

ESTUDIO DE MINERALES ARCILLOSOS DE LA PLANICIE DE POPAYÁN
COMO ALTERNATIVAS DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES DE CARÁCTER
CATIONICO EN SOLUCIÓN ACUOSA, MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO.

EDWIN FERNANDO PINILLA ARIZA

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL
POPAYÁN
2012

ESTUDIO DE MINERALES ARCILLOSOS DE LA PLANICIE DE POPAYÁN
COMO ALTERNATIVAS DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES DE CARÁCTER
CATIONICO EN SOLUCIÓN ACUOSA, MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO.

EDWIN FERNANDO PINILLA ARIZA

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL TITULO DE INGENIERO AMBIENTAL

Director
PAULO MAURICIO ESPINOSA ECHEVERRI
INGENIERO QUÍMICO, M.Sc.

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL
POPAYÁN
2012

Nota de aceptación:

Director

Jurado 1

Jurado 2

Popayán, 25 de Abril de 2012

Esta investigación está dedicada a todas aquellas personas que siguieron creyendo en mí, incluso hasta cuando yo perdí la esperanza, la motivación y la fe.

Dedico mi trabajo, a mi madre, quien a base de sacrificios, siempre estuvo interesada en que llevara a término mi carrera.

Dedico esta tesis a esa persona maravillosa, que por más de dos años ha compartido mis penas, mis alegrías, mis logros y mis fracasos; esa persona con la cual aspiro a pasar el resto de mis días.

Finalmente, dedico este cumulo de hojas a todas las polillas que se nutrirán devorando párrafo a párrafo, lo que deberían “devorarse” ávidos lectores, pero soy consciente de que muy probablemente este trabajo al igual que la mayoría de sus antecesores, pasará a ser acumulador de polvo en algún anaquel olvidado de la biblioteca.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de forma destacable al Ingeniero Químico, MSc. Paulo Mauricio Espinosa Echeverri, por su tutoría y orientación durante el desarrollo de esta investigación.

Agradecimientos a la Fundación Universitaria de Popayán, por su notable disposición a compartir el legado bibliográfico a su disposición; en particular a su Vice-Rector Académico, el Señor Carlos Alberto Vidal Velasco.

Agradecimientos al estudiante Hevert Dorado, perteneciente al grupo de investigación CYTEMAC, de la Universidad del Cauca; por el suministro de la arcilla de control, junto con su caracterización composicional.

Agradecimientos a INGEOMINAS, por el notable aporte bibliográfico y orientativo, suministrado en el Observatorio Vulcanológico y Sismológico de Popayán.

Agradecimientos al Departamento de Geotecnia de la Universidad del Cauca, por facilitarme sus instalaciones para el procesamiento y adecuación de algunas muestras.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	19
1.1 OBJETIVOS INVESTIGATIVOS	19
1.1.1 Objetivo general	19
1.1.2 Objetivos específicos	19
1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	19
1.3 JUSTIFICACIÓN	20
1.4 VIABILIDAD DE LA INVESTIGACIÓN	21
2. MARCO REFERENCIAL	22
2.1 LOCALIZACIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO	22
2.2 GEOLOGÍA DE LA ZONA DE ESTUDIO	22
2.2.1 Depósitos cuaternarios	23
2.2.2 Rocas estratificadas cuaternarias de la formación Popayán	23
2.2.3 Rocas paleo-génicas (terciario)	24
2.2.4 Rocas paleozoicas	24
2.3 ALGUNOS YACIMIENTOS DE ARCILLA EN EL VALLE DE PUBENZA Y ZONAS ADYACENTES	25
2.4 INTERCAMBIO IÓNICO	27
2.4.1 Capacidad de intercambio catiónico "C.I.C."	29
2.5 ARCILLAS	29
2.5.1 Definición	29
2.5.2 Formación	29
2.5.3 Unidades estructurales de los minerales arcillosos	30

2.6 INTERCAMBIO IÓNICO EN ARCILLAS	31
2.6.1 Bordes de cristales expuestos	31
2.6.2 Sustituciones isomórficas	31
2.6.3 Cationes que neutralizan las cargas de las arcillas	32
2.6.4 Selectividad o afinidad	32
2.6.5 Aplicaciones ambientales de arcillas, de acuerdo a la C.I.C.	32
2.7 CLASIFICACIÓN DE LOS MINERALES ARCILLOSOS	33
2.7.1 Minerales laminares	33
2.7.1.1 Grupo de la caolinita	33
2.7.1.2 Grupo de la halloysita	33
2.7.1.3 Grupo de la montmorillonita, esmectitas o tierras de batán	34
2.7.1.4 Grupo de la vermiculita	34
2.7.1.5 Grupo de la Illita, micas hidratadas, hidrómicas o arcillas micáceas	34
2.7.1.6 Grupo de la clorita	34
2.7.2 Minerales fibrosos	34
2.7.2.1 Grupo de la sepiolita y attapulgita (Poligorskita)	34
2.7.3 Aluminosilicatos amorfos y para-cristalinos	35
2.7.3.1 Grupo de la alófana	35
2.7.3.2 Grupo de la imogolita	35
2.8 MUESTREO Y TRATAMIENTO DE MUESTRAS	36
2.9 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS	38
2.9.1 Determinación del color de la muestra	38
2.9.2 Cuantificación de la humedad de la muestra	38
2.9.3 Cuantificación de pH en muestras de suelo, por el método electrométrico	38
2.9.4 Métodos de cuantificación de C.I.C.	39
2.9.4.1 Método de acetato de sodio, a pH 8.2, a pH de 4.0 o pH de 8.0	39
2.9.4.2 Método de cloruro de amonio al pH natural de la muestra	40
2.9.4.3 Método de acetato de amonio a pH de 7, a pH 4.0 o a pH 9.0	40
2.9.4.4 Método del cloruro de bario-trietanolamina (TEA, por sus siglas en inglés) a pH 8,1 - pH 8,2	41
2.10 CROMO, METAL PESADO DE INTERÉS PARA ESTA INVESTIGACIÓN	41
2.10.1 Efectos negativos asociados al cromo	41
2.10.2 Prueba de DQO, principal fuente de residuos de cromo en el laboratorio de Ingeniería Ambiental	42
2.10.3 Tratamiento de efluentes con alto contenido de cromo, mediante intercambio iónico	43
2.10.4 Distribución de especies de cromo, en función del pH	44

2.10.5 Volúmenes empleados en cada determinación de DQO (muestra, blanco o estándar) y su correspondiente concentración en dicromato	45
3. DISEÑO METODOLÓGICO	47
3.1 ENFOQUE	47
3.2 ESTRUCTURA DE LA INVESTIGACIÓN	47
3.3 DEFINICIÓN DE HIPÓTESIS	48
3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL	49
3.4.1 Variables de interés para este estudio	49
3.4.1.1 Variables independientes	49
3.4.1.2 Variables dependientes	50
3.4.2 Criterios de validez y confiabilidad	51
3.4.2.1 Grupo de prueba	51
3.4.2.2 Grupo de control	51
3.5 ÁMBITO MUESTRAL	52
3.5.1 Población de estudio	52
3.5.2 Muestreo, almacenamiento de muestras y georeferenciación de lugares de muestreo	53
3.5.2.1 Metodología de muestreo	53
3.5.3 Preparación de muestras	54
3.5.3.1 Secado al aire	54
3.5.3.2 Obtención de la granulometría adecuada	54
3.5.4 Análisis muestral	55
3.5.4.1 Determinación del color	55
3.5.4.2 Evaluación de la humedad a 105 °C	55
3.5.4.3 Estimación del pH	55
3.5.4.4 Fijación de la variable pH	56
3.5.4.5 Metodología adecuada de cuantificación de C.I.C.	57
3.5.4.6 Elaboración de la curva de calibración para la estimación de la concentración de CrO_7^{-2} y Cr^{+3} en solución acuosa.	57
3.5.4.7 Estimación de la remoción de Cr III a diferentes valores de pH	58
3.6 ESTUDIO PILOTO	60
4. RESULTADOS	62
4.1 SELECCIÓN DE LUGARES DE MUESTREO	62

4.1.1	Objetivo	62
4.1.2	Criterios	62
4.1.3	Alternativas	62
4.1.4	Yacimientos seleccionados	63
4.2	MUESTREO, ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS Y GEOREFERENCIACIÓN DE LUGARES DE MUESTREO	63
4.2.1	Inversiones Campamento	64
4.2.1.1	Primera visita	64
4.2.1.2	Segunda visita	64
4.2.2	Los Faroles	66
4.2.3	Depósito vereda La Rejoya	66
4.2.3.1	Primera visita	66
4.2.3.2	Segunda visita	67
4.2.4	Cantera de la ladrillera Girón	69
4.2.4.1	Primera visita	69
4.2.4.2	Segunda visita	70
4.2.5	Georeferenciación	71
4.2.6	Obtención de la muestra “control”	71
4.3	PREPARACIÓN DE MUESTRAS	72
4.3.1	Secado al aire	72
4.3.2	Obtención de la granulometría adecuada	72
4.4	ANÁLISIS MUESTRAL	73
4.4.1	Determinación del color	73
4.4.2	Evaluación de la humedad a 105 °C	74
4.4.3	Estimación del pH	75
4.4.4	Fijación de la variable pH	76
4.4.5	Cuantificación de C.I.C.	77
4.4.6	Elaboración de la curva de calibración para estimar la concentración de CrO_7^{-2} y Cr^{+3} en solución acuosa	78
4.4.7	Estimación de la remoción de Cr III a diferentes valores de pH	81
4.4.7.2	Ajuste de pH	81
4.4.7.3	Estimación de la remoción de Cr III	82
4.5	ESTUDIO PILOTO	85
5.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	87
5.1	LUGARES DE MUESTREO	87

5.2 COLORACIÓN DE LAS MUESTRAS	87
5.3 pH DE LAS MUESTRAS	87
5.4 FIJACIÓN DE LA VARIABLE pH	88
5.5 C.I.C. DE LAS MUESTRAS DE ARCILLA	88
5.6 REMOCIÓN DE Cr III A DIFERENTES VALORES DE pH	89
5.6.1 Remoción a pH natural del residuo	90
5.6.2 Remoción a pH 4	91
5.6.3 Remoción a pH 7	91
5.7 ESTUDIO PILOTO	93
6. CONCLUSIONES	94
7. RECOMENDACIONES	96
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA	106
ANEXOS	107

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Características preliminares de yacimientos de interés	25
Tabla 2. Capacidad de intercambio catiónico de algunos minerales arcillosos	35
Tabla 3. Formato para registrar los valores relativos a la fijación de la variable pH	56
Tabla 4. Coordenadas de los lugares de muestreo	71
Tabla 5. Valores para la coloración de las muestras	74
Tabla 6. Resultados obtenidos en el proceso de secado a 105 °C	75
Tabla 7. Porcentaje de humedad promedio	75
Tabla 8. Valores de pH, cada dos minutos	76
Tabla 9. pH promedio	76
Tabla 10. Comparación de los pH normalizados	77
Tabla 11. Estandarización de reactivos	77
Tabla 12. Resultados obtenidos en la cuantificación de C.I.C.	78
Tabla 13. Absorbancias de los estándares a 602 nm y 440 nm	79
Tabla 14. Cambio en el pH y las características de la solución de Cr III, debido a la adición de solución de NaOH	81
Tabla 15. Cantidades de arcilla y de solución empleados en el tratamiento al pH natural de la solución	83
Tabla 16. Absorbancia de las soluciones sometidas a tratamiento con arcillas y concentración final estimada de Cr III, al pH natural de la solución	83
Tabla 17. Cantidades de arcilla y de solución empleados en el tratamiento a pH 4	84

Tabla 18. Absorbancia de las soluciones sometidas a tratamiento con arcillas y concentración final estimada de Cr III, a pH 4	85
Tabla 19. Concentración de Cr III y Cr VI en el residuo a tratar	85
Tabla 20. Escala de importancia relativa basada en la escala propuesta por Saaty (SÁNCHEZ GUERRERO, 2003)	108
Tabla 21. Comparación y evaluación de criterios	109
Tabla 22. Comparación de alternativas	110
Tabla 23. Comparación de alternativas	111
Tabla 24. Comparación de alternativas	111
Tabla 25. Pesos totales finales de cada alternativa	112
Tabla 26. Composición	114
Tabla 27. Formato para registrar los resultados obtenidos en el proceso de secado a 105 °C	117
Tabla 28. Formato para registrar el porcentaje de humedad promedio	117
Tabla 29. Formato para reportar los valores de pH obtenidos cada dos minutos, para cada muestra	119
Tabla 30. Cotización de reactivos	120
Tabla 31. Valores promedio de los reactivos	121
Tabla 32. Escala de importancia relativa basada en la escala propuesta por Saaty (SÁNCHEZ GUERRERO, 2003)	125
Tabla 33. Comparación y evaluación de criterios	126
Tabla 34. Comparación de alternativas	127
Tabla 35. Comparación de alternativas	128
Tabla 36. Comparación de alternativas	128
Tabla 37. Comparación de alternativas	129

Tabla 38. Comparación de alternativas	129
Tabla 39. Pesos totales finales de cada alternativa	130
Tabla 40. Formato para registrar los resultados obtenidos en la valoración	138
Tabla 41. Preparación de estándares para la curva de calibración	140
Tabla 42. Formato para registrar los datos obtenidos en la neutralización del residuo sintético de DQO	143
Tabla 43. Formato para consignar las cantidades de arcilla y de solución empleados en el tratamiento a determinado pH	146
Tabla 44. Formato para consignar la absorbancia de las soluciones sometidas a tratamiento con arcillas y concentración final estimada de Cr III, a determinado pH	146

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Tetraedro (T), silicio-oxígeno	30
Figura 2. Octaedro (O), oxígeno-aluminio/hierro/magnesio/...	30
Figura 3. Distribución de las unidades estructurales	36
Figura 4. Diagrama de composición en fracciones molares, para el sistema tetraprótico de cromo, con respecto al pH.	44
Figura 5. Implicaciones hipotéticas	49
Figura 6. Corte vertical de una zona de muestreo en “Inversiones Campamento”	65
Figura 7. Mineral arcilloso antes y después de ser extraído	66
Figura 8. Zona de muestreo “Depósito vereda La Rejoja”	68
Figura 9. Cantera de la ladrillera Girón	69
Figura 10. Determinación aproximada de los estratos de cada yacimiento	70
Figura 11. Macerado y tamizado de una muestra	72
Figura 12. Comparación cromática en húmedo	73
Figura 13. Comparación cromática en seco	74
Figura 14. Absorbancia para las especies de cromo III y VI, a 440 nm	80
Figura 15. Absorbancia para las especies de cromo III y VI, a 602 nm	80
Figura 16. Estándares con diferente concentración de Cr III y Cr VI	81
Figura 17. Esquematización del procedimiento de selección	107
Figura 18. Matriz A (comparación y evaluación de los criterios) y vector W (pesos relativos de los criterios)	109

Figura 19. Matriz A (comparación y evaluación alternativas) y vector W (pesos relativos de las alternativas)	110
Figura 20. Matriz A (comparación y evaluación alternativas) y vector W (pesos relativos de las alternativas)	111
Figura 21. Matriz A (comparación y evaluación alternativas) y vector W (pesos relativos de las alternativas)	112
Figura 22. Multiplicación del vector W de pesos relativos de los criterios, por el vector W de pesos relativos de las alternativas	112
Figura 23. Gráfica obtenida mediante difracción de rayos x	115
Figura 24. Esquematización del procedimiento de selección	124
Figura 25. Matriz A (comparación y evaluación de los criterios) y vector W (pesos relativos de los criterios)	126
Figura 26. Matriz A (comparación y evaluación alternativas) y vector W (pesos relativos de las alternativas)	127
Figura 27. Matriz A (comparación y evaluación alternativas) y vector W (pesos relativos de las alternativas)	128
Figura 28. Matriz A (comparación y evaluación alternativas) y vector W (pesos relativos de las alternativas)	128
Figura 29. Matriz A (comparación y evaluación alternativas) y vector W (pesos relativos de las alternativas)	129
Figura 30. Matriz A (comparación y evaluación alternativas) y vector W (pesos relativos de las alternativas)	129
Figura 31. Multiplicación del vector W de pesos relativos de los criterios, por el vector W de pesos relativos de las alternativas	130

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. SELECCIÓN DE LUGARES DE MUESTREO	107
Anexo B. CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL DE LA MUESTRA DE CONTROL	114
Anexo C. PROCEDIMIENTO PARA EVALUAR LA HUMEDAD A 105 °C	116
Anexo D. PROCEDIMIENTO PARA ESTIMAR EL pH	118
Anexo E. COTIZACIONES DE REACTIVOS Y ESTIMACIÓN DEL COSTO APROXIMADO DE LA CUANTIFICACIÓN DE C.I.C. MEDIANTE CADA UNO DE LOS MÉTODOS PROPUESTOS	120
Anexo F. SELECCIÓN DE LA METODOLOGÍA ADECUADA DE DETERMINACIÓN DE CIC	124
Anexo G. SOLUCIONES NECESARIAS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE C.I.C., POR EL MÉTODO DE ACETATO DE AMONIO ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) A PH DE 7	131
Anexo H. PROCEDIMIENTO PARA ESTIMAR C.I.C., POR EL MÉTODO DE ACETATO DE AMONIO A pH de 7.0	136
Anexo I. ELABORACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL ESPECTROFOTÓMETRO, CON BASE EN EL PROCEDIMEINTO 5200D (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998)	139
Anexo J. AJUSTE DEL pH DE LA SOLUCIÓN DE Cr III MEDIANTE LA ADICIÓN DE NaOH	142
Anexo K. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE Cr III, PARA CADA UNA DE LAS MUESTRAS DE ARCILLA	144

RESUMEN

Se evalúa la capacidad de intercambio de cationes de varias muestras de arcilla de la planicie de Popayán, con el objetivo de remover metales pesados provenientes de residuos del laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad del Cauca; específicamente residuos de la prueba de DQO, con alto contenido de Cr VI.

Se busca determinar la relación entre la capacidad de intercambio de cationes de las muestras arcillosas, y la capacidad de remoción de cationes de cromo, estudiando la influencia de las características de la solución y la C.I.C. de las muestras.

Se seleccionan los lugares adecuados de muestreo, para la obtención de las arcillas; se les determina la capacidad de intercambio de cationes, de cada muestra; se fabrica un residuo sintético de DQO; se trata el residuo con cada una de las muestras de arcilla, a diferentes valores de pH, estableciendo la remoción de Cr III; se analiza y se concluye.

PALABRAS CLAVES

C.I.C., arcillas, cromo, caolinitas, cargas variables, cargas permanentes, sustituciones isomórficas, metales pesados, DQO, cromato.

ESTUDIO DE MINERALES ARCILLOSOS DE LA PLANICIE DE POPAYÁN COMO ALTERNATIVAS DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES DE CARÁCTER CATIONICO EN SOLUCIÓN ACUOSA, MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO.

INTRODUCCIÓN

En el siguiente documento se presentan los resultados obtenidos en la búsqueda de un mineral arcilloso en la planicie de Popayán, con miras a la eliminación de contaminantes generados en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca.

La selección del mineral arcilloso idóneo se basa en la capacidad de intercambio de cationes, una propiedad que consiste en la remoción de cationes presentes en una solución, mediante un sólido, que a cambio libera una cantidad equivalente de cationes, presentes en su estructura. El proceso selectivo comienza con la determinación de yacimientos con recursos promisorios en el ámbito de este estudio, posteriormente, se toman muestras de dichos yacimientos y se someten a pruebas de laboratorio, a fin de establecer, cual muestra posee las mejores cualidades para remover un contaminante específico, generado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria.

El contaminante en cuestión, es una sustancia en solución acuosa, de carácter catiónico, generado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca.

El compromiso ambiental de la institución educativa involucra el manejo responsable de los residuos generados en cada una de sus dependencias, siendo esta investigación una búsqueda de alternativas para el cumplimiento del compromiso mencionado.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 OBJETIVOS INVESTIGATIVOS

1.1.1 Objetivo general. Estudiar algunos minerales arcillosos provenientes de yacimientos de la planicie de Popayán, con el propósito de determinar su capacidad de intercambio catiónico, orientado a aplicaciones ambientales, en descontaminación de residuos líquidos.

1.1.2 Objetivos específicos.

1. Evaluar la capacidad de intercambio catiónico de algunos minerales arcillosos mediante la metodología de cuantificación que resulte más conveniente.
2. Establecer la eficiencia de remoción de cromo, de vertimientos generados en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria, aprovechando la capacidad de intercambio catiónico de algunos minerales arcillosos.
3. En la medida de lo posible, formular un procedimiento de eliminación de contaminante o contaminantes involucrando el uso del mineral arcilloso que posea la más alta eficiencia de remoción. Es decir, elaborar una estrategia de aplicación de los resultados obtenidos.

1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Algunos residuos generados en prácticas de laboratorio en la Universidad del Cauca, contienen trazas de metales que requieren ser removidos para su correcta disposición final. Actualmente, se busca tratar los residuos universitarios o al menos reducir su potencial contaminante, como parte del compromiso ambiental adquirido en el marco del Plan de Gestión Ambiental, que busca implementar la institución y al cual se puede vincular el estudiantado, mediante la formulación de alternativas de tratamiento, la generación de ideas, el diseño de procesos o la investigación propiamente dicha.

