-Hierro, J., Heredia, F. J., & Hernanz, D. (2017). Cyclic voltammetry to evaluate the antioxidant potential in winemaking by-products. *Talanta*, *165*(Supplement C), 211-215. doi:<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.058>
32. Kobayashi, I., Owada, H., Ishii, T., & Iizuka, A. (2017). Evaluation of specific surface area of bentonite-engineered barriers for Kozeny-Carman law. *Soils and Foundations*, *57*(5), 683-697. doi:<https://doi.org/10.1016/j.sandf.2017.08.001>
33. Komadel, P. (2016). Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Applied Clay Science*, *131*(Supplement C), 84-99. doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.001>
34. Krstić, V. (2002). Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído. *Universidad de Cantabria, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica*.
35. Kyzas, G. Z., & Matis, K. A. (2016). Electroflotation process: A review. *Journal of Molecular Liquids*, *220*, 657-664. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.128>
36. Largo C. Diana, V. C. K. (2013). Caracterización y activación química de arcilla tipo bentonita para su evaluación en la efectividad de remoción de fenoles presentes en aguas residuales
37. Li, H., Kang, T., Zhang, B., Zhang, J., & Ren, J. (2016). Influence of interlayer cations on structural properties of montmorillonites: A dispersion-corrected density functional theory study. *Computational Materials Science*, *117*, 33-39. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.01.009>
38. Lü, J., Jiao, W.-B., Qiu, H.-Y., Chen, B., Huang, X.-X., & Kang, B. (2018). Origin and spatial distribution of heavy metals and carcinogenic risk assessment in

- mining areas at You'xi County southeast China. *Geoderma*, 310(Supplement C), 99-106. doi:<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.09.016>
39. Ma, Y., Egodawatta, P., McGree, J., Liu, A., & Goonetilleke, A. (2016). Human health risk assessment of heavy metals in urban stormwater. *Science of The Total Environment*, 557-558, 764-772. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.067>
40. Marcinek-Jacel, M., Albińska, J., Pawlaczyk, A., & Szyrkowska, M. I. (2017). The impact of demographic factors, behaviors and environmental exposure to mercury content in the hair of the population living in the region of Lodz (central Poland). *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 55(Supplement C), 196-201. doi:<https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.09.001>
41. Metwally, S. S., & Ayoub, R. R. (2016). Modification of natural bentonite using a chelating agent for sorption of  $^{60}\text{Co}$  radionuclide from aqueous solution. *Applied Clay Science*, 126, 33-40. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.021>
42. Mhlongo, S. p., Mativenga, P. T., & Marnewick, A. (2018). Water quality in a mining and water-stressed region. *Journal of Cleaner Production*, 171(Supplement C), 446-456. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.030>
43. Min, Y., Zhou, Y., Zhang, M., Qiao, H., Huang, Q., & Ma, T. (2015). Removal of ionic liquid by engineered bentonite from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 153-159. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.028>
44. Mohmood, I., Lopes, C. B., Lopes, I., Tavares, D. S., Soares, A. M. V. M., Duarte, A. C., . . . Pereira, E. (2016). Remediation of mercury contaminated saltwater with functionalized silica coated magnetite nanoparticles. *Science of The Total Environment*, 557-558, 712-721. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.075>
45. Nadjo, L., & Savéant, J. M. (1973). Linear sweep voltammetry: Kinetic control by charge transfer and/or secondary chemical reactions: I. Formal kinetics. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 48(1), 113-145. doi:[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(73\)80300-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(73)80300-6)

46. Naseem, R., & Tahir, S. S. (2001). Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Research*, 35(16), 3982-3986. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00130-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00130-0)
47. Ndzana, G. M., Huang, L., Wang, J. B., & Zhang, Z. Y. (2018). Characteristics of clay minerals in soil particles from an argillic horizon of Alfisol in central China. *Applied Clay Science*, 151(Supplement C), 148-156. doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.014>
48. Nidheesh, P. V., & Singh, T. S. A. (2017). Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism. *Chemosphere*, 181(Supplement C), 418-432. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.082>
49. Nobi, E. P., Dilipan, E., Thangaradjou, T., Sivakumar, K., & Kannan, L. (2010). Geochemical and geo-statistical assessment of heavy metal concentration in the sediments of different coastal ecosystems of Andaman Islands, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 87(2), 253-264. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.12.019>
50. Norori-McCormac, A., Brito-Parada, P. R., Hadler, K., Cole, K., & Cilliers, J. J. (2017). The effect of particle size distribution on froth stability in flotation. *Separation and Purification Technology*, 184(Supplement C), 240-247. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.04.022>
51. Orucoglu, E., & Schroeder, P. A. Investigating the expanding behavior and thermal stability of HDPy modified organo-bentonite by X-ray diffraction technique. *Applied Clay Science*. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.021>
52. Palapa, T. M., & Maramis, A. A. (2015). Heavy Metals in Water of Stream Near an Amalgamation Tailing Ponds in Talawaan – Tatelu Gold Mining, North Sulawesi, Indonesia. *Procedia Chemistry*, 14(Supplement C), 428-436. doi:<https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.03.058>
53. Peeters, M. J., & Martin, B. A. (2017). Validation of learning assessments: A primer. *Currents in Pharmacy Teaching and Learning*, 9(5), 925-933. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cptl.2017.06.001>