Un posible mecanismo de eliminación de metales pesados en vertimientos líquidos consiste en el intercambio catiónico, mediante el uso de minerales arcillosos, en los cuales dicha propiedad es ampliamente conocida. No obstante, en la planicie de Popayán, la carencia de estudios relacionados con las propiedades de intercambio iónico en minerales arcillosos, sumado a las escasas aplicaciones

ambientales que se le han dado a este recurso, han tenido como consecuencia la sub-utilización y el desaprovechamiento de todo su potencial.

De acuerdo a los postulados anteriores, se generan los siguientes interrogantes, como un mecanismo de planteamiento del problema a estudiar:

- Al emplear minerales arcillosos de la planicie de Popayán, para eliminar residuos peligrosos, aprovechando la capacidad de intercambio catiónico, ¿se puede obtener una eficiencia de remoción aceptable, que permita diseñar un programa de descontaminación viable?
- ¿La selección de lugares aptos para prospección en busca de minerales arcillosos con alta capacidad de intercambio catiónico, se puede basar en las composiciones mineralógicas, reportadas en estudios mineros?
- ¿La capacidad de intercambio catiónica es directamente proporcional a la eficiencia de remoción del contaminante o contaminantes que se seleccionen en esta investigación?

1.3 JUSTIFICACIÓN

Los laboratorios de la Universidad del Cauca generan vertimientos con contenido de metales pesados y contaminantes similares; este tipo de sustancias requieren mecanismos de tratamiento que resulten económicos y prácticos, facilitando su aplicación y manejo en el contexto universitario.

Con base en lo anteriormente expuesto y considerando que el intercambio catiónico es un mecanismo con aplicación potencial en este escenario, surge la idea de buscar un material que tenga propiedades de intercambio catiónico, que pueda ser empleado en descontaminación, de fácil consecución, fácil manejo, preferiblemente natural, que no represente un peligro en potencia o una inversión excesiva y sobre todo que no acarree una migración de contaminantes que resulte más perjudicial que el problema original.

Muchos minerales arcillosos cumplen la mayoría de las características anteriores, sin embargo, para el caso específico de Popayán, no han sido estudiados o referenciados en materia de intercambio iónico y no se han encontrado estudios precedentes enfocados a aplicaciones ambientales que aprovechen tales propiedades. En caso de que algunos de estos minerales posean alta capacidad de intercambio catiónico, pueden llegar a considerarse como una alternativa económica, con respecto a los cambiadores catiónicos artificiales, en procesos de eliminación de electrolitos contaminantes (ej. metales pesados), difíciles de extraer

de solución acuosa por otros métodos. De manera que una incursión en este campo puede dejar abiertas muchas oportunidades de investigación que no han sido consideradas.

La Universidad del Cauca es la directa beneficiaria de este tipo de investigaciones, en cuanto a la generación de conocimiento en el seno de la academia. Por otra parte, puede obtener beneficios económicos aludiendo al principio de costo de oportunidad, teniendo en cuenta que la reducción de vertimientos, independiente del método empleado, es algo que se implementará para dar cumplimiento al Plan de Gestión Ambiental institucional y de seleccionarse un proceso económico se tendrá un excedente de recursos que pueden destinarse a incrementar el cubrimiento de las políticas de reducción de emisiones.

Los cationes son las sustancias contaminantes relevantes para esta investigación debido a que los metales contaminantes vertidos en el laboratorio de ingeniería ambiental usualmente tienen esa presentación en solución acuosa.

1.4 VIABILIDAD DE LA INVESTIGACIÓN

Los siguientes ítems permiten argumentar la viabilidad de la investigación:

- Para el total desarrollo de esta investigación, se requieren entre seis y ocho meses, con un total de horas laboradas de entre 480 y 640, de manera que el periodo de investigación está dentro de los límites aceptables para un trabajo de grado.
- No es necesario adquirir infraestructura o equipos sofisticados. La inversión en ensayos de laboratorio es relativamente económica y los honorarios del investigador y del director del trabajo de grado, los cubren el mismo investigador y la universidad respectivamente.
- El personal requerido para llevar a término este estudio cuenta con la disponibilidad de tiempo y la motivación necesaria para desarrollar un trabajo investigativo satisfactorio.
- El procesamiento de muestras y los procedimientos experimentales se desarrollan completamente en las instalaciones de la universidad, evitando el uso de recursos en bienes y servicios externos.

2. MARCO REFERENCIAL

2.1 LOCALIZACIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

La ciudad de Popayán esta edificada hacia el pie occidental de la cordillera central, donde comienza el valle interandino Cauca-Patía, (Valle de Pubenza) (INGEOMINAS, 1992), en las coordenadas 2°26'39" N 76°37'17" O / 2.44417, -76.62139 (GEOHACK, *n.d.*); siendo la capital del Departamento del Cauca, localizado al sur-oeste de Colombia, entre 1° y 3°15' de latitud norte y entre 75°83' y 78° longitud oeste (PARIS Q. y MARÍN R., 1979).

Los yacimientos probables de arcilla en Popayán se localizan en Pueblillo, Calicanto, Las Chozas, Placer, Loma Larga y la Capilla (RODRÍGUEZ P, ORREGO LÓPEZ y ACEVEDO N, 1986; RUIZ, 1992; BUCHELI LÓPEZ, 1994). La ubicación de los yacimientos de interés para este estudio se encuentra consignada en la tabla 1.

2.2 GEOLOGÍA DE LA ZONA DE ESTUDIO

En la cordillera central, durante el terciario-cuaternario (INGEOMINAS, 1986; RUIZ, 1992) se origina una cadena de volcanes, que dan origen a la *formación Popayán* (INGEOMINAS, 1992), la cual está constituida principalmente por lavas andesitas, flujos de ceniza, ceniza de caída, flujos de escombros, conglomerados, areniscas volcánicas, tobas, feldspatos potásicos, mantos de arenas, gravas y arcillas (INGEOMINAS, 1992; TORRES, 1997). Se divide en siete miembros (TORRES, 1997): Polindara, Sombrerillo, Julumito, Cajibío, Palacé, La Venta y Caldonó.

La *Formación Popayán* yace discordantemente sobre rocas metamórficas del complejo *Arquí* (INGEOMINAS, 1992) y sobre rocas volcánicas del complejo *Quebrada Grande* (TORRES, 1997). El complejo *Arquí* está conformado por anfibolitas y meta-gabros, esquistos verdes, rocas meta-sedimentadas, esquistos cuarzo-micáceos y cuarcitas (TORRES, 1997). El complejo *Quebrada Grande* está conformado por sedimentitas, capa de flujos basálticos y posiblemente niveles de tobas basálticas.

Los minerales arcillosos de Popayán son el resultado de la descomposición mecánica y química de varios tipos de roca (principalmente volcánica), de edad terciaria-cuaternaria; de diabasas y basaltos de edad cretácea y arcillolitas del terciario (RUIZ, 1992).

Las rocas y estratos que originan las arcillas en la planicie de Popayán se clasifican como (ORREGO y PARÍS, 1999): depósitos cuaternarios, rocas estratificadas cuaternarias de la formación Popayán, rocas paleo-génicas (terciario), rocas paleozoicas.

2.2.1 Depósitos cuaternarios. En la planicie de Popayán hay presencia de depósitos fluvio-glaciares y de movimientos en masa la confluencia de las cuencas del río molino, río hondo y río cauca, estos son los depósitos de mayores dimensiones. Se presentan otros depósitos, pero de dimensiones inferiores, en las cuencas de varios ríos secundarios; estos depósitos son angostos, alargados y siguen la sinuosidad de los ríos. Estas formaciones se denominan Qal y se pueden encontrar en la vega de la quebrada Las Chozas, al occidente de la población; en el corregimiento de La Capilla (cuenca de dos quebradas) y en La Venta Cajibío (cuenca del río Hondo).

Las arcillas presentes se generan a partir de la meteorización de los materiales de arrastre de los ríos, son arcillas mixtas debido a que se originan de múltiples componentes arrastrados y mezclados por los ríos; las arcillas de una zona pueden variar enormemente en comparación con zonas adyacentes, pues los depósitos no poseen continuidad.

Otros depósitos cuaternarios denominados Qc (correspondientes a coluviones presentes al norte del cerro La Tetilla), son de proporciones relativamente pequeñas.

2.2.2 Rocas estratificadas cuaternarias de la formación Popayán. Los flujos de cenizas y cenizas de caída, denominados Qpcf, son los depósitos más abundantes en la meseta de Popayán, cubriendo gran parte de su extensión de forma más o menos continua. Se puede encontrar al sur-oriente en la cuenca alta del Río Molino, en la cuenca alta de la Quebrada Pisojé; al sur en la cuenca alta del Río Ejido; al sur-occidente en la cuenca alta de la Quebrada Pubús; al occidente en las veredas Cajete y Julumito, en gran parte de la cuenca de la Quebrada el Charco y la Quebrada Las Chozas, en la vereda Santa Teresa, en la cuenca del Río Los Robles, en la vereda Figueroa; al noroccidente en inmediaciones del caserío Las Mercedes, en el pie de cuesta de los cerros (rodeándolos) San Rafael, La Peña, Cascajal y La Tetilla.

Al norte la formación Qpcf presenta continuidad en las veredas Julumito, Santa Rosa, La Rejoja, La Tetilla, Hacienda Calibío, El Placer, San Isidro y el corregimiento de Calibío. La zona norte está conformada por las cuencas de las quebradas el Bosque, el Aljibe, Quita Calzón, el Uvo, Carrizal, la Caja, el Trapiche, Cajete y los ríos Blanco, Saté, Mata, Palacé (solo la sección próxima al corregimiento de Calibío). Al norte del cerro La Tetilla, la formación Qpcf presenta

relativa continuidad, en el corregimiento de la Capilla y la Venta de Cajibío, esta zona corresponde a las cuencas de las quebradas Dinde, Carrizal, Tigre y el río Negro.

Los minerales arcillosos formados a partir de flujos de ceniza y cenizas de caída (Qpcf), presentan generalmente coloraciones rojizas, naranjas, ocres y rosadas, dependiendo del grado de meteorización y de intemperización, son relativamente homogéneas a partir de los dos o tres metros de profundidad, pues están cubiertas por una capa de espesor más o menos constante de un material marrón pálido generado por la lixiviación de parte de los componentes, este estrato posee baja cohesión.

Los flujos de lodo, denominados Qpfl, son apreciables al norte de la ciudad, siguiendo la falla del río Palacé (de oriente a occidente), concentrándose en la cuenca de varios ríos que discurren de oriente a occidente; en la cuenca del río Palacé (zona central) y en la cuenca del río Cofre (zona oriental). Las arcillas presentes en los flujos de lodo son arcillas mixtas generadas en ambientes aluviales de alta humedad.

Los depósitos de flujos grises de ceniza y bloques se denominan Ngpts, son angostos y de gran longitud. Están presentes en la cuenca del río Cauca (a partir de la vereda Julumito hacia el oriente, siguiendo el curso del río); en el fondo de la cuenca existente entre la vereda Figueroa y Santa Teresa; en la cuenca del río Palacé (entre las fallas Rosas-Julumito y la Tetilla); en la parte baja del corregimiento de Pueblillo siguiendo el cauce del río Molino (constituyendo la zona de cimiento del caserío) y en la parte oriental del río Cauca (a la altura de la vereda Pisojé, siguiendo el cauce del río).

Las tobas soldadas, denominadas Ngpfg, se presentan como un afloramiento aislado al suroccidente del casco urbano, por la salida al Huila, constituyendo los cerros tutelares de Popayán (donde se localizan las antenas de las Tres Cruces).

2.2.3 Rocas paleo-génicas (terciario). Las ofiolitas de La Tetilla, denominadas Kiot, son rocas de metamorfismo incipiente, presentes en el cerro de la Tetilla y el cauce bajo del río Palacé, a partir de la falla Rosas-Julumito, extendiéndose hacia el occidente. Presentan composición variada. Al ser rocas con poco metamorfismo, la cantidad de arcillas que se puede encontrar no es significativa.

2.2.4 Rocas paleozoicas. El esquisto cuarzoso, carbonáceo y cuarcita, denominado Pz?ecm, presenta yacimientos en la parte alta del cauce del río Molino, en el corregimiento de Pueblillo, abandonando la zona poblada, en inmediaciones de la bocatoma del acueducto sobre el río Molino. Al suroriente del casco urbano de Popayán se presentan varios afloramientos aislados de

pequeñas dimensiones y de distribución irregular. Se presentan como depósitos rocosos de carácter laminar con incrustaciones de cuarzo recristalizado. Son rocas de composición relativamente estable que difícilmente generan arcillas por intemperización.

2.3 ALGUNOS YACIMIENTOS DE ARCILLA EN EL VALLE DE PUBENZA Y ZONAS ADYACENTES

Los yacimientos que se mencionan a continuación (Tabla 1), son aquellos sobre los cuales se ha podido recolectar información de estudios previos; referentes a composición mineralógica. Sin duda alguna hay muchos más yacimientos, pero, o no están siendo explotados, o no poseen estudios mineralógicos.

Tabla 1. Características preliminares de yacimientos de interés

Yacimiento	Localización geográfica del yacimiento y método de acceso	Composición predominante	pH
Cantera de la ladrillera Girón ¹	Corregimiento Pueblillo municipio de Popayán ² . Se accede mediante bus urbano, con una frecuencia de 10 a 15 minutos, disponible toda la semana.	Predominando un 95% caolinita-montmorillonita, 3% gibsita-halloysita, 1% moscovita, 1% cuarzo y nontronita ¹	Entre 6 y 10, ¹
Inversiones Campamento ²	Un kilómetro de la zona urbana de Pueblillo, por la vía que conduce a la bocATOMA del río Molino ² . Se accede mediante bus urbano, con una frecuencia de 10 a 15 minutos; el último tramo de aproximadamente un kilómetro, se recorre caminando.	El mineral explotado es una mezcla de illita y montmorillonita ²	Entre 6 y 7 ²
Los faroles ²	A dos kilómetros del centro de Popayán, límite sur del casco urbano, vía Popayán-Pasto ² . Se accede mediante transporte urbano, con una frecuencia de 10 a 15 minutos.	El yacimiento posee dos tipos de minerales arcillosos, uno de ellos compuesto por montmorillonita e illita y el otro por montmorillonita principalmente ²	Entre 6 y 7 ²

Continúa en la siguiente página.

Tabla 1. (Continuación)

Yacimiento	Localización geográfica del yacimiento y método de acceso	Composición predominante	pH
Mina de "Ladrillera los Andes Ltda." ³	Corregimiento "El Zarzal-Rio Hondo", municipio del Tambo, Cauca ³ . Se accede mediante bus intermunicipal y transporte específico, con una frecuencia de 10 a 15 minutos; desde las 5 am, hasta las 7 pm.	Los minerales arcillosos de este yacimiento son una mezcla de montmorillonitas y caolinitas. Aquellos con predominio de montmorillonita presentan coloraciones blancas y rojas; y aquellos con composición mayoritariamente caolinitica, poseen coloraciones amarillas y grises, con puntos micáceos. ³	Entre 5 y 7 ³
Depósito de Charco Alto ⁴	Entre las veredas de Charco Bajo y Charco Alto, municipio de Popayán ⁴ . Se accede mediante transporte público específico, con una frecuencia de 40 minutos a partir de las 7:30 am.	Los minerales de este yacimiento son mezclas de caolinitas y montmorillonitas. En estratos por encima del nivel freático, predomina la fracción caolinitica y en estratos anegados, predomina la fracción montmorillonítica. ⁴	pH por el orden de 4.9 ⁴
Depósito vereda La Rejoia. ⁵	Corregimiento de La Rejoia, municipio de Popayán ⁵ . Se accede gran parte del trayecto (salvo los 2 Km finales), mediante bus urbano, con una frecuencia de 60 minutos. Los dos kilómetros restantes pueden cubrirse caminando.	Hay presencia de dos tipos de minerales arcillosos: uno montmorillonítico, de coloración amarilla; y otro caolinitico, de coloración grisácea. ⁵	pH por el orden de 5.4 ⁵
Depósito de arcillas Villa María Lucía. ⁶	Vereda Las Chozas, municipio de Popayán ⁶ . Se accede mediante bus urbano, con una frecuencia de 10 minutos en la mañana y 30 minutos en la tarde.	Caolinitas. ⁶	No se reporta. ⁶

Continúa en la siguiente página.

Tabla 1. (Continuación)

Yacimiento	Localización geográfica del yacimiento y método de acceso	Composición predominante	pH
Cantera de la ladrillera "Ladrilleras Unidas". ⁷	Corregimiento de Pueblillo, municipio de Popayán. ^{7,8} Se accede mediante bus urbano, con una frecuencia de 10 a 15 minutos.	Caolín, mica moscovita, clorita y montmorillonita. ⁸	Entre 5.17 ⁸ y 5.63 ⁷

Nota: los medios de transporte señalados son vigentes para el 01 de noviembre de 2010.

1. PALOMINO VELÁSQUEZ y SOTELO CASTRO, 2001.
2. ÁNGEL MUÑOZ y HERNÁNDEZ MEDINA, 1999.
3. CABRERA BETANCOURT y DUARTE MUÑOZ, 1998.
4. MUÑOZ ROSERO y REVELO ÁVILA, 1999.
5. MANCILLA CUENU, 1997.
6. GÁMEZ ESTRADA y MEJÍA RIVEIRA, 1996.
7. DUARTE CUETIA y ZAMBRANO RAMÍREZ, 2000.
8. ZÚÑIGA D. y VARONA P., 1995.

2.4 INTERCAMBIO IÓNICO

Se denomina intercambio iónico a la remoción y transferencia de iones de una solución a un material sólido u ocasionalmente de sólido a sólido (HONORATO P., 2000), a cambio, el sólido receptor cede un número equivalente de iones que se encuentran almacenados en su estructura (NALCO, 1982).

Las sustancias que poseen la capacidad de acumular iones de forma reversible e intercambiarlos por otros, se denominan "cambiadores" y la medida de esa capacidad se denomina "capacidad de intercambio iónico, C.I." (NALCO, 1982; PORTA CASANELLAS, LÓPEZ-ACEVEDO REGUERÍN y ROQUERO DE LABURU, 1994).

Se caracterizan por ser reacciones limitadas, usualmente reversibles hasta cierto punto, relativamente rápidas, estequiométricas (equivalente a equivalente) y cumplen la ley de acción de masas, en la cual, la dirección de la reacción depende de las concentraciones relativas (BOHN, McNEAL y O'CONNOR, 1993; CEPEDA DOVALA, 1991; HONORATO P., 2000; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994).

En el intercambio catiónico, el cambiador posee carga negativa (NALCO, 1982) y está rodeado de iones positivos intercambiables; la carga del conjunto es cero (FAIR, GEYER y OKUN, 2001). La medida de la capacidad de intercambio catiónico se abrevia C.I.C. (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994).

El intercambio aniónico, consiste en la sustitución de iones negativos mediante cambiadores con carga positiva (NALCO, 1982). La medida de la capacidad de intercambio aniónico se abrevia C.I.A. (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994).

Los cambiadores naturales más comunes son: zeolitas o areniscas verdes (NALCO, 1982), materia orgánica del suelo (ADAMS, 1995; FAIR *et al.*, 2001), minerales arcillosos (ADAMS, 1995; FAIR *et al.*, 2001), lodos de lagos y ríos, alúmina, SiO₂, MnO₂, fosfatos y sulfuros metálicos, lignina, proteínas, celulosa, madera, células vivas, carbón (FAIR *et al.*, 2001), entre otros.

Las resinas sintéticas son los cambiadores artificiales más difundidos; son sustancias micro-porosas que pueden encontrarse en diferentes presentaciones y características de intercambio; regenerables hasta cierto punto y por ende reutilizables (AVILLA, 2002; ALCHIN, 1998).

El intercambio iónico suele emplearse en (ALCHIN, 1998; AVILLA, 2002; CLIFFORD, 1990; DÍEZ SALVADOR, 1994; FAIR *et al.*, 2001; SKIPTON; DVORAK, y NIEMEYER, 2003):

- Tratamiento de aguas. Desionización, desalcalinización, desmineralización; eliminación de: hierro, manganeso, nitrato, materia orgánica, bacterias y otras sustancias biológicas; ablandamiento de aguas para calderas y sistemas de calefacción; eliminación de metales pesados y otros contaminantes de aguas residuales; eliminación de trazas de metales de efluentes de otros tratamientos, entre otros.
- Industria de azúcares y alcoholes polihídricos. Eliminación de calcio, decoloración y desionización de líquidos azucarados y jarabes.
- Industria farmacéutica. Procesado de antibióticos, recuperación de aminoácidos y licores fermentados, producción de vacunas y enzimas inmovilizadas.
- Industria catalítica. Intercambiadores iónicos como catalizadores heterogéneos, reacciones de alquilación, esterificación e hidratación.
- Medicina. Control de pH, eliminación de potasio, tratamiento de la piel, hemodiálisis.
- Agricultura.
- Purificación de disolventes.

- Hidrometalurgia. Recuperación de oro, tratamiento de efluentes de industrias de refinado de metales.
- Concentración de soluciones diluidas de electrolitos.

La descontaminación de agua mediante intercambio iónico consiste en sustituir una sustancia contaminante con otra que no lo sea o que contamine en menor medida. Usualmente se sustituye por iones que contenga el agua naturalmente, entre los que podemos encontrar: calcio, magnesio, sodio, hierro, manganeso, cloruro, sulfato, nitrato, carbonato, hidróxido, fluoruro, silicio y alcalinidad (AVILLA, 2002). Tal es el caso del ablandamiento de aguas, donde se sustituye calcio y magnesio, por sodio (ALCHIN, 1998). Es importante a la hora de emplear una sustancia para intercambio iónico, evitar adicionar otros contaminantes al medio (CARRIAZO; BARRERA VARGAS, y SAAVEDRA, 2005).

2.4.1 Capacidad de intercambio catiónico “C.I.C.”. Es la medida de la totalidad de cationes intercambiables que una sustancia puede aportar a determinado pH (SEILSEPOUR y RASHIDI, 2008). La C.I.C. se expresa en miliequivalentes por cada 100 g (meq/100 g) o centimoles por kilogramo (cmol/Kg) (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994; ADAMS, 1995; HONORATO P., 2000; BORDEN y GIESE, 2001; BOWLES, 1982; KETTERINGS, REID y RAO, 2007), ambas unidades son equivalentes.

2.5 ARCILLAS

2.5.1 Definición. Se le llama arcillas a varios minerales y mezclas de minerales, pertenecientes al grupo de los filosilicatos; comúnmente se les denomina *minerales arcillosos*. Son aluminosilicatos hidratados, con estructura en hojas o láminas; con espaciamientos y contenido interlamina característico para cada mineral (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994).

2.5.2 Formación. Las arcillas se generan por procesos de erosión química de los materiales originales y difieren de estos en composición. Pueden originarse por escasa modificación de la roca madre, por transformación de otras arcillas o por modificación de productos de meteorización (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994; NÚÑEZ T., 1987; HONORATO P., 2000), siendo las más abundantes aquellas que provienen de rocas ígneas (MEDENBACH y SUSSIECK-FRNEFELD, 1997). Las rocas que usualmente originan minerales arcillosos son aquellas que contienen feldespatos ortoclásicos, feldespatos plagioclásicos o micas (moscovita) (BOWLES, 1982).

2.5.3 Unidades estructurales de los minerales arcillosos. Están conformados por dos tipos de unidades estructurales: *octaedros* y *tetraedros* (JIMÉNEZ SALAS Y DE JUSTO ALPAÑES, 1975; BOWLES, 1982).

Las unidades estructurales se disponen en capas, laminas, tubos o fibras, dependiendo de cada mineral (BOWLES, 1982); estas se unen entre sí, mediante fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno, enlaces iónicos y covalentes (HONORATO P., 2000; JIMÉNEZ SALAS Y DE JUSTO ALPAÑES, 1975; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994). La unión de capas de octaedros y tetraedros da lugar a los distintos tipos de arcilla (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994).

Los tetraedros (T), están conformados por cuatro átomos de oxígeno en disposición tetraédrica alrededor de un átomo de silicio (BOWLES, 1982). Los tetraedros forman capas denominadas *capas de silicio* (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994).

Figura 1. Tetraedro (T), silicio-oxígeno.

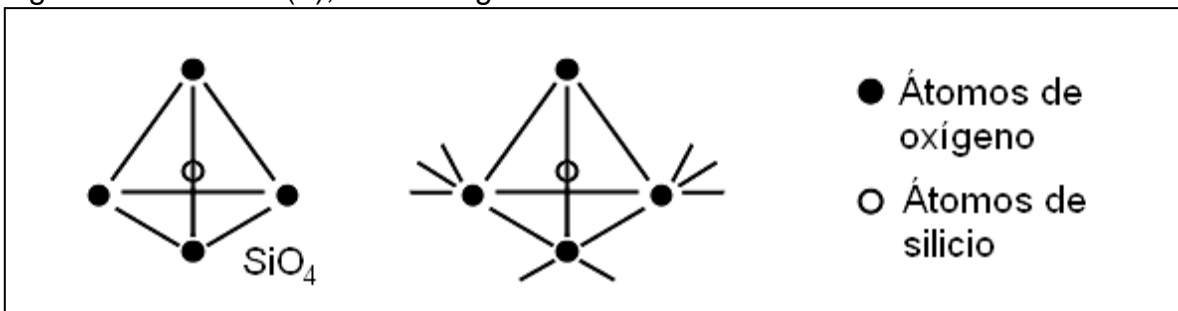


Imagen adaptada de JIMÉNEZ SALAS Y DE JUSTO ALPAÑES, 1975.

Figura 2. Octaedro (O), oxígeno-aluminio/hierro/magnesio/...

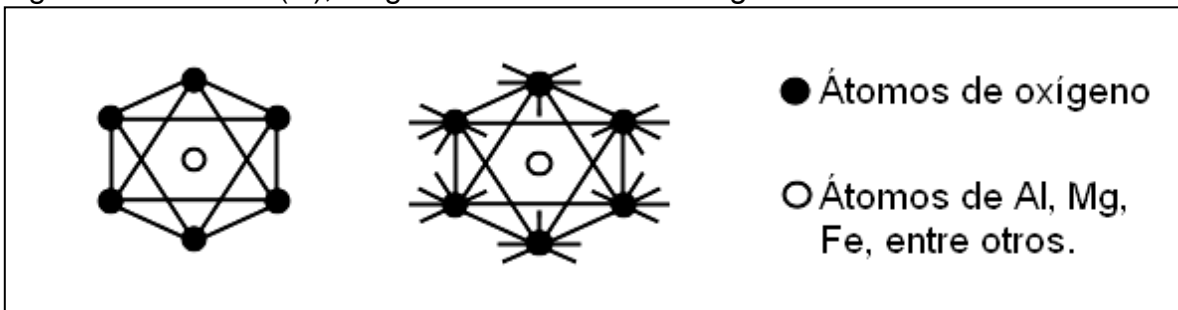


Imagen adaptada de JIMÉNEZ SALAS Y DE JUSTO ALPAÑES, 1975.

Los octaedros (O), están conformados por seis átomos de oxígeno en cada uno de sus vértices, rodeando un átomo generalmente de aluminio (gibsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$),

hierro o magnesio (brucita, $Mg(OH)_2$) (JIMÉNEZ SALAS Y DE JUSTO ALPAÑES, 1975; BOWLES, 1982; RUSSELL y RUSSELL, 1964); en algunos casos el átomo central es titanio, níquel, cromo o litio (BOWLES, 1982). Los octaedros forman capas al compartir oxígenos de los vértices; dichas capas se denominan *gibbsítica* (Al) o *brucítica* (Mg) (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994).

2.6 INTERCAMBIO IÓNICO EN ARCILLAS

Las arcillas poseen principalmente cargas negativas (BOWLES, 1982), responsables de la significativa capacidad de cambio de cationes (HONORATO P., 2000).

Las micelas de arcilla pueden considerarse poli-aniones, al poseer múltiples cargas negativas (CEPEDA DOVALA, 1991) compensadas con cationes que pueden o no ser intercambiables (HONORATO P., 2000; JIMÉNEZ SALAS Y DE JUSTO ALPAÑES, 1975; KETTERINGS *et al.*, 2007; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994).

Las cargas de las arcillas se originan debido a los bordes de cristales expuestos y a sustituciones isomórficas (JIMÉNEZ SALAS Y DE JUSTO ALPAÑES, 1975; CEPEDA DOVALA, 1991; ADAMS, 1995; HONORATO P., 2000). Las cargas negativas se deben a bordes rotos y sustituciones isomórficas. Las escasas cargas positivas se deben a bordes rotos exclusivamente (ADAMS, 1995).

2.6.1 Bordes de cristales expuestos. Se generan cargas en los bordes y superficies externas de cristales, ocasionadas por ruptura de la estructura cristalina y disociación de protones OH^- coordinados con el silicio o con el aluminio. Estas cargas varían con el pH (desarrollando cargas positivas a pH bajo y cargas negativas a pH alto) y con el tamaño de partícula, (incrementándose al pulverizar el mineral o molerlo), de allí que se les denomine “cargas variables” (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994; HONORATO P., 2000; SEILSEPOUR y RASHIDI, 2008). Las cargas negativas aumentan con el pH, debido a la ionización de grupos ácidos y a la disminución de protones en el ambiente (ADAMS, 1995).

2.6.2 Sustituciones isomórficas. Al formarse los minerales de arcilla, los átomos requeridos de aluminio, silicio y magnesio no siempre están en las cantidades requeridas, de manera que átomos de tamaño semejante ocupan su lugar; por lo general sale un ion de mayor valencia e ingresa otro de menor, dando lugar a una carga negativa no saturada que aparece principalmente en las superficies de las capas tetraédricas (HONORATO P., 2000; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994). La carga generada, es neutralizada por cationes (RUSSELL y RUSSELL, 1964) y se

denomina carga permanente, es decir, que no varían con factores como el pH (KETTERINGS *et al.*, 2007). La sustitución isomórfica suele ser de silicio por aluminio o aluminio por magnesio (KETTERINGS *et al.*, 2007; RUSSELL y RUSSELL, 1964).

2.6.3 Cationes que neutralizan las cargas de las arcillas. Es poco usual encontrar un solo tipo de catión intercambiable presente en una arcilla, por lo general, se presenta una mezcla de cationes diferentes; los más importantes, es decir, aquellos que neutralizan la carga negativa de las arcillas, son: Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ y Al^{+3} ; en menor abundancia: NH_4^+ y Fe^+ (HONORATO P., 2000; BOHN *et al.*, 1993; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994). Se considera que las cargas negativas de las arcillas pueden ser neutralizadas por cualquier catión, salvo el hidrogenión (RUSSELL y RUSSELL, 1964).

2.6.4 Selectividad o afinidad. Los cambiadores presentan afinidad por unos iones con respecto a otros, haciendo posible establecer una secuencia de preferencia (RODRÍGUEZ y RODRÍGUEZ, 2002; CLIFFORD, 1990), denominada serie liotrópica, propia de cada cambiador (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994; CEPEDA DOVALA, 1991; HONORATO P., 2000).

Los cationes polivalentes resultan más difíciles de intercambiar, gracias a la formación de enlaces covalentes fuertes con las arcillas, por consiguiente son más afines que los iones divalentes y estos a su vez son más afines que los iones monovalentes (HONORATO P., 2000; BOHN *et al.*, 1993; RODRÍGUEZ y RODRÍGUEZ, 2002; BOWLES, 1982; RUSSELL y RUSSELL, 1964; FAIR *et al.*, 2001).

La afinidad puede favorecerse o entorpecerse, manipulando la concentración de la solución (BOHN *et al.*, 1993; FAIR *et al.*, 2001; HONORATO P., 2000; RUSSELL y RUSSELL, 1964).

Al diluir la solución la afinidad por iones divalentes tiende a aumentar y al concentrarla, tiende a incrementarse la afinidad por iones monovalentes (FAIR *et al.*, 2001). Las selectividades relativas a los cationes metálicos por parte de los intercambiadores iónicos son muy similares, de modo que en una mezcla no discriminan entre ellos (DÍEZ SALVADOR, 1994).

2.6.6 Aplicaciones ambientales de arcillas, de acuerdo a la C.I.C. Los minerales arcillosos suelen emplearse en tratamiento de aguas residuales y de consumo, removiendo metales pesados (cobre, cromo, níquel, plomo, cadmio, zinc, mercurio, plata, hierro) (ANDRADE, COVELO y VEGA, 2005; REYES, ESCALANTE y NEIRA, 2007; CARRIAZO *et al.*, 2005), contaminantes orgánicos

como fenoles (LAZO *et al.*, Jul. 2007) y compuestos amoniacales (ÇELIK *et al.*, 2001).

Para determinar cual mineral arcilloso presenta la mayor eficiencia de remoción es necesario hacer estudios comparativos (ANDRADE *et al.*, 2005) empleando un contaminante traza en condiciones de laboratorio (CARRIAZO *et al.*, 2005), teniendo en cuenta que la eficiencia del tratamiento depende de factores como el pH y la concentración del contaminante, siendo el caso óptimo aquel que posee un pH intermedio (neutro) y una baja concentración de contaminante (ANDRADE *et al.*, 2005).

2.7 CLASIFICACIÓN DE LOS MINERALES ARCILLOSOS

En los yacimientos de arcilla es poco frecuente encontrar minerales arcillosos puros, por lo general se los halla como mezclas de varios tipos de arcillas y se clasifican de acuerdo al mineral predominante (BOWLES, 1982). En los apartados siguientes se describen los principales tipos de minerales arcillosos.

2.7.1 Minerales laminares.

2.7.1.1 Grupo de la caolinita. Alterna capas de tetraedros y octaedros (gibsita) (BOWLES, 1982; HONORATO P., 2000; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994; RUSSELL y RUSSELL, 1964), formando bloques de hojas planas (generalmente hexagonales), unidas entre sí mediante puentes de hidrógeno y fuerzas de Vander Waals (BOWLES, 1982). Con sustitución isomórfica incipiente (HONORATO P., 2000) y por consiguiente predominancia de *cargas variables* (JIMÉNEZ SALAS Y DE JUSTO ALPAÑES, 1975; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994). A este grupo pertenecen las caolinitas, diquitas, nacritas, anauxitas, y endellititas (NÚÑEZ T., 1987).

2.7.1.2 Grupo de la halloysita. Similar a la caolinita, usualmente se la clasifica en dicho grupo (BOWLES, 1982), sin embargo, una capa de moléculas de agua se interpone entre cada dos unidades fundamentales. Las partículas adoptan la forma de hojas planas enrolladas (como pergaminos), debido a la hidratación, que hace que una de las caras tenga dimensiones menores que la cara opuesta. Al deshidratarse, cambian muchas de sus propiedades y se transforma en Metahalloysita. (JIMÉNEZ SALAS Y DE JUSTO ALPAÑES, 1975; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994).

2.7.1.3 Grupo de la montmorillonita, esmectitas o tierras de batán. Su estructura consta de un plano de gibsita entre dos planos de tetraedros (BOHN *et al.*, 1993; BOWLES, 1982; HONORATO P., 2000; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994; RUSSELL y RUSSELL, 1964). Presenta múltiples sustituciones isomórficas de Al^{3+} por Mg^{2+} o Si^{4+} por Al^{3+} , generando alta capacidad de intercambio de cationes (BOWLES, 1982). La meteorización de montmorillonitas usualmente produce caolinitas, por lo cual, suelen encontrarse juntas (BOWLES, 1982). A este grupo pertenecen las montmorillonitas, nontronitas, saponitas, beidelitas y hectoritas (NÚÑEZ T., 1987).

2.7.1.4 Grupo de la vermiculita. Estructura similar a la montmorillonita, pero con tamaños de partícula mayores en el sentido de la capa (BOHN *et al.*, 1993; HONORATO P., 2000; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994). Las cargas se deben a sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} o Fe^{3+} por Mg^{2+} (JIMÉNEZ SALAS Y DE JUSTO ALPAÑES, 1975; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994).

2.7.1.5 Grupo de la illita, micas hidratadas, hidrómicas o arcillas micáceas. Semejante a la montmorillonita, pero a diferencia de ésta, las deficiencias de carga son casi completamente equilibradas con una capa de átomos de potasio (K) que se sitúan entre las diferentes unidades fundamentales y que no son intercambiables (BOHN *et al.*, 1993; BOWLES, 1982; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994). Pueden existir algunas sustituciones isomórficas de Al^{3+} por Mg^{2+} o de Fe^{2+} por Fe^{3+} (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994). Posee una capa de gibsita entre dos capas de tetraedros (BOWLES, 1982; HONORATO P., 2000; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994). Es la especie mineralógica de arcilla más abundante. (JIMÉNEZ SALAS Y DE JUSTO ALPAÑES, 1975; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994).

2.7.1.6 Grupo de la clorita. Usualmente clasificadas junto con las illitas, pese a no ser una arcilla propiamente. Posee capas interlaminares de hidróxidos. (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994).

2.7.2 Minerales fibrosos.

2.7.2.1 Grupo de la sepiolita y attapulgita (Poligorskita). Las partículas poseen forma de agujas o fibras delgadas y largas. Presenta Mg^{2+} con sustituciones de Al^{3+} y hierro, que confieren la carga al mineral. (JIMÉNEZ SALAS Y DE JUSTO ALPAÑES, 1975; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994).

2.7.3 Aluminosilicatos amorfos y para-cristalinos.

2.7.3.1 Grupo de la alófana. Son geles de aluminosilicato amorfo (BOHN *et al.*, 1993), con predominancia de *cargas variables* (BOHN *et al.*, 1993) y elevada capacidad de intercambio aniónico (HONORATO P., 2000). Presente en suelos jóvenes, formados a partir de materiales volcánicos (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994; BOHN *et al.*, 1993). Se forma en medios con altas concentraciones de H⁺, en sistemas con elevado contenido de humedad o saturados y en meteorización rápida de cenizas volcánicas no cristalinas y de feldespatos (HONORATO P., 2000).

2.7.3.2 Grupo de la imogolita. Similar a la alófana. Identificada en suelos originados a partir de cenizas volcánicas. (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994).

La tabla 2 contiene los intervalos de C.I.C. reportados para varios minerales arcillosos. Se reportan intervalos, debido a que no existen valores absolutos para uno u otro mineral.

Tabla 2. Capacidad de intercambio catiónico de algunos minerales arcillosos

Mineral	Capacidad de intercambio catiónico en meq./100 g o cmol/kg					
	1	2	3	4	5	6
Caolinita	2,2-15	1-10	3-15	1-10		3-15
Metahalloysita	5-10	5-10	5-10			
illita y clorita	10-40	10-40	10-40	10-40		10-40
Sepiolita	20-30	18-30				
Poligorskita (attapulgita)	20-30	5-30				
Halloysita	10-50	40-50	40-50			10-40
Alófana	20-43	10-150	25-70	10-150		
Montmorillonita (esmeclitas)	75-150	80-150	80-120	80-120		80-150
Vermiculita	100-150	120-150	100-150	120-150	100-150	100-150

1 JIMÉNEZ SALAS Y DE JUSTO ALPAÑES, 1975

2 PORTA CASANELLAS; LÓPEZ-ACEVEDO REGUERÍN y ROQUERO DE LABURU, 1994

3 HONORATO P., 2000

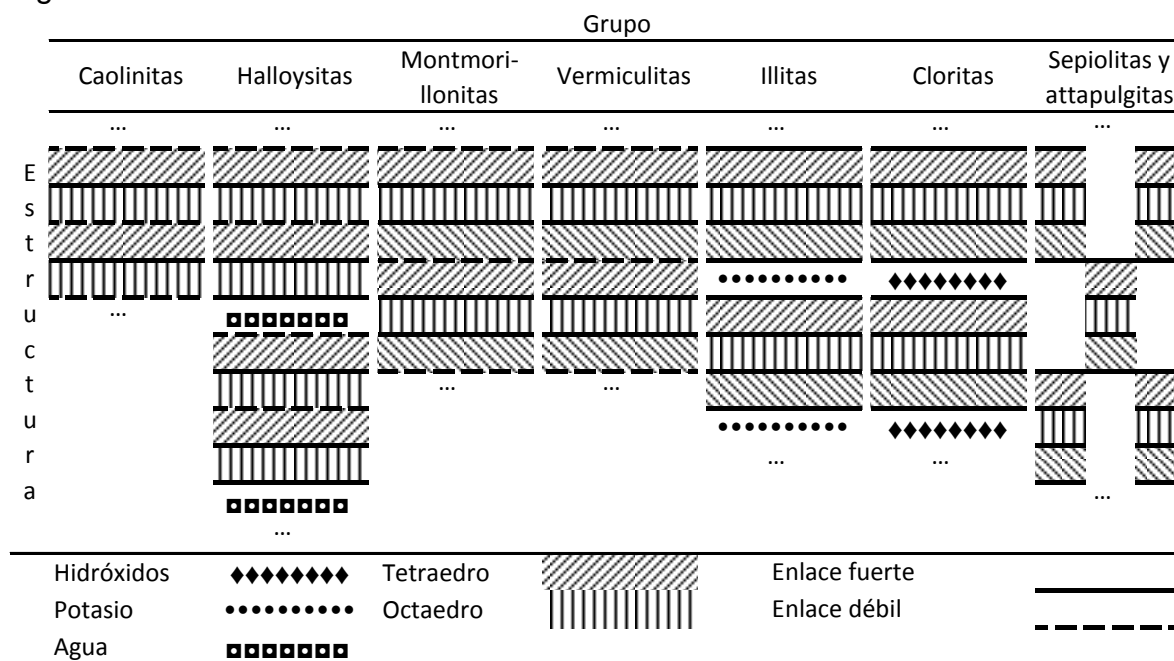
4 BOHN; McNEAL y O'CONNOR, 1993

5 CAMPOS; MORENO y MOLINA, 2005

6 BOWLES, 1982

En la figura 3, se ilustra la distribución estructural general de cada grupo de minerales arcillosos. Cada columna representa un corte transversal de las láminas que componen los cristales de arcilla. Como puede observarse, son estructuras periódicas y regulares.

Figura 3. Distribución de las unidades estructurales



*Imágenes adaptadas de JIMÉNEZ SALAS Y DE JUSTO ALPAÑES, 1975.