54. Poli, A. L., Batista, T., Schmitt, C. C., Gessner, F., & Neumann, M. G. (2008). Effect of sonication on the particle size of montmorillonite clays. *J Colloid Interface Sci*, 325(2), 386-390. doi:10.1016/j.jcis.2008.06.016
55. Prica, M., Adamovic, S., Dalmacija, B., Rajic, L., Trickovic, J., Rapajic, S., & Becelic-Tomin, M. (2015). The electrocoagulation/flotation study: The removal of heavy metals from the waste fountain solution. *Process Safety and Environmental Protection*, 94(Supplement C), 262-273. doi:<https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.07.002>
56. Protti, P. (2001). Introduction to modern voltammetric and polarographic analysis techniques. IV.
57. Rathnayake, S. I., Martens, W. N., Xi, Y., Frost, R. L., & Ayoko, G. A. (2017). Remediation of Cr (VI) by inorganic-organic clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 490(Supplement C), 163-173. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.070>
58. Reichelt-Brushett, A. J., Stone, J., Howe, P., Thomas, B., Clark, M., Male, Y., . . . Butcher, P. (2017). Geochemistry and mercury contamination in receiving environments of artisanal mining wastes and identified concerns for food safety. *Environmental Research*, 152(Supplement C), 407-418. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.07.007>
59. RoyChowdhury, A., Datta, R., & Sarkar, D. (2018). Chapter 3.10 - Heavy Metal Pollution and Remediation *Green Chemistry* (pp. 359-373): Elsevier.
60. Schmalz, G., Hickel, R., van Landuyt, K. L., & Reichl, F.-X. (2017). Nanoparticles in dentistry. *Dental Materials*, 33(11), 1298-1314. doi:<https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.08.193>
61. Şengül, Ü. (2016). Comparing determination methods of detection and quantification limits for aflatoxin analysis in hazelnut. *Journal of Food and Drug Analysis*, 24(1), 56-62. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.04.009>
62. Toor, M., & Jin, B. (2012). Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical*

- Engineering Journal*, 187(Supplement C), 79-88.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.089>
63. Toor, M., Jin, B., Dai, S., & Vimonses, V. (2015). Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21(Supplement C), 653-661.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.033>
64. Uddin, F. (2008). Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39(12), 2804-2814. doi:10.1007/s11661-008-9603-5
65. Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
66. Xiao, R., Wang, S., Li, R., Wang, J. J., & Zhang, Z. (2017). Soil heavy metal contamination and health risks associated with artisanal gold mining in Tongguan, Shaanxi, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 141(Supplement C), 17-24. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.03.002>
67. Xu, Y., Liang, X., Xu, Y., Qin, X., Huang, Q., Wang, L., & Sun, Y. (2017). Remediation of Heavy Metal-Polluted Agricultural Soils Using Clay Minerals: A Review. *Pedosphere*, 27(2), 193-204. doi:[https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60310-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60310-2)
68. Zhang, J., Chen, S., Kim, J., & Cheng, S. (2016). Mercury flow analysis and reduction pathways for fluorescent lamps in mainland China. *Journal of Cleaner Production*, 133, 451-458. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.101>
69. Zhang, Y., Chu, C., Li, T., Xu, S., Liu, L., & Ju, M. (2017). A water quality management strategy for regionally protected water through health risk assessment and spatial distribution of heavy metal pollution in 3 marine reserves. *Science of The Total Environment*, 599-600(Supplement C), 721-731.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.232>
70. Zhao, L., Qiu, G., Anderson, C. W. N., Meng, B., Wang, D., Shang, L., . . . Feng, X. (2016). Mercury methylation in rice paddies and its possible controlling factors

in the Hg mining area, Guizhou province, Southwest China. *Environmental Pollution*, 215(Supplement C), 1-9.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.001>