2.8 MUESTREO Y TRATAMIENTO DE MUESTRAS

Las siguientes son algunas recomendaciones para la recolección, transporte y almacenamiento de las muestras:

- Geo-referenciar los lugares de muestreo, en lo posible emplear GPS y localizarlos en un mapa (BRAVO REALPE y GIRALDO RINCÓN, 1998; INTERNATIONAL CO-OPERATIVE PROGRAMME ON ASSESSMENT AND MONITORING OF AIR POLLUTION EFFECTS ON FORESTS, 2006).
- Se deben medir los horizontes de muestreo (BRAVO REALPE y GIRALDO RINCÓN, 1998), se elimina la capa de tierra que ha estado expuesta a la atmosfera (LLORCA LLORCA y BAUTISTA CARRASCOSA, 2004) y se obtienen muestras compuestas por cada horizonte de suelo estudiado; se recomienda tomar mínimo 24 sub-muestras (INTERNATIONAL CO-

OPERATIVE PROGRAMME ON ASSESSMENT AND MONITORING OF AIR POLLUTION EFFECTS ON FORESTS, 2006).

- La preparación de las muestras se puede efectuar de acuerdo a la norma ISO 11464 (Soil quality – pretreatment of samples for physico-chemical analysis) (INTERNATIONAL CO-OPERATIVE PROGRAMME ON ASSESSMENT AND MONITORING OF AIR POLLUTION EFFECTS ON FORESTS, 2006).
- Las muestras deben ser transportadas al laboratorio en lo posible el mismo día que se colecten (INTERNATIONAL CO-OPERATIVE PROGRAMME ON ASSESSMENT AND MONITORING OF AIR POLLUTION EFFECTS ON FORESTS, 2006), en bolsas plásticas cerradas, debidamente etiquetadas indicando el lugar de extracción, color, profundidad, fecha, numero de muestra y tipos de ensayos a realizar, sin que la etiqueta entre en contacto directo con la muestra (LLORCA LLORCA y BAUTISTA CARRASCOSA, 2004; ILLERA VELASCO, 1998).
- Las muestras se almacenan en condiciones normales de temperatura y humedad evitando las fluctuaciones y la exposición a la luz (INTERNATIONAL CO-OPERATIVE PROGRAMME ON ASSESSMENT AND MONITORING OF AIR POLLUTION EFFECTS ON FORESTS, 2006). Si se desea almacenar por un largo periodo de tiempo, es recomendable hacerlo en frascos de boca ancha (BRAVO REALPE, y GIRALDO RINCÓN, 1998).
- La textura se puede determinar mediante el método de USDA-FAO o triángulo de la FAO (INTERNATIONAL CO-OPERATIVE PROGRAMME ON ASSESSMENT AND MONITORING OF AIR POLLUTION EFFECTS ON FORESTS, 2006; LLORCA LLORCA y BAUTISTA CARRASCOSA, 2004).
- La granulometría adecuada de la muestra para análisis clásico se recomienda de 2 mm. (INTERNATIONAL CO-OPERATIVE PROGRAMME ON ASSESSMENT AND MONITORING OF AIR POLLUTION EFFECTS ON FORESTS, 2006; PANSU y GAUTHEYROU, 2006; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994).
- Para análisis químicos, como cuantificación del pH y cuantificación de la C.I.C., se seca la muestra a temperatura inferior a 40° C, se tritura para romper agregados y se pasa a través de un tamiz de 2 mm de paso de luz (LLORCA LLORCA y BAUTISTA CARRASCOSA, 2004).

2.9 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS

2.9.1 Determinación del color de la muestra. Para determinar el color, tanto en seco como en húmedo, se emplea tablas Munsell, las cuales poseen tres valores: HUE (matiz o tono), VALUE (tonalidad o claridad) y CHROMA (variación del color dominante o pureza). (BRAVO REALPE y GIRALDO RINCÓN, 1998; LLORCA LLORCA y BAUTISTA CARRASCOSA, 2004).

2.9.2 Cuantificación de la humedad de la muestra. En cualquier determinación analítica, el peso de suelo tiene que estar corregido por el factor de humedad y los resultados se expresan respecto a “suelo seco” (LLORCA LLORCA y BAUTISTA CARRASCOSA, 2004). Para determinar la humedad a corregir, se somete una muestra (5 a 25 gramos) a secado en estufa a 105°C, durante 24 horas (BRAVO REALPE, y GIRALDO RINCÓN, 1998; LLORCA LLORCA y BAUTISTA CARRASCOSA, 2004), se enfría en desecador y se determina la variación de peso, reportándose el contenido de humedad en porcentaje (PANSU y GAUTHEYROU, 2006; INTERNATIONAL CO-OPERATIVE PROGRAMME ON ASSESSMENT AND MONITORING OF AIR POLLUTION EFFECTS ON FORESTS, 2006).

2.9.3 Cuantificación de pH en muestras de suelo, por el método electrométrico. Consiste en la lectura del pH de una solución de suelo en agua, mediante un pH-metro previamente calibrado, introduciendo el electrodo en la parte parcialmente sedimentada de la suspensión (LLORCA LLORCA y BAUTISTA CARRASCOSA, 2004; PANSU y GAUTHEYROU, 2006). El procedimiento usual consiste en mezclar 10 gramos de muestra seca al aire (LLORCA LLORCA y BAUTISTA CARRASCOSA, 2004) con determinada cantidad de solvente de acuerdo a una de las siguientes proporciones:

- a. 1:5 (Volumen muestra a volumen solvente). Proporción recomendada por la norma ISO 10390 de 1994 (PANSU y GAUTHEYROU, 2006).
- b. 1:1, 1:2, 1:2.5 o 1:5 (Peso muestra a volumen solvente o peso muestra a peso de solvente).

El solvente puede ser agua destilada a pH natural o una solución de CaCl_2 0,01 mol/L, KCl 1 N ó KCl 0.1 mol/L (INTERNATIONAL CO-OPERATIVE PROGRAMME ON ASSESSMENT AND MONITORING OF AIR POLLUTION EFFECTS ON FORESTS, 2006; BRAVO REALPE, y GIRALDO RINCÓN, 1998; LLORCA LLORCA y BAUTISTA CARRASCOSA, 2004). Si la cuantificación de pH se hace en agua destilada, el resultado puede ser más alto e inestable que si se emplean los otros solventes mencionados (LLORCA LLORCA y BAUTISTA

CARRASCOSA, 2004). La solución solvente-muestra se agita de cinco minutos a una hora dependiendo de la intensidad de agitación y se deja en reposo por espacio de dos horas (sin llegar a exceder las veinticuatro horas).

2.9.4 Métodos de cuantificación de C.I.C. Pueden ser de dos tipos: los que emplean soluciones tamponadas a pH diferente al de la muestra y los que efectúan la cuantificación al pH de la muestra (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994), obteniéndose valores diferentes para cada caso (HENRÍQUEZ *et al.*, 2005; ROMERO ROJAS, 2000), de manera que el valor de la C.I.C. depende del método empleado y las condiciones bajo las cuales se determine (MEIER y KAHR, 1999; RODRÍGUEZ y RODRÍGUEZ, 2002).

El método ideal es aquel que posea un pH de aplicación similar al pH de la muestra, es decir que no altere en gran medida las condiciones naturales (HENRÍQUEZ *et al.*, 2005).

2.9.4.1 Método de acetato de sodio, a pH 8.2, a pH de 4.0 o pH de 8.0. El procedimiento es simple y confiable, aunque, especialmente en zonas áridas, puede llevar a sobrestimar Ca y Mg, por la disolución y extracción de carbonatos de Ca y Mg, o yeso; y en suelos ácidos, incrementa las cargas variables (CEPEDA DOVALA, 1991; HENRÍQUEZ *et al.*, 2005; RODRÍGUEZ y RODRÍGUEZ, 2002). Procedimiento:

- Se reemplazan y liberan los cationes propios de la muestra mediante solución concentrada de acetato de amonio, usualmente 1 N (HENRÍQUEZ *et al.*, 2005). Etapa opcional (PANSU y GAUTHEYROU, 2006).
- Se sustituyen los iones NH_4^+ por Na^+ (acetato de sodio o cloruro de sodio en solución concentrada); a pH 8.2, a pH de 4.0 o pH de 8.0 (PANSU y GAUTHEYROU, 2006).
- Se lava la muestra con etanol, para eliminar los iones sodio no fijados (CEPEDA DOVALA, 1991; HENRÍQUEZ *et al.*, 2005).
- Se extrae el sodio adsorbido, saturando la muestra con acetato de amonio o nitrato de magnesio (PANSU y GAUTHEYROU, 2006).
- Se estima el sodio extraído, mediante fotometría de llama o por absorción atómica.

La valoración del sodio en la solución extraída representa el total de cargas disponibles para el intercambio catiónico.

2.9.4.2 Método de cloruro de amonio al pH natural de la muestra. El cloruro de amonio se comporta como una sal neutra que no disuelve carbonatos ni altera el pH de la muestra (HENRÍQUEZ *et al.*, 2005; RODRÍGUEZ y RODRÍGUEZ, 2002). Procedimiento:

- Se reemplazan y liberan los cationes naturales de la muestra, mediante solución concentrada de cloruro de amonio 0.2 N (HENRÍQUEZ *et al.*, 2005; RODRÍGUEZ y RODRÍGUEZ, 2002).
- Se lava la muestra con etanol, para eliminar los iones amonio no fijados.
- Se reemplazan los iones amonio, por iones sodio o potasio (solución de NaCl concentrada o sal potásica en solución concentrada).
- El líquido sobrenadante se filtra, se neutraliza con ácido clorhídrico, se adiciona formaldehído y se valoran los hidrogeniones liberados, con hidróxido de sodio.

El consumo de hidróxido de sodio es equivalente a la cantidad de cationes intercambiables y por consiguiente, igual a la capacidad de intercambio catiónico.

2.9.4.3 Método de acetato de amonio a pH de 7, a pH 4.0 o a pH 9.0. En suelos ácidos sobre-estima la C.I.C. y puede formar complejos de superficie con algunas arcillas y disolver carbonatos (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994; HENRÍQUEZ *et al.*, 2005; RODRÍGUEZ y RODRÍGUEZ, 2002). Es considerado el método de referencia para cartografía y taxonomía de suelos. Procedimiento:

- Se liberan los cationes naturales de la muestra, mediante solución de acetato de amonio 1 N a pH 7 (PANSU y GAUTHEYROU, 2006; CEPEDA DOVALA, 1991; BRAVO REALPE y GIRALDO RINCÓN, 1998; LLORCA LLORCA y BAUTISTA CARRASCOSA, 2004; HENRÍQUEZ *et al.*, 2005; RODRÍGUEZ y RODRÍGUEZ, 2002; MEIER y KAHR, 1999; KETTERINGS *et al.*, 2007), a pH 4.0 ó a pH 9.0 (PANSU y GAUTHEYROU, 2006).
- Se lava la muestra con etanol, para eliminar los iones amonio no fijados.
- Se reemplazan los iones amonio, por iones sodio o potasio (solución de NaCl concentrada o sal potásica en solución concentrada).
- Se filtra el líquido sobrenadante, se le adiciona ácido clorhídrico y formaldehído, el cual forma estequiométricamente un complejo nitrogenado (INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, 2004).

- Se valora con NaOH, en presencia de fenolftaleína, hasta cambio a color rosado pálido.

El consumo de hidróxido de sodio es equivalente a la cantidad de cationes intercambiables y por consiguiente, igual a la capacidad de intercambio catiónico.

2.9.4.4 Método del cloruro de bario-trietanolamina (TEA por sus siglas en inglés) a pH 8,1 - pH 8,2. También denominado método de Melich (PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994). Este método genera contaminantes de difícil manejo. Los valores para pH ácidos resultan sobreestimados (KETTERINGS *et al.*, 2007). Procedimiento:

- Se intercambian y liberan los cationes naturales de la muestra, mediante solución de cloruro de bario amortiguado con trietanolamina a pH 8,1.
- Los iones bario fijados se intercambian por iones magnesio, mediante solución de sulfato de magnesio.
- Se determina la cantidad de iones bario en el filtrado resultante, mediante espectrometría de emisión a 489 nm. o mediante espectrometría de absorción atómica.

La cantidad de iones bario estimados, equivale a la C.I.C.

2.10 CROMO, METAL PESADO DE INTERÉS PARA ESTA INVESTIGACIÓN

2.10.1 Efectos negativos asociados al cromo. Pese a que el cromo posee una connotación negativa independiente de su estado de oxidación, cada especie posee características diferentes, desde el ámbito ambiental; a continuación se describen algunas de ellas:

- Cr VI. Es la especie comúnmente asociada a efectos perjudiciales, por encima de otras especies de cromo (SOTO, 2006; TÉLLEZ MOSQUERA, *sf.*). Su poder migratorio y de penetración cutánea es superior al del Cr III (TÉLLEZ MOSQUERA, *sf.*). El Cr VI penetra en los eritrocitos, se combina con la fracción globínica de la hemoglobina, reduciéndose a Cr III; en esta forma tienen gran afinidad por las proteínas plasmáticas, principalmente la transferrina. La eliminación es renal, con una semivida de eliminación de 15 a 41 horas, con una DL 50 (de cromato soluble) en el hombre, de 50 mg/Kg (ESTRUCPLAN CONSULTORA S.A., 2002). Problemas de salud asociados a Cr VI (LENNTECH B.V., 2011; TÉLLEZ MOSQUERA, *sf.*): reacciones

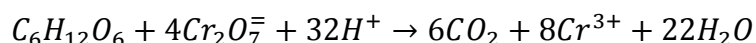
alérgicas cutáneas, irritación y sangrado nasal, malestar y úlceras estomacales, problemas respiratorios, debilidad del sistema inmune, daño hepático y renal, alteraciones genéticas, cáncer de pulmón y muerte.

- Cr III. Nutriente esencial para los humanos, su ausencia puede causar condiciones del corazón, trastornos metabólicos y diabetes. La ingesta excesiva de Cr III puede causar erupciones cutáneas, e incluso se han registrado casos fatales (TÉLLEZ MOSQUERA, *sf.*). El Cr III es un oligoelemento que ocurre naturalmente en muchos vegetales, frutas, carnes, levaduras y granos (LENNTECH B.V., 2011). Sus compuestos son relativamente insolubles y poco reactivos, en comparación con los compuestos de cromo hexavalente (TÉLLEZ MOSQUERA, *sf.*).
- Cr II. Es inestable y pasa rápidamente a Cr III o trivalente (TÉLLEZ MOSQUERA, *sf.*), por tal motivo, sus efectos para el ambiente o la salud no son tenidos en cuenta con tanta vehemencia como los asociados al Cr VI.

2.10.2 Prueba de DQO, principal fuente de residuos de cromo en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria. La prueba de DQO consiste en la oxidación de la materia orgánica presente en muestras de agua, en medio fuertemente ácido, mediante dicromato de potasio en exceso. Para reducir interferencias, se adiciona sulfato de plata y sulfato de mercurio. (LÓPEZ GALÁN, 2006, AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998). Al terminar la oxidación de la materia orgánica, se mide la cantidad remanente de dicromato, obteniéndose así la demanda química de oxígeno, como un cálculo indirecto. La eficiencia de oxidación de materia orgánica en el procedimiento de determinación de DQO está entre el 95% y 100%.

El dicromato remanente se puede establecer mediante colorimetría, ya que tanto el Cr VI, como el Cr III, poseen soluciones coloreadas y tienen absorbancia en la región visible del espectro (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998).

En el caso de que la materia orgánica presente en una muestra fuese un monosacárido, se tendría la siguiente ecuación (PROYECTO FLUORECIENCIA, 2005):



Nótese que el Cr VI se reduce a Cr III (SOTO, 2006), de manera que en los residuos provenientes de esta determinación, probablemente están presentes ambas especies (LÓPEZ GALÁN, 2006).

2.10.3 Tratamiento de efluentes con alto contenido de cromo, mediante intercambio iónico. La remoción de Cr III, aprovechando la capacidad de intercambio catiónico de algunos minerales, es una técnica que se ha empleado con resultados alentadores en algunos trabajos investigativos, en los cuales se pone a prueba distintas alternativas de remoción, como por ejemplo, el uso de cenizas volcánicas parcialmente metamorfozadas o cineritas (INSTITUTO BOLIVIANO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA NUCLEAR Y CENTRO DE INVESTIGACIONES NUCLEARES, 2004), el tratamiento con bentonitas (ECHAVARRIA ISÁZA, *et al.*, 1998; LÓPEZ GALÁN, 2006) y el tratamiento con zeolitas naturales (GARCIA, R.; CID, R. y ARRIAGADA, R., 1999); obteniéndose las siguientes conclusiones destacables:

- Procesos de adsorción para remover Cr^{+3} , resultan poco eficientes en comparación con procesos de intercambio de cationes (LÓPEZ GALÁN, 2006).
- Un pH ácido desfavorece la remoción mediante intercambio de cationes (LÓPEZ GALÁN, 2006), en parte, porque la acidez modifica la estructura de las arcillas retirando aluminio con la consecuente reducción en la capacidad de intercambio (ECHAVARRIA ISÁZA, *et al.*, 1998).
- Para remover Cr^{+3} mediante bentonitas (montmorillonita), se recomienda emplear un proceso por lotes (ECHAVARRIA ISÁZA, *et al.*, 1998; LÓPEZ GALÁN, 2006).
- Para determinar la variación en la concentración de Cr VI y Cr III, en las diferentes etapas del proceso de remoción, se puede emplear absorbancia con longitudes de onda de 400 nm ~ 420 nm para $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ y de 600 nm ~ 620 nm para Cr^{+3} (ECHAVARRIA ISÁZA, *et al.*, 1998; MAÑUNGA, *et al.*, 2010). De igual forma, se puede emplear espectrofotometría UV/VIS a una longitud de onda de 425 nm para Cr III (GARCIA, R., *et al.*, 1999).
- Es posible aplicar técnicas espectrofotométricas gracias a la coloración y a la absorción de luz en la región visible del espectro; propias de cada solución (coloración naranja para soluciones de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ y coloración de verde a violeta para soluciones de Cr^{+3}).
- La determinación exacta de la concentración de cromo en las soluciones se puede determinar mediante espectrometría de absorción atómica de llama (MAÑUNGA, *et al.*, 2010) o mediante espectrofotometría de absorción atómica (GARCIA, R., *et al.*, 1999).

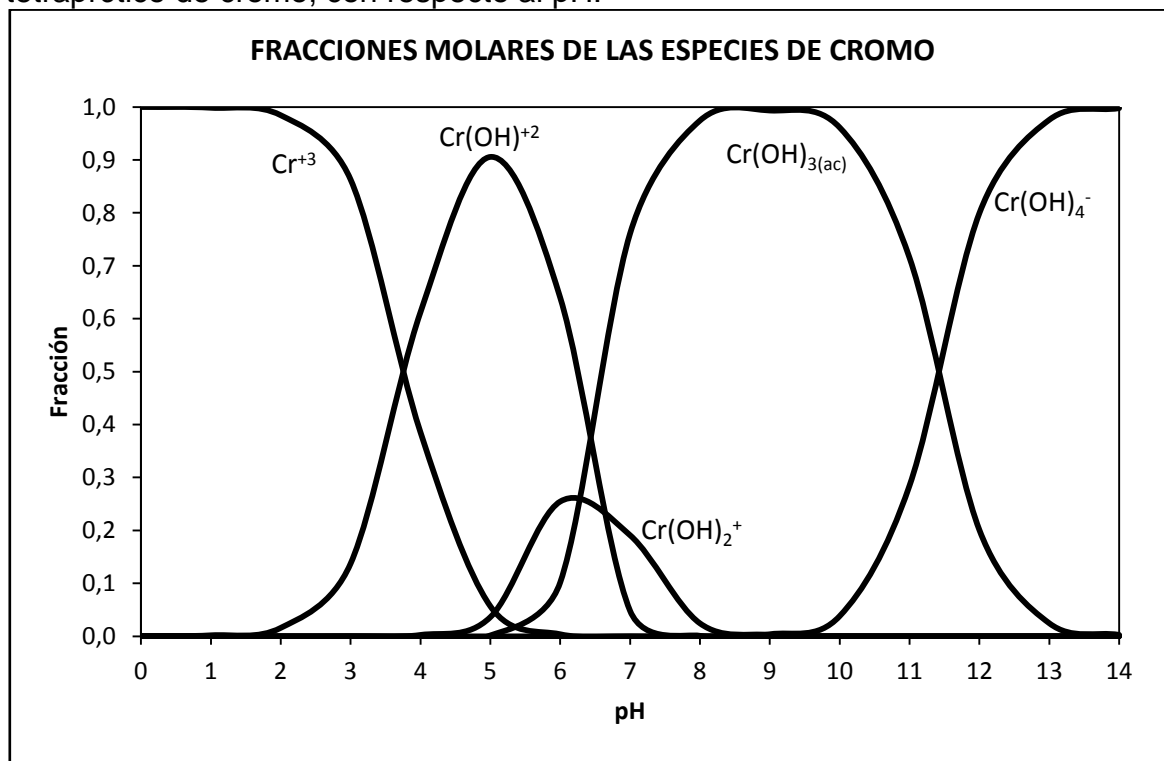
Para que el cromo sea susceptible a remoción con arcilla, mediante intercambio catiónico, es necesario que las especies posean cargas positivas, es decir, que

sean cationes. Los iones cromato (CrO_4^{-2}) y dicromato ($Cr_2O_7^{-2}$) poseen cargas negativas y el ion crómico (Cr^{+3}) posee carga positiva; de manera que es necesario reducir los iones cromato y dicromato a ion crómico, para que sean eliminables por intercambio de cationes. La reducción se puede llevar a cabo adicionando materia orgánica en exceso, como por ejemplo, azúcar comercial (solución de glucosa al 50%), en dosis iguales o superiores a 200 mg/L, que permiten alcanzar concentraciones de Cr VI, inferiores a 0.5 mg/L después de una hora de reacción, bajo agitación constante (MAÑUNGA, *et al.*, 2010).

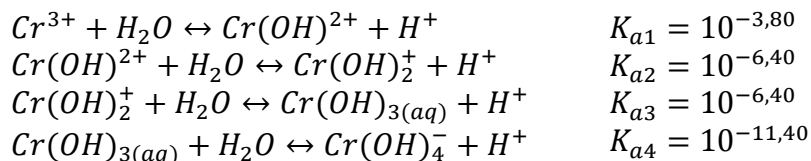
2.10.4 Distribución de especies de cromo, en función del pH. El Cr III, dependiendo del pH, puede encontrarse formando varias especies con el ion OH^- .

El Cr III, posee número de coordinación 6, tendiendo a formar complejos octaédricos, (UNIVERSIDAD DE OVIEDO, 2010). En el complejo, el cromo funciona como un ácido de Lewis y sus ligandos (moléculas de agua), como bases de Lewis; los electrones no enlazantes de las moléculas de agua, compensan las deficiencias de la molécula de cromo, mediante enlaces covalentes dativos (UNIVERSIDAD DE OVIEDO, 2010).

Figura 4. Diagrama de composición en fracciones molares, para el sistema tetraprótico de cromo, con respecto al pH.



Las siguientes ecuaciones describen los equilibrios predominantes de acuerdo al pH del medio (INSTITUTO BOLIVIANO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA NUCLEAR Y CENTRO DE INVESTIGACIONES NUCLEARES, 2004 y HARRIS, 2007):



De acuerdo a las ecuaciones anteriores y sus respectivas constantes de equilibrio, se obtiene la Figura 4, que representa la concentración de cada especie, con respecto al pH del medio.

En la Figura 4 se puede apreciar que: la solubilidad de Cr^{+3} y $Cr(OH)^{2+}$, tiende a ser nula a pH alcalino, no obstante, la formación de complejos hidratados, permite la suspensión de especies que de otra forma precipitarían (GARCIA, R., *et al.*, 1999).

Incrementar el pH de una solución de Cr III, es una técnica común para remover Cr, en forma de hidróxidos no solubles, teniendo como efectos desfavorables, la generación de lodos tóxicos de difícil manipulación (ECHAVARRIA ISÁZA, *et al.*, 1998), la generación de gases tóxicos en la reacción exotérmica entre el cromo y el hidróxido de sodio (MAÑUNGA, *et al.*, 2010); y la conversión de dicromato a cromato.

2.10.5 Volúmenes empleados en cada determinación de DQO (muestra, blanco o estándar) y su correspondiente concentración en dicromato. De acuerdo al Standard Methods; 5220 D. Closed Reflux, Colorimetric Method (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998).

- Volumen para ampollas estándar de 10 ml.

2,5 ml muestra + 1,5 ml solución digestora + 3,5 ml ácido sulfúrico = 7,5 ml

- Concentración de la solución digestora.

$$10,216 \text{ g } K_2Cr_2O_7/L = 10,216 \text{ mg } K_2Cr_2O_7/ml = 0,03473 \text{ mol } K_2Cr_2O_7/L$$

- Concentración de la solución resultante en la celda (7,5 ml).

$$2,0432 \text{ g } K_2Cr_2O_7/L = 2,0432 \text{ mg } K_2Cr_2O_7/ml = 0,006945 \text{ mol } K_2Cr_2O_7/L$$

El factor de dilución para el dicromato es 5.

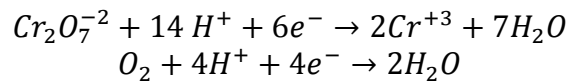
- Dicromato de sodio presente en los 7,5 ml de solución resultante.

$$0,01532g K_2Cr_2O_7 = 0,05209 * 10^{-3} mol K_2Cr_2O_7$$

- Capacidad oxidante del dicromato de sodio presente en los 7,5 ml de solución resultante, expresada como mg de O₂.

Si el dicromato de un ensayo de DQO se reduce completamente a Cr⁺³, el cálculo de la DQO equivalente será el siguiente:

La cantidad de O₂ equivalente al Cr₂O₇⁻² consumido, se puede establecer mediante las siguientes semireacciones de reducción-oxidación en medio ácido:



En un proceso oxidativo, el consumo de 1 mol de Cr₂O₇⁻² es equivalente al consumo de 1,5 moles de O₂.

De acuerdo al razonamiento anterior, la DQO asociada a la reducción total del dicromato presente en 1,5 ml de solución digestora será la siguiente:

$$DQO = 2,5004 mg O_2 / 1,5 ml solución digestora$$

- Cantidad máxima teórica de Cr⁺³ que se puede generar en la determinación de DQO.

$$0.7223 g de Cr/L = 0.7223 mg de Cr/ml = 722,2644 mg de Cr/L$$

Se estaría generando un residuo con 722,2644 mg de Cr/L, solo se admite 0,5 mg de Cr/L.

De acuerdo a los decretos 1594 de 1984 y 3930 de 2010; y al proyecto de resolución del MAVDT sobre vertimientos; los límites permisibles para vertimientos de cromo hexavalente (Cr⁺⁶), son de 0.5 mg/l para instalaciones antiguas y de 0.2 mg/l para instalaciones nuevas; y los vertimientos de cromo (Cr), son de 1.0 mg/l para instalaciones existentes y 0.5 mg/l para instalaciones nuevas. Los anteriores valores aplican a vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas a alcantarillados públicos.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1 ENFOQUE

Este estudio tiene un enfoque cuantitativo de carácter experimental o evaluativo, donde se parte de los marcos teórico y conceptual, para formular preguntas sobre las relaciones esperadas entre las variables que hacen parte del problema estudiado y dar explicaciones y soluciones hipotéticas a dichas preguntas. La veracidad de los planteamientos hipotéticos se evalúa mediante la recolección de información de campo y el análisis de los resultados. Se parte de supuestos derivados teóricamente.

3.2 ESTRUCTURA DE LA INVESTIGACIÓN

La investigación consta de dos etapas; la primera de ellas consiste en la recopilación detallada de información bibliográfica que permita alcanzar el estado del arte, mediante el reconocimiento de tres aspectos:

- Tipo de materiales adecuados para intercambio catiónico; sus características, composición y los fenómenos físico-químicos asociados con dicha capacidad.
- La geología de la zona de estudio; los lugares probables de muestreo, su composición, idoneidad de los materiales presentes, técnicas de muestreo, transporte y almacenamiento de muestras.
- Técnicas de análisis y caracterización de muestras, orientadas a la cuantificación de la capacidad de intercambio catiónico.

La segunda etapa consiste en el trabajo experimental propiamente, empleando la información obtenida en la primera etapa. Una vez seleccionados los yacimientos de importancia se procede a tomar muestras y a analizarlas, evaluando su comportamiento frente a un contaminante de carácter catiónico, generado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca (tabla 4), otorgando trascendencia y aplicabilidad al trabajo investigativo.

El catión a tratar se selecciona de acuerdo a la prioridad de remoción, la carencia de mecanismos alternos de tratamiento (en aplicación actual o en desarrollo) y la facilidad de cuantificación.

Para estimar la C.I.C. de las muestras obtenidas, se selecciona uno de los métodos expuestos (Marco referencial), teniendo en cuenta que sea práctico, en lo posible económico, referenciable y fácil de reproducir.

Para estudiar el comportamiento de las muestras frente a un contaminante específico, se selecciona una sustancia problema, que se genere regularmente en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca; se trata dicha sustancia con los minerales arcillosos y se estima el porcentaje de remoción. La sustancia contaminante a evaluar, puede ser un metal pesado o un catión similar, siempre y cuando su tratamiento sea prioritario (de acuerdo al impacto ambiental generado) y que tanto la cantidad vertida como la concentración, sean cuantificables. El proceso es similar al empleado para determinar la C.I.C., salvo que el catión desplazante de la prueba (de cuantificación de C.I.C.), se sustituye por el contaminante seleccionado y se determina su porcentaje de remoción.

Finalmente, se analiza la información obtenida y se plantea una posible estrategia de aplicación de dichos resultados.

3.3 DEFINICIÓN DE HIPÓTESIS

El principal planteamiento hipotético de esta investigación consiste en que se puede emplear la composición teórica de ciertas arcillas, como indicador de la eficiencia de remoción potencial de cationes de metales pesados. En otras palabras, la capacidad de intercambio catiónico puede usarse como criterio directo de selección de arcilla para descontaminación.

La hipótesis anterior parte del hecho de que la capacidad de intercambio catiónico es la medida del potencial intercambio de cationes que puede llevarse a cabo entre determinada masa de sustancia intercambiadora y los cationes de una solución que se pone en contacto con ella, de manera que, la capacidad de intercambio es directamente proporcional a la remoción del catión objetivo y por ende, directamente proporcional a la eficiencia de remoción. En la figura 5 se ilustran las relaciones lógicas contenidas en el principal planteamiento hipotético.

Las relaciones de proporcionalidad (Figura 5), se ven matizadas por fenómenos como la selectividad, la concentración catiónica, el pH del medio, entre otros; lo que lleva al segundo planteamiento hipotético: “la eficiencia de remoción depende de la C.I.C., muy por encima de cualquier otro factor, pudiendo prescindirse de su consideración, como indicadores de capacidad de remoción potencial”, es decir, que la influencia en la eficiencia de remoción, de cualquier factor diferente a la C.I.C. no resulta significativo.

Figura 5. Implicaciones hipotéticas.



*Entiéndase “eficiencia de remoción”, como un indicador relativo que solamente considera la cantidad neta de cationes retirados de la solución acuosa, por unidad de masa del intercambiador.

3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL

En esta sección se enumeran los lineamientos a seguir para que el diseño experimental corresponda a un *experimento verdadero o puro*, donde se manipula una o más variables independientes para analizar sus efectos en una o más variables dependientes, en una situación controlada (HERNÁNDEZ SAMPIERI, FERNÁNDEZ COLLADO y BAPTISTA LUCIO, 1991).

Los requisitos de un experimento “puro o verdadero” se enuncian a continuación (HERNÁNDEZ SAMPIERI, *et al.*, 1991):

- Manipulación intencional de una o más variables independientes.
- Medir el efecto de la variable independiente sobre la variable dependiente.
- Control o validez interna de la situación experimental.

3.4.1 Variables de interés para este estudio. Son aquellas que se requiere aislar y cuyo comportamiento se desea medir de acuerdo a los parámetros de los experimentos. Se clasifican en independientes y dependientes.

3.4.1.1 Variables independientes. Son aquellas que se modifican o manipulan, con el objetivo de observar cambios en las variables dependientes (HERNÁNDEZ SAMPIERI, *et al.*, 1991). En el marco de esta investigación, son reconocibles dos

variables independientes, cuya modificación no se efectúa manualmente, ya que cada muestra *per se*, tiene magnitudes diferentes en dichas variables. Las dos variables reconocibles son las siguientes:

- pH de las muestras. No está contemplado estudiar la influencia del pH en las variables dependientes; por el contrario, se busca hacer de esta variable una constante; es decir, garantizar que la totalidad de las muestras tengan un valor de pH similar entre sí. El objetivo de hacer de esta variable, una constante; consiste en la reducción de variables independientes, con la consecuente focalización de la investigación en una sola, de manera que cualquier cambio en las variables dependientes sea atribuido únicamente a la variable independiente de interés.
- Composición de las muestras. Esta variable es la que se requiere manipular, para tal efecto, se toman muestras de lugares diferentes, obteniéndose así composiciones variadas. Se focaliza la investigación en esta variable, de manera que los cambios, comportamientos o variaciones apreciados en las variables dependientes (como consecuencia de la relación causa-efecto existente entre las variables independientes y dependientes, respectivamente), se deban exclusivamente a la variable independiente focalizada.

La composición es la variable de mayor relevancia para este estudio, gracias a su influencia significativa en la C.I.C. El pH de las muestras, pese a influenciar la C.I.C., solo es notable, si unas muestras son marcadamente ácidas y otras marcadamente básicas, de acuerdo a lo enunciado en apartados anteriores, la C.I.C. tiende a incrementarse con el incremento del pH (ADAMS, 1995; PORTA CASANELLAS *et al.*, 1994; HONORATO P., 2000; SEILSEPOUR y RASHIDI, 2008). Si la diferencia de pH entre unas muestras y otras resulta ser muy “alta”, se corrige, haciendo de esta variable, una constante, evitando que el sistema tenga más de una variable y por consiguiente infinidad de resultados posibles.

3.4.1.2 Variables dependientes. Son aquellas, cuyo comportamiento, magnitud o características están en función de las variables independientes (HERNÁNDEZ SAMPIERI, *et al.*, 1991). Principales variables dependientes:

- C.I.C. Depende principalmente de la composición y en menor medida del pH. Se constituye en el fundamento de esta investigación y su respuesta ante las alteraciones de la variable *composición*, son cruciales a la hora de llevar a término los objetivos investigativos.
- Afinidad. Propiedad intrínseca de cada material, depende de la composición y su influencia puede hacerse nula manipulando las concentraciones; alterando el equilibrio químico. Además, las selectividades relativas a los cationes

metálicos son muy similares y los intercambiadores, en una mezcla, no discernen entre ellos, (DÍEZ SALVADOR, 1994).

- Capacidad de remoción. Depende de la composición y del pH. En teoría es directamente proporcional a las dos variables anteriores. En esta investigación se planea evaluar (comparativamente entre la C.I.C. y el porcentaje de remoción), dicha proporcionalidad.

3.4.2 Criterios de validez y confiabilidad. La validez interna se logra mediante el control experimental. Para lograr control se debe contar con varios grupos de comparación (al menos dos), análogos entre sí, en todo, salvo en la manipulación de la variable o variables independientes de interés para la investigación (HERNÁNDEZ SAMPIERI, *et al.*, 1991).

Este diseño consta de pos prueba con grupo de control y solo alcanza dos niveles: presencia y ausencia de la variable independiente de interés (HERNÁNDEZ SAMPIERI, *et al.*, 1991).

3.4.2.1 Grupo de prueba. Este grupo está constituido por tres muestras que se toman de acuerdo a las mayores expectativas de encontrar materiales con alta capacidad de intercambio catiónico. Las variables independientes (pH y composición) están presentes (de forma natural), en magnitudes diferentes, en cada muestra. La metodología de adquisición de este grupo, se detalla en apartados posteriores.

3.4.2.2 Grupo de control. Sirve para comprobar si una composición con predominio de arcillas montmorilloníticas y vermiculíticas favorece las variables dependientes; de igual forma, comprobar si una composición pobre en estos minerales arcillosos y rica en arcillas caoliníticas tiene el efecto contrario. Tanto el grupo de control como el grupo o grupos de prueba deben estar sometidos a las mismas condiciones; mediciones, evaluaciones, almacenamiento, acondicionamiento, entre otros.

Características del grupo de control:

- pH similar a las muestras normales, para garantizar que esta variable independiente se haga constante para todas las muestras.
- Ausencia de la variable “composición adecuada”. Con composición mayoritariamente de arcillas caoliníticas y metahalloysitas, las cuales poseen los reportes más bajos para C.I.C. Debe carecer de las especies arcillosas con

alta capacidad de intercambio catiónico (últimos cuatro minerales de la tabla 2), o en caso de presentarlas, su concentración debe tender a cero.

El grupo de control es una arcilla caolinítica que ha sido caracterizada en la investigación “*Fabricación de porcelana eléctrica con materia prima encontrada en la zona rural del municipio de Popayán*” (DORADO, 2011), esta muestra posee estudios composicionales detallados, de manera que es un referente confiable.

3.5 ÁMBITO MUESTRAL

3.5.1 Población de estudio. La población de estudio corresponde a los yacimientos de arcillas de la planicie de Popayán, cuyos componentes minerales posean teóricamente alta capacidad de intercambio de cationes. Pese a que en el valle de Pubenza abundan yacimientos arcillosos, el muestreo solo se puede efectuar en aquellos que posean estudios mineralógicos, donde se reporten descripciones composicionales.

La selección de los lugares idóneos de muestreo se lleva a cabo mediante jerarquización analítica, empleando el método AHP (Analytic Hierarchy Process, por sus siglas en inglés), propuesto por Tomas L. Saaty a finales de la década de los setentas y principios de los ochentas, del siglo pasado (CORTÉS RODRÍGUEZ, 2002). El método se estructura de la siguiente forma (ÁLVAREZ ALONSO, ARQUERO HIDALGO y MARTÍNEZ IZQUIERDO, 2006; CORTÉS RODRÍGUEZ, 2002; MAURTUA OLLAGUEZ, 2006; SÁNCHEZ GUERRERO, 2003):

- Establecimiento del problema general: Selección de lugar o lugares idóneos de muestreo, dentro de la población de estudio.
- Formulación de criterios de discernimiento. Los criterios son condiciones que se tienen en cuenta para la selección de los lugares adecuados de muestreo, dichos criterios se formulan empleando información contenida en la tabla 1 y correlacionando información entre las tablas 1 y 2. Los criterios se jerarquizan subjetivamente, mediante comparaciones por parejas.
- Planteamiento de alternativas. Son las opciones que posiblemente solucionen el problema general y sobre las cuales tienen efecto los criterios de discernimiento. Las alternativas de muestreo son los “yacimientos de interés”, consignados en la primera columna de la tabla 1.
- Determinación de los pesos globales o jerarquización de alternativas. Al igual que los criterios, las alternativas se jerarquizan subjetivamente, mediante

comparaciones por parejas. Por cada criterio, se efectúa una jerarquización de alternativas, asignando valores de preferencia entre 0 y 9. Al cabo de una serie de operaciones matriciales, se obtienen calificativos numéricos para cada alternativa, permitiendo seleccionar la mejor de todas, de acuerdo al valor obtenido. En este caso se seleccionan los tres lugares que obtengan los mayores puntajes, para tener una mayor cobertura.

3.5.2 Muestreo, almacenamiento de muestras y georeferenciación de lugares de muestreo. Una vez seleccionados los tres lugares de muestreo, se efectúan dos visitas.

En la primer visita (de reconocimiento), se elabora una descripción de la forma de acceder al yacimiento, el tipo de depósito, la aptitud para tomar muestras, la disposición de los dueños de los predios a dejar tomar muestras en sus canteras, entre otros factores que sean necesarias para elaborar un programa de muestreo.

En la segunda visita (toma de muestras y georeferenciación), se procede a aplicar la metodología seleccionada de muestreo. Teniendo en cuenta la descripción obtenida en la primera visita, se toman las muestras y se georeferencia los puntos de muestreo mediante GPS (empleando el *datum* WGS84).

La muestra de control no requiere ser tomada en campo, pues el procedimiento de muestreo ya ha sido llevado a cabo por el estudiante Hevert Dorado (DORADO, 2011), quien suministrará una cantidad adecuada de muestra a esta investigación.

3.5.2.1 Metodología de muestreo. Para establecer los protocolos de muestreo, se recurre a la información recaudada en cada una de las visitas exploratorias y se establecen los pasos a seguir de acuerdo a cada lugar.

De cada lugar de muestreo se obtiene una muestra compuesta mediante el método de cuarteo, el cual consiste en obtener una pila de muestras individuales, la cual se homogeniza traspalándola y se divide en cuatro partes iguales: A, B, C y D; descartando dos partes opuestas A y C ó B y D. La operación se repite, hasta obtener un volumen o peso deseado.

Las muestras compuestas se depositan en bolsas plásticas dobles de 12,5 kg de capacidad, se rotulan en el exterior, indicando: la fecha, el lugar de extracción, el nombre del encargado de tomar la muestra y algunas observaciones. Las bolsas deben ser selladas herméticamente y almacenadas en condiciones ambientales normales, protegidas de la incidencia de la luz directa, el exceso de humedad, los picos de temperatura y la proximidad de sustancias químicas que puedan alterar las características de las muestras.

3.5.3 Preparación de muestras. Tanto las muestras tomadas en campo, como la muestra de control deben someterse a los siguientes procedimientos, en igualdad de condiciones.

3.5.3.1 Secado al aire. Una vez colectadas todas las muestras compuestas, se procede al secado al aire, para ello, se vierte la totalidad del contenido de cada bolsa plástica sobre unos cuantos pliegos de papel periódico blanco. Se disgregan manualmente los terrones de tamaño relativamente grande, evitando la trituración o el molido excesivo y se retiran materiales extraños, como rocas o raíces. Se cubren las muestras con otros pliegos de papel, para evitar su contaminación con polvo atmosférico y se deja secar a la sombra, a temperatura ambiente. Eventualmente se traspalan las muestras a efecto de que se sequen homogéneamente.

Después de algunos días de secado al aire, cuando las muestras presenten un cambio de color homogéneo (coloración más clara que la presentada en estado húmedo), cesen las reducciones de volumen-peso y al triturar terrones su interior sea duro, monocromo y polvoriento, se procede a almacenarlas nuevamente de acuerdo a las indicaciones contenidas en el numeral 3.5.2.1.