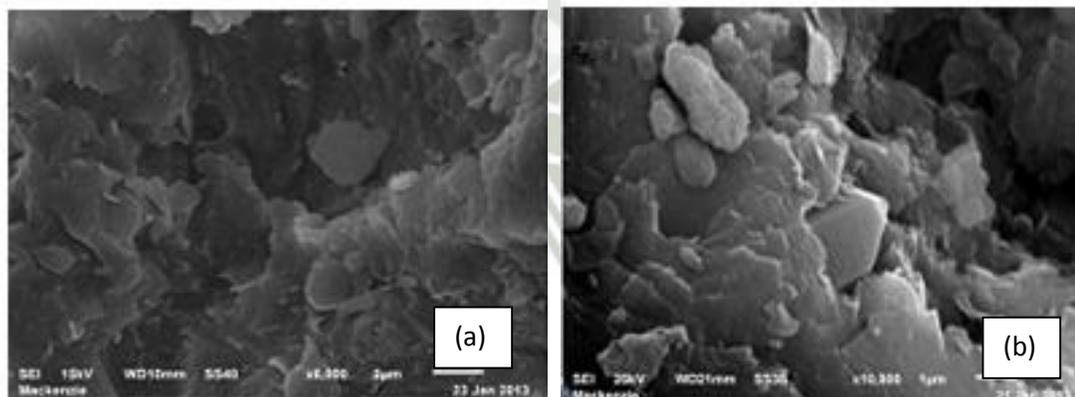


## ANEXOS

### ANEXO I: GRUPOS DE ARCILLAS MÁS IMPORTANTES

Solution	Group Name	Member Minerals	General Formula	Remarks
1	kaolinite	kaolinite, dickite, nacrite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	members are polymorphs (composed of the same formula and different structure)
2	montmorillonite or smectite	montmorillonite, pyrophyllite, talc, vermiculite, saunonite, saponite, nontronite	$(Ca,Na,H)(Al,Mg,Fe,Zn)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot XH_2O$	X indicates varying level of water in mineral type
3	illite	illite	$(K,H)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot XH_2O$	X indicates varying level of water in mineral type
4	chlorite	(i) amesite, (ii) chamosite, (iii) cookeite, (iv) nimite etc.	(i) $(Mg,Fe)_4Al_4Si_2O_{10}(OH)_8$ (ii) $(Fe,Mg)_3Fe_3AlSi_3O_{10}(OH)_8$ (iii) $LiAl_5Si_3O_{10}(OH)_8$ (iv) $(Ni,Mg,Fe,Al)_6AlSi_3O_{10}(OH)_8$	each member mineral has separate formula; this group has relatively larger member minerals and is sometimes considered as a separate group, not as part of clays

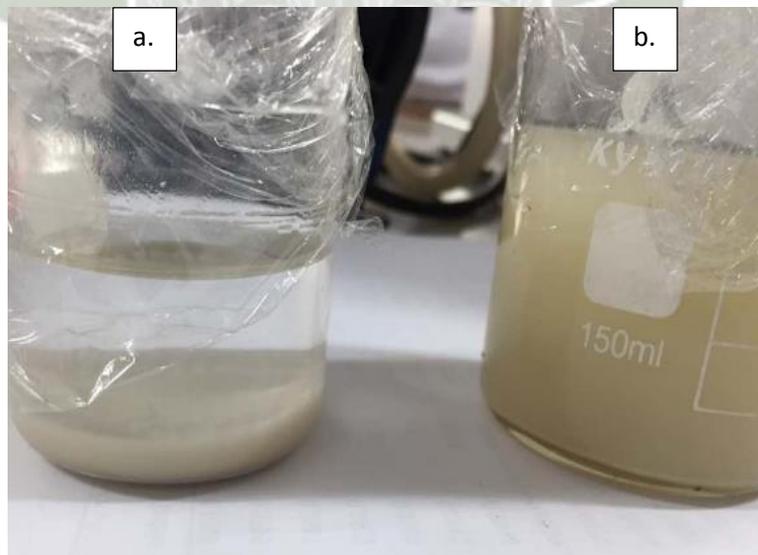
### ANEXO 2: MICROGRAFÍA SEM DE LA BENTONITA (a) 6000X, (b) 10000X



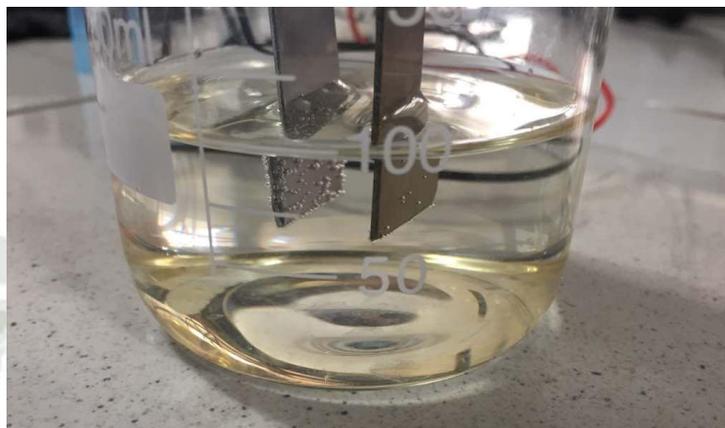
ANEXO 3: ELECTRODOS, DERECHA RECUBIERTO CON BENTONITA



ANEXO 4: SUSPENSIÓN DE BENTONITA. (A) SIN SONICAR, (B) CON SONICACIÓN



## ANEXO 5: ADHERENCIA DE BURBUJAS DENTRO DEL SISTEMA ELECTROQUÍMICO EN FUNCIONAMIENTO



## ANEXO 6: VOLTAGRAMA DE LA DETERMINACIÓN DE Hg (II) POR VOLTAMPEROMETRÍA