El proceso de secado al aire toma varios días, pese a que se cuente con buenas condiciones climáticas; con tiempo seco y días soleados. Cada muestra se seca por separado, en lo posible en mesas individuales o al menos garantizando aislamiento estricto entre una muestra y otra, para evitar contaminación.

La muestra de control no requiere secado al aire, pues ya ha sido sometida a este procedimiento, en la investigación de donde proviene.

3.5.3.2 Obtención de la granulometría adecuada. Una vez las muestras se hayan secado al aire (de acuerdo al numeral 3.5.3.1), se procede a proporcionarles una granulometría adecuada de 2 mm., mediante las siguientes actividades:

- Disgregación de las muestras: Se maceran en un mortero manual, buscando la segregación de aglomerados y evitando el sobre molido o el pulverizado excesivo de los materiales, con la consecuente modificación de la C.I.C., al romper los cristales de las arcillas.
- Tamizados: Después del proceso de macerado, las muestras se ciernen en un tamiz número 10, (de 2 mm de apertura), se homogenizan y se almacenan de acuerdo a las especificaciones suministradas en la “metodología de muestreo”.

3.5.4 Análisis muestral. Tanto las muestras tomadas en campo, como la muestra de control deben someterse a los siguientes procedimientos, en igualdad de condiciones.

3.5.4.1 Determinación del color. Este procedimiento se efectúa mediante el patrón de comparación denominado *Standard soil Color Charts* o tablas *Munsell*; consiste en una serie de cartas con rectángulos de colores, con los cuales se compara la coloración de la muestra, tanto en húmedo, como en seco, obteniéndose tres parámetros: Hue, Value y Chroma.

La coloración en seco se obtiene comparando una pequeña porción de las muestras procesadas según el numeral 3.5.3.2, con cada uno de los rectángulos coloreados de cada carta Munsell, hasta encontrar la mayor similitud de colores. Una vez encontrado el color adecuado, se busca el correspondiente valor para Hue, Value y Chroma, en el índice correspondiente.

Para obtener la coloración en húmedo, se adiciona agua a una porción de muestra procesada según el numeral 3.5.3.2 (sin llegar a exceder el volumen de saturación), se homogeniza, se extiende en una superficie, se retira el lustre de la superficie adhiriéndole un papel secante y se compara la coloración con las tablas patrón, siguiendo el procedimiento descrito para determinación de coloración en seco.

3.5.4.2 Evaluación de la humedad a 105 °C. El procedimiento consiste en el secado de las muestras de cada uno de los depósitos y del control, en un horno a 105° C, durante 24 horas; transcurrido este periodo de tiempo, se retiran las muestras, se enfrían en desecador, se determina su variación de peso y se reporta el resultado en porcentaje respecto al peso original de cada sub muestra. El procedimiento de laboratorio a seguir, se describe en el Anexo C.

El método de secado puede ser destructivo para ciertos tipos de muestra de suelo, de manera que la muestra empleada para cuantificación de la humedad, no debe ser empleada en otros análisis.

3.5.4.3 Estimación del pH. Consiste en la lectura del pH de una solución arcilla-agua, mediante un pH-metro previamente calibrado, introduciendo el electrodo en la parte parcialmente sedimentada de la suspensión. El procedimiento de laboratorio a seguir, se describe en el Anexo D.

3.5.4.4 Fijación de la variable pH. Para fijar esta variable o dicho con otras palabras, “hacerla una constante”, se analiza la dispersión de los valores de pH (obtenidos en el numeral anterior), dentro del rango (0,14).

Para que el análisis sea más sencillo, se normalizan los valores de pH de acuerdo a la siguiente ecuación: $V_i = ai/\max ai$, donde “ ai ” es el valor a normalizar, “ $\max ai$ ” es límite superior del intervalo (pH = 14) y “ V_i ” es el valor normalizado. Se normaliza con respecto al rango (no con respecto al máximo valor de pH), para obtener una normalización poblacional (no muestral).

Los valores normalizados se comparan mutuamente, por parejas, de acuerdo a los siguientes criterios:

- $|Vi'' - Vi'| > 0.1$ (10%)
De ser este el caso, es necesario corregir el pH de aquellas muestras que se aparten marcadamente de la tendencia general y repetir la verificación una vez este ajustado el pH.
- $|Vi'' - Vi'| \leq 0.1$ (10%)
Si ninguna de las comparaciones tiene este comportamiento, no es necesario hacer ajustes de pH o estandarizar un pH para todas las muestras, gracias a la similitud natural existente entre ellas; esta variable puede asumirse constante, pues la diferencia entre unos valores y otros, no supera el 10%.

*Donde Vi'' y Vi' son los pH normalizados a comparar.

Los datos requeridos para fijar la variable pH se consignan en la siguiente tabla:

Tabla 3. Formato para registrar los valores relativos a la fijación de la variable pH.

Muestra	Promedio de pH ¹	pH normalizado ²	Comparación ³
Muestra A	\bar{aA}	VA	VA vs. VB
			VA vs. VC
			VA vs. VControl
Muestra B	\bar{aB}	VB	VB vs VC
			VB vs VControl
Muestra C	\bar{aC}	VC	VC vs VControl
Control	$\bar{aControl}$	VControl	-----

¹ Valores obtenidos al promediar los pH consignados en la tabla 7.

² Normalización de los valores de pH de acuerdo a la siguiente ecuación: $V_i = ai/\max ai$. Donde “ ai ” es el valor a normalizar, “ $\max ai$ ” es límite superior del intervalo (pH = 14) y “ V_i ” es el valor normalizado.

³ Cálculo de la diferencia entre parejas, expresada como: $|Vi''-Vi'|$

3.5.4.5 Metodología adecuada de cuantificación de C.I.C. De acuerdo a la jerarquización analítica o AHP, el método seleccionado como el más conveniente en el contexto de esta investigación, es el *método de acetato de amonio a pH 7.0, pH 4.0 o pH 9.0* (Para un mayor detalle del proceso de selección, ver Anexo F).

De acuerdo a la NTC 5167 (INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, 2004), el método seleccionado, “se basa en el reemplazo de las posiciones de intercambio por iones amonio y su posterior desplazamiento con una solución de cloruro de sodio, produciendo cloruro de amonio, el cual en presencia de formaldehído forma estequiométricamente un complejo nitrogenado y ácido clorhídrico el cual es evaluado con hidróxido de sodio.”

De los tres posibles pH de aplicación del método, se selecciona 7.0, coincidente con el pH empleado en las normas NTC 5167 y NTC 5349 (INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, 2004; -----, 2008), las cuales sirven de base a la guía de laboratorio (Anexo H).

La C.I.C. se estima como:

Ecuación 1.

$$C.I.C. \left(\frac{meq}{100g} \right) = \left[\frac{(V_{NaOH\ muestra} - V_{NaOH\ blanco}) * N_{NaOH}}{W_m * \left(\frac{100 - \%humedad}{100} \right)} \right] * \left(\frac{100g}{100g} \right)$$

Donde:

$V_{NaOH\ muestra}$: Volumen en mililitros de NaOH empleado en la valoración de la muestra.
$V_{NaOH\ blanco}$: Volumen en mililitros de NaOH empleado en la valoración del blanco.
N_{NaOH}	: Normalidad de la solución de NaOH.
W_m	: Peso en gramos de la muestra seca.
%humedad	: Contenido de humedad de la muestra (véase el numeral 3.5.4.2).

3.5.4.6 Elaboración de la curva de calibración para la estimación de la concentración de CrO_7^{-2} y Cr^{+3} en solución acuosa. Las principales fuente de residuos de CrO_7^{-2} y Cr^{+3} en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca (de acuerdo al Marco Referencial), son los ensayos de DQO, de donde se obtienen soluciones con proporciones diferentes de dicromato e ion crómico.

Para establecer la proporción de cada ion en los residuos y la eficiencia de remoción de Cr^{+3} en un eventual tratamiento con las arcillas estudiadas, se

prepara una curva de calibración de acuerdo al *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998), cuya adaptación a las condiciones de esta investigación, se puede apreciar en el Anexo I.

La curva (o curvas) así obtenidas correlacionan la absorbancia de una solución, con su presunta concentración en determinada especie. Es posible relacionar la absorbancia con la concentración de especies de cromo, debido a que cada una de ellas, presenta coloraciones características en solución acuosa, que van desde el amarillo claro, hasta el cian oscuro, pasando por verde limón.

El procedimiento consiste en la preparación de varios estándares (soluciones patrón), de ftalato ácido de potasio, con concentraciones que cubran el rango de interés. A dichas soluciones se las somete a oxidación con dicromato de potasio siguiendo el procedimiento para estimación de DQO (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998); a la solución resultante se le mide la absorbancia. Una vez obtenidas las absorbancias que corresponden a cada concentración, se grafican dichos valores y se establece la curva de tendencia. Las curvas usualmente se ven lineales, no obstante pueden obtenerse algunas curvas no lineales, debido al equipo empleado y a la precisión de las mediciones (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998). Probablemente se requiera múltiples curvas de tendencia, descomponiendo la grafica en igual cantidad de tramos.

Los estándares son soluciones de ftalato ácido de potasio, a diferente concentración, buscando que cubran todo el rango de DQO que puede determinar el método colorimétrico de reflujo cerrado (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998). El rango está determinado por la cantidad máxima de materia orgánica, que idealmente puede oxidar 1,5 mL de solución digestora (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998).

La curva de calibración es un método indirecto de estimación de concentración, sujeto a errores procedimentales y específico para las condiciones bajo las cuales se elaboró. Para que la curva pueda emplearse, es necesario que las condiciones de lectura de la solución problema, sean similares a las condiciones de elaboración de la curva.

El cálculo de la concentración puede hacerse manualmente, localizando el punto de intersección entre la absorbancia y la curva, o puede emplearse la ecuación de la curva de tendencia.

3.5.4.7 Estimación de la remoción de Cr III a diferentes valores de pH. Este procedimiento permite establecer cual arcilla posee la mayor eficiencia de remoción y a que pH se presenta. El procedimiento consiste en dos etapas; la

determinación de la variación en el pH con respecto a la adición de NaOH y la determinación de la remoción de Cr III, mediante muestras de arcilla, a determinados valores de pH. Se espera que el Cr III, al ser un ion polivalente, tenga gran afinidad con las cargas negativas de las arcillas y que además la elevada concentración de Cr III, en el residuo modificado de DQO, elimine la influencia de la serie liotrópica, en caso de ser desfavorable (ver numeral 2.6.5).

Se requiere preparar una solución que emule las características de un residuo de DQO completamente reducido, es decir, que tenga una concentración máxima teórica de $722,2644 \text{ mg de Cr/L}$ (2.10.5, Marco Referencial), un pH cercano a cero y una concentración similar de las especies de plata y mercurio presentes en un residuo típico de DQO por colorimetría a reflujo cerrado (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998). El procedimiento para la fabricación del residuo sintético de Cr III esta descrito en el Anexo J.

Una vez se tenga el residuo sintético, se establece la variación en el pH con la adición controlada de NaOH, (siguiendo el procedimiento del Anexo J), con el propósito de determinar la dosis real de NaOH, necesaria para obtener ciertos valores de pH y las características de la solución a esos valores, pues de acuerdo a la Figura 4, dependiendo del pH, es posible encontrar cierto tipo de especies de cromo. Con la información recaudada, se prepara:

- 20 ml de solución de Cr III con un pH de 7.
- 20 ml de solución de Cr III con un pH próximo a 4.
- 20 mililitros de solución al pH natural de la muestra.

Con las soluciones anteriores se evalúa la capacidad de remoción de Cr III de cada una de las arcillas, a cada uno de los pH seleccionados. El procedimiento consta de los siguientes pasos o etapas:

- Determinación de la absorbancia y por consiguiente la concentración inicial de Cr III de cada una de las soluciones (solución a pH natural de la muestra, solución a pH de 4 y solución a pH de 7).
- Adición de cantidades conocidas de arcilla a pequeños volúmenes de solución (por el orden de 8 ml).
- La agitación de las soluciones, para garantizar el mayor contacto posible con la arcilla adicionada y la posterior puesta en reposo por un periodo de dos horas.

- Decantación del sobrenadante, lectura de la absorbancia final y cálculo de la concentración final de Cr III.
- Cálculo de la capacidad de remoción de Cr III por gramo de arcilla al pH de la solución.

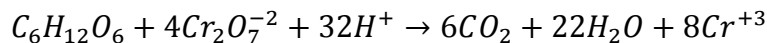
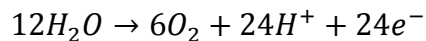
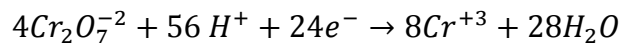
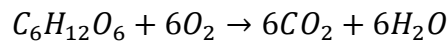
El procedimiento pormenorizado se puede observar en el Anexo K.

3.6 ESTUDIO PILOTO

En este apartado se busca darle aplicabilidad a los resultados investigativos, en caso de que resulten viables.

En síntesis el estudio piloto consiste en la elaboración de un procedimiento donde prevalezcan las condiciones reales en lo referente a residuos producidos y a sus condiciones, dejando un poco de lado los ambientes controlados y las recreaciones experimentales. En este caso se aborda el tratamiento de los residuos no desde el rigor científico, sino desde el ámbito técnico y práctico. Procedimiento:

- Determinar la absorbancia de una muestra de residuos líquidos de DQO, y establecer la concentración de dicromato de acuerdo al numeral 3.5.4.6.
- Calcular la cantidad de materia orgánica necesaria para que la totalidad de dicromato se reduzca a Cr III, teniendo en cuenta que se emplea solución de dextrosa (glucosa) comercial, al 50% p/v. Las siguientes ecuaciones describen el proceso oxidativo de la glucosa y el proceso reductivo del dicromato:



De manera que, para reducir 4 moléculas de ión dicromato, es necesaria una molécula de glucosa, en medio fuertemente ácido. La glucosa comercial al 50%, contiene aproximadamente 50 g de glucosa (dextrosa), por cada 100 ml de solución. De manera que por cada gramo de ion dicromato se adicionará 0,42 ml de solución de dextrosa.

- Con base en la cantidad teórica de glucosa, establecer la cantidad máxima necesaria, y el tiempo óptimo de reacción. Reducir la mayor cantidad posible de dicromato a Cr III.
- Con la arcilla que se obtenga la mayor eficiencia de remoción (numeral 3.5.4.7), establecer la dosis óptima y el tiempo de contacto óptimo.
- Tratar la totalidad del residuo.

4. RESULTADOS

4.1 SELECCIÓN DE LUGARES DE MUESTREO

4.1.1 Objetivo. Selección de lugar o lugares idóneos de muestreo, dentro de la población de estudio.

4.1.2 Criterios. Son las características que se tienen en cuenta para la selección de los lugares adecuados de muestreo.

- Accesibilidad. Este criterio se relaciona con la facilidad de acceso al lugar de toma de muestras, mediante el análisis de la complejidad vial y los medios de transporte disponibles para acceder a los yacimientos. Se tiene en cuenta cuan remotos son unos depósitos, con respecto a otros; el tipo de medios de transporte, su frecuencia y su tarifa. El estudio de la accesibilidad se realiza con base en la información consignada en la tabla 1 (del marco referencial).
- Composición. Este criterio evalúa la composición predominante de los yacimientos de arcilla, en busca de minerales, que según el compendio bibliográfico, posean alta capacidad de intercambio catiónico; para ello se compara la Tabla 1, con la Tabla 2.
- pH reportado en estudios previos. Este criterio se basa en el planteamiento de que las cargas variables responsables en parte de la C.I.C. de ciertos minerales arcillosos, varían con el pH, desarrollando cargas positivas a pH bajo y cargas negativas a pH alto (ADAMS, 1995). La jerarquización en este contexto, consiste en señalar como yacimientos idóneos aquellos que posean reportes de pH neutros a altos; y clasificando de “evitables”, aquellos que se caractericen por presentar pH bajo. La información necesaria para efectuar este análisis se encuentra consignada en la Tabla 1.

4.1.3 Alternativas. El proceso de selección involucra las siguientes alternativas (obtenidas de la Tabla 1):

- A. Cantera de la ladrillera Girón.
- B. Inversión Campamento.
- C. Los Faroles.
- D. Mina de "Ladrillera Los Andes Ltda."
- E. Depósito de Charco Alto.
- F. Depósito Vereda La Rejoya.

- G. Depósito de arcillas Villa María Lucía.
- H. Cantera de la ladrillera “Ladrilleras Unidas”

4.1.4 Yacimientos seleccionados. Mediante jerarquización analítica o método AHP (Analytic Hierarchy Process) se han seleccionado los siguientes lugares para obtención de muestras (el proceso de selección se puede apreciar detalladamente en el Anexo A):

- Los Faroles.
- Depósito Vereda La Rejoja.
- Inversión Campamento.

El yacimiento “Cantera de la ladrillera Girón”, es la opción alterna a considerar, en caso de que no se pueda tomar muestras en alguno de los tres yacimientos que obtuvieron los mayores puntajes.

Los depósitos Vereda La Rejoja, Inversión Campamento y Los Faroles, están constituidos por arcillas provenientes de la metamorfización de rocas estratificadas cuaternarias de la formación Popayán (grupo Qpcf, ver numeral 2.2.2), originados a partir de flujos de cenizas y cenizas de caída. El depósito de la “Cantera de la Ladrillera Girón”, presenta composición mixta, siendo predominantes los flujos de cenizas grises y bloques (grupo Ngpts, ver numeral 2.2.2).

4.2 MUESTREO, ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS Y GEOREFERENCIACIÓN DE LUGARES DE MUESTREO

A cada emplazamiento se le realizaron entre una y dos visitas, con las siguientes características:

- Primera visita. Descripción previa.
- Segunda visita. Toma de muestras y georeferenciación.

Las recomendaciones generales formuladas para la segunda visita son las siguientes:

- Conseguir dos cintas graduadas que se empleen como escala de referencia en las fotografías, una de 1 m de longitud y la otra de 20 cm.

- Contar con agua, para humedecer algunas muestras y así poder identificar las variaciones de color que existan entre unos estratos y otros, pues al estar secos, tienden a tomar tonalidades similares, lo que dificulta su identificación.

4.2.1 Inversiones Campamento.

4.2.1.1 Primera visita. La zona de muestreo se localiza aproximadamente a un kilómetro del barrio pueblillo, por la vía que conduce a la bocatoma del acueducto municipal de Popayán, sobre el río Molino. El depósito dista unos trescientos metros del puente que separa las veredas de “Bosques del Molino” y “El Hogar”. El depósito constituye una colina cubierta por matorrales bajos, posee una vía de acceso hasta una cantera que provee material para fabricación de ladrillos en dos “galpones” que se localizan en las inmediaciones.

En la cantera se pueden apreciar tres estratos; dos de ellos bien definidos y un tercero compuesto por dos tipos diferentes de material (ver figura 5). El estrato superficial, con abundancia de materia orgánica, posee un espesor aproximado de 30 centímetros. El siguiente estrato de color pardo rojizo, de aproximadamente metro y medio de espesor, corresponde a un terreno de transición, fuertemente meteorizado, sometido a infiltración, no es un buen estrato para tomar muestras, pues la infiltración ha cambiado sus propiedades fisicoquímicas y ha lavado los iones naturales. El estrato más profundo, de espesor desconocido, corresponde a secciones homogéneas de dos tipos de materiales, en algunos segmentos es posible encontrar un material grisáceo de buena plasticidad y de granulometría fina, en otras secciones se puede encontrar un estrato gris rojizo, de granulometría un poco más gruesa y de menor plasticidad, probablemente son dos estados de metamorfización del mismo material.

Es aconsejable tomar una muestra compuesta del estrato profundo, descartando el estrato superficial y el de transición. Las observaciones de tonalidad y de color fueron hechas sobre material húmedo, (probablemente en material seco, las variaciones de color sean más sutiles).

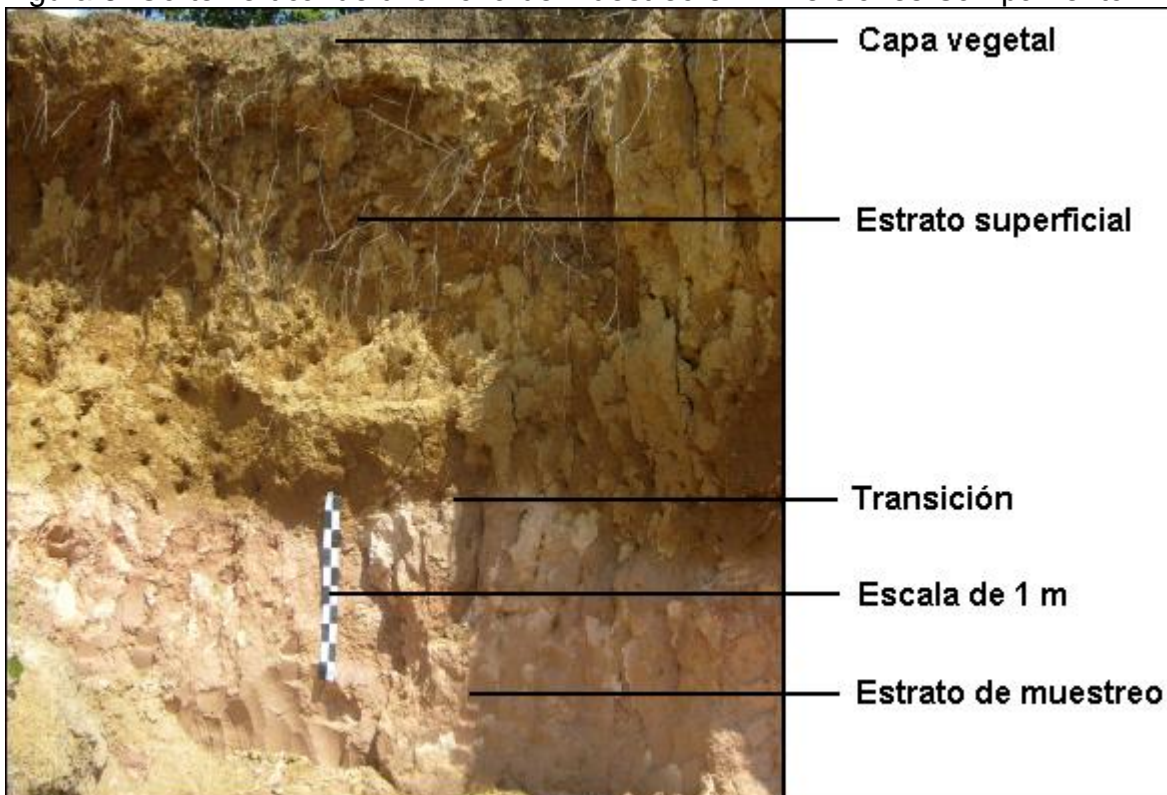
4.2.1.2 Segunda visita. Se toman 6 muestras, para formar una muestra compuesta, alrededor de 10 kilogramos. El tiempo está predominantemente seco, día soleado; no obstante, las muestras preservan cierta humedad producto de torrenciales lluvias acaecidas algunos días antes.

Se aprecian dos estratos, además de la capa vegetal:

- Estrato superficial. Se dispone bajo la capa vegetal. Es de color naranja-marrón, con un estado de meteorización avanzado, producto de la contante infiltración de las aguas lluvias, que han drenado parte de sus componentes.
- Estrato profundo. Se extiende bajo el estrato superficial. Es de color rosado pálido, de textura limosa y con abundancia de micas. Presenta variación de la granulometría, conforme gana profundidad; siendo de carácter limo-arcilloso en la superficie y tornándose limo-arenoso a mayor profundidad. Las muestras se recolectan en la sección superficial de este estrato.

La transición entre estratos, está bien definido y tiene un espesor de unos pocos centímetros. En la figura 6 se pueden apreciar cada uno de los estratos descritos.

Figura 6. Corte vertical de una zona de muestreo en “Inversiones Campamento”.



Las profundidades a las cuales se tomaron las muestras individuales, para formar la muestra compuesta mediante el método del cuarteo, son las siguientes:

- Una muestra a 4 metros de profundidad.
- Dos muestras a 5 metros de profundidad.
- Tres muestras a 6 metros de profundidad.

Figura 7. Mineral arcilloso antes y después de ser extraído.



4.2.2 Los Faroles. Primera visita. Este yacimiento se localiza en el límite sur del casco urbano de Popayán, por la salida a Pasto. En la zona hay presencia de “galpones” de fabricación de ladrillos, no obstante, las canteras de extracción de materiales que surtían dichos “galpones” se encuentran agotadas.

Según información de las personas que fabrican ladrillos en esta zona, la arcilla rosada, que en otrora se extraía *in situ*, se está obteniendo de la cantera de “Rio Hondo”; yacimiento localizado a unos cinco kilómetros de este lugar, en la zona conocida como Rio Hondo-Mi Bohío, por la vía que conduce a Pasto.

El emplazamiento “Los Faroles” se descarta como fuente de muestras, a causa del agotamiento de sus recursos y la consecuente imposibilidad de tomar muestras útiles. De acuerdo a los puntajes asignados a cada uno de los lugares probables de muestreo, el siguiente en la lista corresponde a la “Cantera de la Ladrillera Girón”.

4.2.3 Depósito vereda La Rejoja.

4.2.3.1 Primera visita. La forma de acceder al yacimiento ha variado con respecto a la referenciada en la bibliografía. Se llega mediante bus urbano, el cual recorre un tramo de la “variante” norte y se desvía por la ruta al cementerio “Jardines de Paz”. A partir de la intersección con la “variante” es necesario recorrer unos tres kilómetros hasta la finca “Agroindustrial” de la Universidad del Cauca, se recorren

trescientos metros más y se toma un desvío a margen derecho de la vía, esta senda corresponde a la antigua vía ferroviaria.

Es necesario cubrir alrededor de dos kilómetros sobre la vía ferroviaria para encontrar varios taludes en los cuales son apreciables cuatro estratos (ver figura 7):

- Capa vegetal. Con un espesor aproximado de cuarenta centímetros.
- Zona de infiltración. Con un espesor aproximado de tres metros, compuesto por materiales de color habano, de baja cohesión y textura limosa, correspondiente a material meteorizado sometido a infiltración, cuyos minerales originales han sido lixiviados.
- Zona de transición. Cuenta con un espesor aproximado de setenta centímetros y una coloración ocre, generada por la acumulación de óxidos de hierro drenados del estrato superior.
- Estrato de muestreo. Su espesor es desconocido, (probablemente más de cinco metros) Predominan las texturas arcillosa y arcillo-limosa. Está compuesto por una matriz rosada clara con intrusiones violáceas, grises y blancas, cuya composición tiende a ganar homogeneidad conforme se reduce su profundidad (a cinco metros de profundidad, las intrusiones tienden a ser escasas o difíciles de diferenciar; a nueve metros de profundidad, presenta intrusiones claramente diferenciables, algunas de proporciones considerables, alcanzando varios metros de diámetro).

La observación de la coloración de los taludes se efectuó en húmedo; de hacerlo “en seco”, probablemente los contrastes de coloración, no sean tan evidentes.

Para el estrato profundo, se recomienda tomar muestras compuestas, una para la matriz rosada y otra para las intrusiones violetas.

4.2.3.2 Segunda visita. Se toman seis muestras individuales, para componer una muestra total. Se excavan seis nichos en el talud (ver Figura 8), con una profundidad de entre treinta y cuarenta centímetros. Los nichos se localizan principalmente en la zona media del talud, aprovechando la relativa homogeneidad composicional y evitando tomar muestras de la base del talud debido a la excesiva variación horizontal. Se observan materiales de coloraciones entre naranja y rojizo oscuro, con pequeñas incrustaciones blancas, grises, amarillas y violeta-grisáceas.

Para escavar los nichos, se retira la capa expuesta a la intemperie y se elimina el material intemperizado, exponiendo el material fresco; se colectan aproximadamente diez kilogramos por cada nicho, se mezclan las seis muestras, se homogenizan y se reduce la cantidad mediante cuarteo, hasta obtener aproximadamente diez kilogramos de muestra compuesta.

Figura 8. Zona de muestreo “Depósito vereda La Rejoja”.



Las profundidades a las cuales se tomaron las muestras individuales, para formar la muestra compuesta, son las siguientes:

- Dos muestras entre 4 y 5 metros de profundidad.
- Dos muestras a 6 metros de profundidad.
- Dos muestras entre 8 y 9 metros de profundidad.

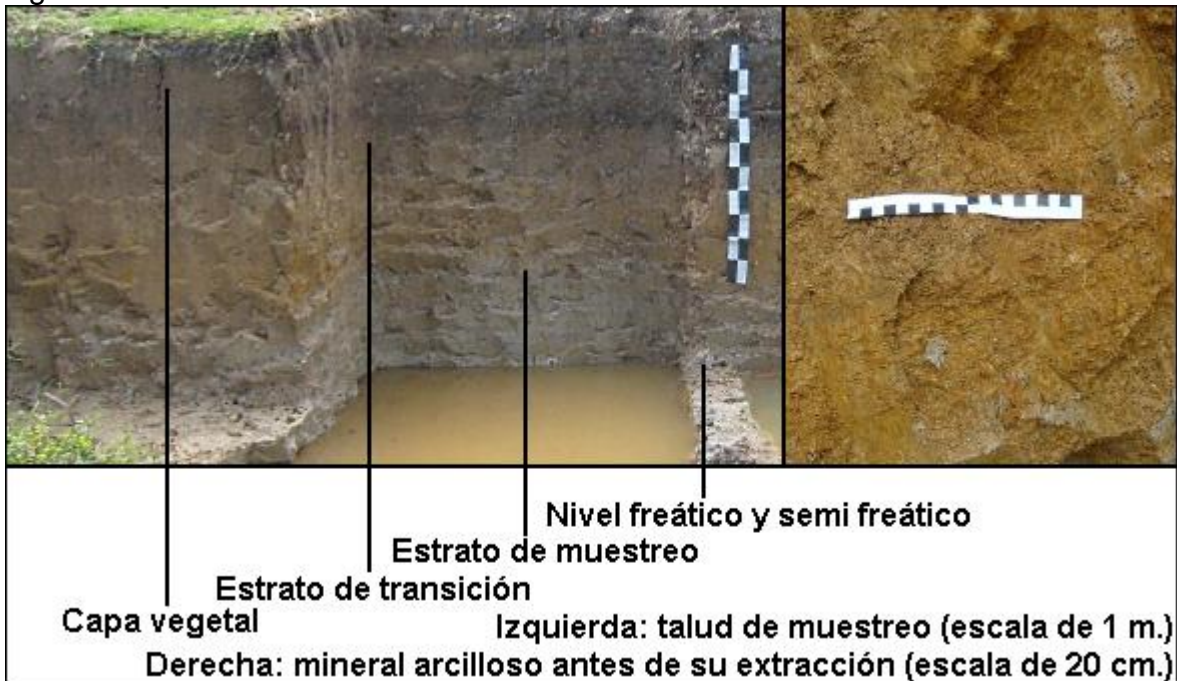
Por debajo de nueve metros de profundidad, la zona no es apta para tomar muestras, debido a la escasa metamorfización relativa de los materiales.

4.2.4 Cantera de la ladrillera Girón.

4.2.4.1 Primera visita. Para acceder al yacimiento, se parte desde la parroquia de Pueblillo, en dirección sur, perpendicular a la fachada de la iglesia. Es necesario recorrer unos trescientos o cuatrocientos metros, abandonando el sector poblado, cruzando un pequeño arrollo y llegando hasta dos “galpones” apostados a ambos lados de la vía. El “galpón” de la margen izquierda es la “Ladrillera Girón” y tras de este, a unos cuarenta metros se localiza el yacimiento de arcilla.

La cantera se halla en avanzado estado de explotación; el nivel freático es muy elevado y en algunas zonas la composición es muy variada. El yacimiento presenta la siguiente distribución de estratos (ver Figura 9):

Figura 9. Cantera de la ladrillera Girón.



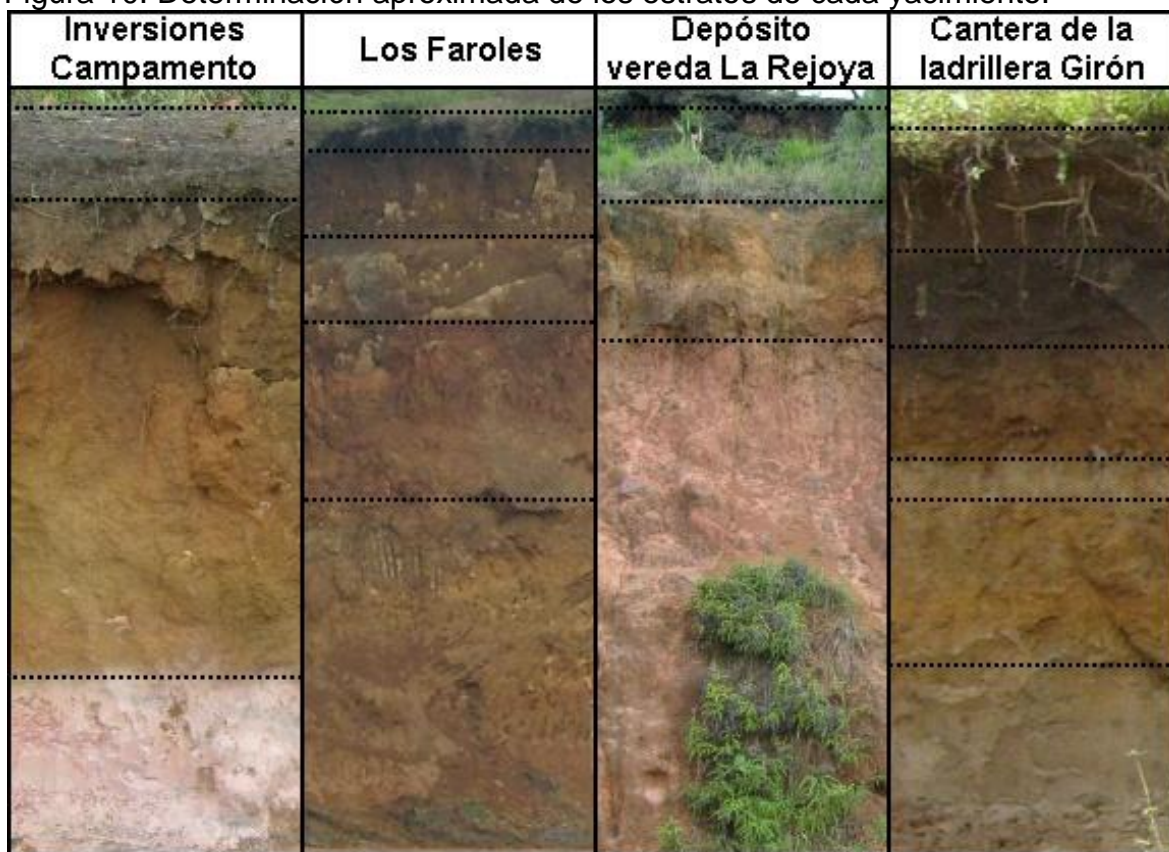
- Capa vegetal. Presenta un espesor de unos cincuenta centímetros, alterna subcapas negras y subcapas gris oscuro.
- Estrato de transición. Posee un espesor aproximado de veinte centímetros y coloraciones que van desde el gris hasta el terracota.
- Estrato de muestreo. Tiene un espesor aproximado dos metros, treinta centímetros. Alterna capas naranja claro, de textura arcillosa y de alta

plasticidad; con capas gris claro, de textura arenosa, poca plasticidad y presencia de minúsculos granos de pómez (máximo de 0,5 cm. de diámetro).

- Niveles freático y semifreático. Su límite superior se localiza entre 3,5 metros y 4 metros de profundidad; posee coloración gris plomo, textura arcillosa y tacto graso.

4.2.4.2 Segunda visita. Para obtener la muestra compuesta, se toman múltiples muestras individuales en la franja presente entre 1 m y 3 m de profundidad, evitando las aglomeraciones de pómez. Para tomar muestras no intemperizadas, no es necesario excavar muy profundo en las paredes del talud, pues la actividad minera constante en esta cantera garantiza la presencia de materiales frescos muy cerca de la superficie.

Figura 10. Determinación aproximada de los estratos de cada yacimiento.



* Las líneas punteadas indican los límites tentativos entre estratos.

** La escala de las fotografías no es la misma en los tres casos; en Inversiones campamento se fotografió la formación a 4 metros de distancia aproximadamente, en Los Faroles la fotografía se hizo a 50 metros aproximadamente y en la vereda La Rejoja la distancia de fotografiado es de aproximadamente 15 metros.

En la anterior figura, se puede apreciar una comparación de los estratos presentes en los cuatro yacimientos visitados.

OBSERVACIÓN:

Con fines prácticos, de aquí en adelante, se emplearán los siguientes nombres abreviados para referirse a cada yacimiento:

- Campamento. Hace referencia al yacimiento de “Inversiones Campamento”.
 - Rejoja. Sustituye el nombre “Depósito vereda La Rejoja”.
 - Girón. Hace alusión a la “Cantera de la ladrillera Girón”.
-

4.2.5 Georeferenciación. Los lugares de muestreo se georeferenciaron, mediante un GPS “ETREX GARMIN”, empleando el *datum* WGS84. Los resultados de dicho procedimiento se consignan en la siguiente tabla.

Tabla 4. Coordenadas de los lugares de muestreo.

Lugares de muestreo	Coordenadas*		Precisión (metros)	Altura de referencia (msnm)
	N	W		
Campamento	02°26'44,1"	76°34'31,2"	8	1873
Rejoja	02°32'00,0"	76°35'41,7"	22	1738
Girón	02°26'42,0"	76°35'04,9"	11	1775

*Coordenadas tomadas con la referencia WGS 84.

4.2.6 Obtención de la muestra “control”. La muestra control (aproximadamente dos kilogramos), es suministrada por el estudiante de ingeniería física, Hevert Dorado, quien la caracterizó, (como parte de su trabajo de grado), mediante espectrometría infrarroja y difracción de rayos-x (DORADO, 2011). Las gráficas correspondientes pueden apreciarse en el Anexo B. Se seleccionó esta muestra como control, gracias a la caracterización molecular que la respalda, la independencia de la investigación de señor Dorado, con respecto a esta investigación y por qué se tiene acceso a una porción de la misma muestra que fue caracterizada.

4.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

4.3.1 Secado al aire. Este procedimiento se llevó a cabo mediante las directrices contenidas en la metodología (3.5.3.1). Las muestras perdieron volumen a causa de la deshidratación y su coloración se aclaró y perdió brillo. Sólo las muestras colectadas en campo fueron sometidas a secado al aire, la muestra control en el momento de ser adquirida ya había sido sometida a tal procedimiento.

4.3.2 Obtención de la granulometría adecuada. Para la disgregación y tamizado de las muestras se contó con la colaboración de personal del Departamento de Geotecnia de la Universidad del Cauca, quienes facilitaron un espacio en uno de sus laboratorios y pusieron a disposición de esta investigación herramientas de tamizado y macerado, además de la orientación de los técnicos de laboratorio. En la figura 11 pueden apreciarse los materiales empleados para obtener la granulometría deseada.

Figura 11. Macerado y tamizado de una muestra.



De izquierda a derecha y de arriba abajo: mortero con muestra macerada, tamiz número 10, muestra macerada y cernida, muestra sin procesar.

En el laboratorio de geotecnia se llevaron a cabo dos actividades:

- Disgregación de las muestras. Después de secadas al aire, las muestras presentaban compactación y formación de agregados con diámetros muy superiores a 2 mm. Los agregados fueron macerados manualmente mediante un mortero, buscando la segregación de aglomerados y evitando el sobre molido o el pulverizado de los materiales.
- Tamizado. Una vez maceradas las muestras, se procedió a cernirlas en un tamiz U. S. STANDARD STEVE SERIES de SOILDTEST, INC. Número 10, de 2 mm de apertura.

La totalidad de las muestras, incluyendo la de control, fueron sometidas a macerado y cernido; se procesaron independientemente, para evitar que se contaminen unas con otras.

4.4 ANÁLISIS MUESTRAL

4.4.1 Determinación del color. En esta estimación, se empleó un patrón de comparación denominado Standard Soil Color Charts, el cual consiste en una serie de cartas con rectángulos de colores, que sirven para comparar la coloración de la muestra, tanto en húmedo (ver figura 12), como en seco (ver figura 13), obteniéndose tres parámetros: Hue, Value y Chroma.

Figura 12. Comparación cromática en húmedo.



*Los cuatro cuadrados corresponden a muestras húmedas de los tres depósitos y del control.

En la siguiente tabla (tabla 5) se reportan los resultados obtenidos para los tres parámetros mencionados.

Tabla 5. Valores para la coloración de las muestras.

COLOR EN SECO				
MUESTRA	HUE	VALUE	CHROMA	COLOR
Rejoja	5 YR	7/	/4	Dull orange 7/4
Campamento	10 YR	8/	/2	Light gray 8/2
Girón	25 YR	8/	/3	Pale yellow 8/3
Control	10YR	8/	/2	light gray 8/2
COLOR EN HUMEDO				
MUESTRA	HUE	VALUE	CHROMA	COLOR
Rejoja	7,5 YR	4/	/6	Brown 4/6
Campamento	7,5 YR	8/	/3	Light yellow orange 8/3
Girón	10 YR	5/	/4	dull yellowish Brown 5/4
Control	10YR	6/	/4	dull yellow orange

*Las distintas coloraciones se determinan mediante comparación subjetiva, de manera que puede presentarse discrepancias entre el color determinado por un observador y el determinado por otro.

*En la última columna se consigna el nombre del color junto con la fracción Value/Chroma, esta denominación es aplicable a las tablas Munsell y no necesariamente guarda concordancia con otros sistemas de clasificación cromática, salvo en el contexto de la coloración de suelos.

Figura 13. Comparación cromática en seco.



*Los cuatro cuadrados corresponden a muestras secas de los tres depósitos y del control.

4.4.2 Evaluación de la humedad a 105 °C. Esta estimación se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento descrito en el numeral 3.5.4.2. Las características de la balanza en la cual se pesaron las muestras, son las siguientes:

- balanza analítica “Mettler Toledo AB204-5” con $e = 1 \text{ mg}$ y $d = 0.1 \text{ mg}$.

Los resultados obtenidos para la humedad de cada una de las muestras y la del control se registran en la Tabla 6 y en la Tabla 7.

Tabla 6. Resultados obtenidos en el proceso de secado a 105 °C

# ¹	Muestra	Peso recipiente vacío ² (Gramos)	Peso muestra pre- secado ³ (Gramos)	Peso muestra y recipiente post- secado ⁴ (Gramos)	Peso muestra post- secado ⁵ (Gramos)	Porcentaje de humedad ⁶ (Porcentaje)
1	Rejola	8,8555	20,0129	25,1337	16,2782	18,6615
2	Rejola	8,7163	20,0230	25,0131	16,2968	18,6096
3	Campamento	8,8096	20,0667	27,4974	18,6878	6,8716
4	Campamento	8,7448	20,0459	27,4299	18,6851	6,7884
5	Girón	8,8090	20,0083	26,7335	17,9245	10,4147
6	Girón	8,7772	20,0059	26,7062	17,9290	10,3814
7	Control	8,8513	20,0478	27,0744	18,2231	9,1017
8	Control	8,7148	20,0087	26,9041	18,1893	9,0930

¹ Número de recipiente.

² Peso del recipiente de aluminio vacío y seco.

³ Peso de la muestra seca al aire, antes de someterla a secado en estufa.

⁴ Peso del conjunto muestra-recipiente después de salir de secado a 105 °C y haberse enfriado en un desecador hasta temperatura ambiente.

⁵ Valor resultante de sustraerle al peso muestra-recipiente post-secado (quinta columna), el peso del recipiente vacío (tercera columna).

⁶ El porcentaje de humedad es la diferencia de peso entre la muestra pre-secado y la muestra post-secado, expresado como porcentaje. Por cada yacimiento se obtuvieron dos porcentajes.

Tabla 7. Porcentaje de humedad promedio.

Muestra	Porcentaje de humedad promedio %*
Rejola	18,6355
Campamento	6,8300
Girón	10,3980
Control	9,0973

*Estos porcentajes son los que se emplean para corregir el peso de las muestras, cuando se requiera hacer ajustes por humedad.

4.4.3 Estimación del pH. (El procedimiento se efectuó de acuerdo al numeral 3.5.4.3). Una vez calibrado el pH-metro, se pueden obtener lecturas casi instantáneas de soluciones buffer empleadas para el calibrado, agua corriente y agua destilada, pero, al tratar de hacer lecturas de las suspensiones arcillosas, el electrodo tarda un tiempo considerable en adaptarse a este entorno; debido a la dinámica de partículas precipitando, tarda unos cuantos minutos en arrojar valores repetibles y estables. Se tomaron varias lecturas cada dos minutos, descartando aquellas obtenidas en los primeros diez minutos.

Las características de los equipos empleados son las siguientes:

- pH-metro Metrohm 827 pHlam, con electrodo Ω Metrohm 6.0228.010, calibrado a 22 °C, con *slope* = 98.38%. El pH del agua de dilución es de 6.98.
- Balanza analítica “Mettler Toledo AB204-5” con $e = 1$ mg y $d = 0.1$ mg.

En la siguiente tabla se consignan los valores de pH obtenidos cada dos minutos para cada muestra, (salvo aquellos obtenidos en los primeros diez minutos de estabilización de lectura).

Tabla 8. Valores de pH, cada dos minutos.

Muestra	Peso muestra (Gramos)	Volumen aparente ¹ (ml.)	Volumen de agua ² (ml.)	pH 1:5 v/v. cada dos minutos					
Rejoya	10,0022	10	50	5,67	5,74	5,68	5,70	5,65	5,62
				5,60	5,61	5,55	5,70	5,56	5,61
Campamento	10,0040	10	50	6,03	5,99	5,95	6,00	5,96	5,90
				5,94	5,90	5,91	5,89	5,89	5,86
Girón	10,0378	10	50	5,70	5,81	5,69	5,66	5,68	5,66
				5,64	5,62	5,65	5,64	5,61	5,62
Control	10,0098	11	55	6,38	6,21	6,12	6,12	6,02	6,04
				5,99	6,00	5,94	5,98	6,00	5,95

¹ Volumen relativo de las muestras, dependiente de la granulometría y de la compactación. La compactación similar en las muestras, se obtiene descargando suavemente la probeta sobre una superficie amortiguadora, lo suficiente como para que el cambio de volumen se torne imperceptible.

² Este volumen corresponde a cinco veces el volumen aparente de las muestras.

Tabla 9. pH promedio.

Muestra	Promedio de pH ¹
Rejoya	5,64
Campamento	5,94
Girón	5,67
Control	6,06

¹ Valores obtenidos al promediar los pH consignados en la tabla 8.

4.4.4 Fijación de la variable pH. Se normalizaron los promedios de pH (Tabla 9) con respecto al rango (0,14), de acuerdo a la ecuación : $V_i = a_i / \max a_i$, donde “ a_i ” es el valor a normalizar (pH promedio, Tabla 9), “ $\max a_i$ ” es límite superior del intervalo ($\max a_i = 14$, pues se normaliza con respecto al rango, no con respecto al máximo valor de pH obtenido) y “ V_i ” es el valor normalizado. Los resultados obtenidos están reportados en la siguiente tabla.

Tabla 10. Comparación de los pH normalizados.

Muestra	Promedio de pH ¹	pH normalizado ²	Comparación ³
Rejoja	5,64	0,40	0.02
			0.01
			0.03
Campamento	5,94	0,42	0.01
			0.01
Girón	5,67	0,41	0.02
Control	6,06	0,43	-----

¹ Valores obtenidos de la tabla 9.

² Normalización de los valores de pH de acuerdo a la siguiente ecuación: $V_i = ai/\max ai$. Donde "ai" es el valor a normalizar, "max ai" es límite superior del intervalo (pH = 14) y "Vi" es el valor normalizado.

³ Cálculo de la diferencia entre parejas, expresada como: $|Vi''-Vi'|$

Los valores contenidos en la última columna de la tabla anterior no superan el 0.1 (10%), establecido como punto de referencia en el numeral 3.5.4.4, de manera que:

No es necesario hacer ajustes de pH o estandarizar un pH para todas las muestras, gracias a la similitud natural existente entre ellas. La "variable pH", puede asumirse como una constante.

La variable independiente pH, tendrá prácticamente la misma influencia en las variables dependientes, en todas las muestras.

4.4.5 Cuantificación de C.I.C.

Los reactivos empleados fueron debidamente estandarizados, obteniéndose los resultados que se reportan en la tabla 11.

Tabla 11. Estandarización de reactivos.

Muestra a evaluar	Masa de patrón primario (g) ¹	Volumen de patrón secundario (ml) ²	Concentración de patrón secundario (N) ³	Volumen de NaOH (ml) ⁴	Concentración estandarizada de NaOH (N) ⁵
Rejoja	0,1261	23,4	0,1017	22,1	0,0920
Campamento	0,1261	23,4	0,1017	22,1	0,0920
Girón	0,1261	23,4	0,1017	22,7	0,0896
Control	0,1261	23,4	0,1017	22,7	0,0896

¹ Na₂CO₃ al 99.5% de pureza (Carbonato de sodio seco a 105 °C).

² Volumen de solución de H₂SO₄, de aproximadamente 0.1 N, empleada para neutralizar el patrón primario (segunda columna).

³ Concentración de la solución de H₂SO₄, estimada con base en el volumen empleado para neutralizar el patrón primario (tercera columna).

⁴ Volumen de solución de NaOH de aproximadamente 0,1 N, empleado en la neutralización de 20 ml de patrón secundario.

⁵ Concentración de la solución de NaOH, estimada con base en el volumen empleado en la neutralización de 20 ml de patrón secundario (quinta columna).

La C.I.C. obtenida para cada muestra se reporta en la tabla 12.

Tabla 12. Resultados obtenidos en la cuantificación de C.I.C.

Muestra	Porcentaje de humedad ¹ %	Peso muestra ² (gramos)	Volumen de titulante MUESTRA ³ (ml)	Volumen titulante BLANCO ⁴ (ml)	C.I.C. ⁵ cmol(+)Kg ⁻¹ (meq/100g)
Rejoya	18,6355	5,0037	6,4	1,5	11,0728
Campamento	6,8300	5,0025	3,9	1,5	4,7374
Girón	10,3980	5,0014	6,6	1,3	10,5968
Control	9,0973	5,0025	5,8	1,3	8,8666

¹ Estimado de acuerdo al numeral 3.5.4.2.

² 5 gramos aproximadamente.

³ Volumen de NaOH empleado en la valoración de la muestra.

⁴ Volumen de NaOH empleado en el blanco de reactivos.

⁵ Capacidad de intercambio catiónico calculado de acuerdo a la ecuación 1.

4.4.6 Elaboración de la curva de calibración para estimar la concentración de CrO₇⁻² y Cr⁺³ en solución acuosa.

El KHP (ftalato ácido de potasio) requerido para cada estándar se pesa en una balanza analítica "Mettler Toledo AB204-5" con $e = 1$ mg y $d = 0.1$ mg. La absorbancia se obtiene en un espectrofotómetro HACH DR/2010. Las muestras se digieren en un reactor HACH COD REACTOR.

Echavarria Isáza, *et al.* (1998) y Mañunga, *et al.* (2010), aseguran que para determinar la variación en la concentración de Cr VI y Cr III, en las diferentes etapas del proceso de remoción, se puede emplear absorbancia con longitudes de onda en los rangos de 400 nm ~ 420 nm. y 600 nm. ~ 620 nm. Al efectuar el barrido mediante aproximaciones sucesivas, para determinar las longitudes de onda apropiadas, de acuerdo a las particularidades de este estudio, se han obtenido los siguientes valores óptimos: 602 nm. y 440 nm.; el primer valor está dentro del rango sugerido, en tanto que el segundo es un poco superior a lo esperado; ésta diferencia no resulta significativa, pues las longitudes de onda

adecuadas dependen del equipo empleado, su grado de calibración y otras condiciones particulares de medición.

Las absorbancias de los estándares a cada una de las longitudes de onda determinadas (602 nm. y 440 nm.), se consignan en la tabla 13.

Tabla 13. Absorbancias de los estándares a 602 nm y 440 nm.

Volumen teórico de KHP (ml, 0,85 mg KHP/ml)	Volumen real de KHP (ml, 0,85 mg KHP/mL)	Cr ₂ O ₇ ⁻² (mg/ml)	Cr ⁺³ (mg/mL)	Absorbancia a 602 nm	Absorbancia a 602 nm	Absorbancia a 440 nm	Absorbancia a 440 nm
2,50	2,50	0,00	0,71	0,359	0,358	0,338	0,337
2,45	2,46	0,02	0,70	0,358	0,356	0,334	0,335
2,40	2,40	0,06	0,68	0,354	0,354	0,370	0,370
2,35	2,36	0,08	0,67	0,343	0,343	0,398	0,397
2,30	2,30	0,12	0,66	0,343	0,340	0,473	0,474
2,25	2,26	0,14	0,64	0,334	0,334	0,539	0,538
2,20	2,20	0,18	0,63	0,330	0,330	0,519	0,518
2,15	2,16	0,20	0,62	0,321	0,321	0,634	0,632
2,10	2,10	0,24	0,60	0,314	0,315	0,736	0,736
2,05	2,06	0,26	0,59	0,309	0,308	0,770	0,770
2,00	2,00	0,30	0,57	0,302	0,301	0,843	0,847
1,75	1,76	0,44	0,50	0,264	0,262	1,148	1,145
1,50	1,50	0,59	0,43	0,224	0,223	1,376	1,368
1,25	1,26	0,73	0,36	0,196	0,196	1,675	1,671
1,00	1,00	0,89	0,28	0,164	0,164	1,848	1,855
0,75	0,76	1,03	0,22	0,111	0,110	2,310	2,307
0,50	0,50	1,18	0,14	0,069	0,096	2,530	2,557
0,25	0,28	1,31	0,08	0,037	0,038	2,712	2,690
0,00	0,12	1,41	0,03	0,031	0,031	2,736	2,742
0,00	0,00	1,48	0,00	0,000	0,000	2,821	2,848

*Las concentraciones de Cr III y Cr VI, se calculan estequiométricamente, teniendo en cuenta que cada miligramo de KHP requiere 1,176 mg de O₂ para ser oxidado y que en procesos oxidativos, cada mol de Cr₂O₇⁻² equivale a 1,5 moles de O₂.

La absorbancia y su correspondiente concentración de Cr III y Cr IV se encuentran graficadas en las figuras 14 y 15. La curva de la Figura 14, se emplea para estimar la concentración de dicromato, siendo estable tanto para soluciones concentradas, como para soluciones diluidas. La curva de la Figura 15, sirve para estimar la concentración de Cr III.

Figura 14. Absorbancia para las especies de cromo III y VI, a 440 nm.

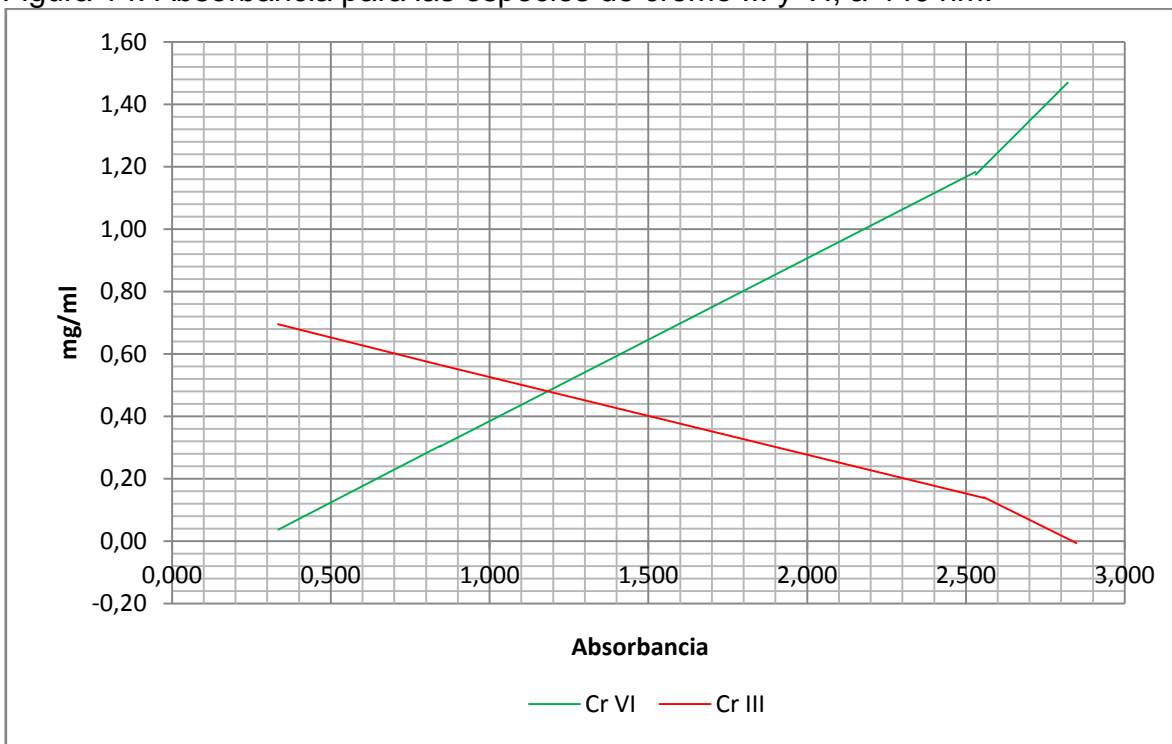
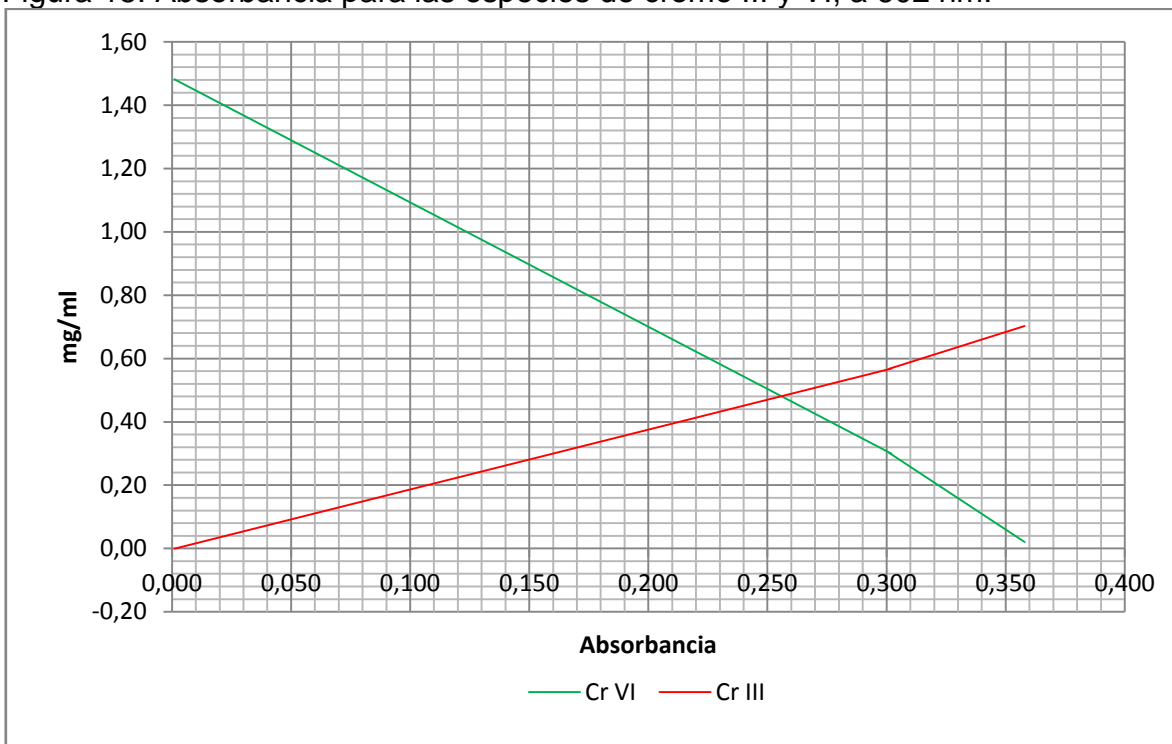
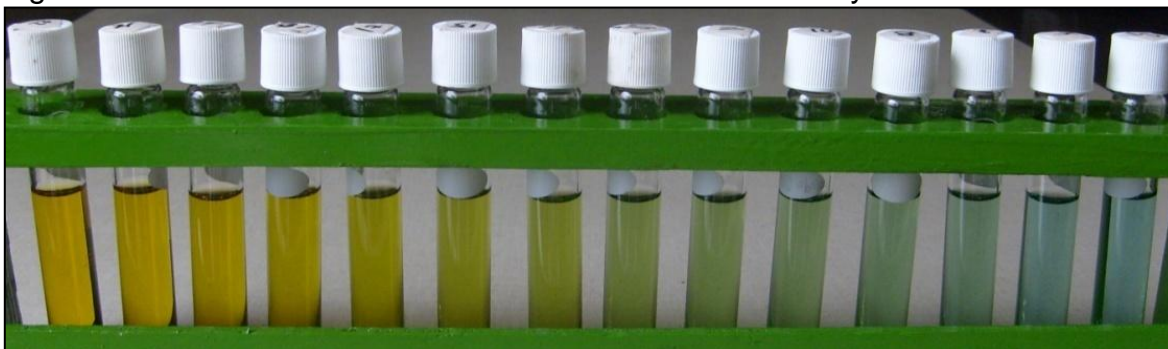


Figura 15. Absorbancia para las especies de cromo III y VI, a 602 nm.



En la Figura 16, puede apreciarse la apariencia de cada estándar, de acuerdo a la concentración de Cr VI y Cr III. Los tubos de la izquierda tienen mayor contenido de dicromato y los tubos de la derecha tienen mayor contenido de Cr^{+3} .

Figura 16. Estándares con diferente concentración de Cr III y Cr VI.



4.4.7 Estimación de la remoción de Cr III a diferentes valores de pH.

4.4.7.2 Ajuste de pH. Se efectuó la adición gota a gota de solución de NaOH (0,15 g/ml), a una muestra de 20 ml de Cr III, sometida a agitación constante, de acuerdo al procedimiento estipulado en el Anexo J, obteniéndose los resultados consignados en la Tabla 14.

El pH-metro empleado es un Metrohm 827 pHlab, con electrodo Ω Metrohm 6.0228.010, calibrado a 22 °C, con *slope* = 98.38%. El pH del agua de dilución es de 6.98.

Tabla 14. Cambio en el pH y las características de la solución de Cr III, debido a la adición de solución de NaOH.

Volumen de NaOH adicionado (ml) ¹	Valor de pH ²	Observaciones
0	<<1	Solución a temperatura ambiente, coloración cian oscura traslucida, sin cuerpos suspendidos.
50	<<1	Se presenta dilución e incremento de la temperatura, la coloración cian oscura, es similar a la de la solución original, la solución es traslucida, sin cuerpos suspendidos.
60	<<1	Se presenta dilución e incremento de la temperatura, la coloración cian oscura cambia súbitamente a coloración verde aguamarina traslucida. No se presentan cuerpos suspendidos.

Continúa en la siguiente página.

Tabla 14. (Continuación)

Volumen de NaOH adicionado (ml) ¹	Valor de pH ²	Observaciones
70	<<1	Persiste la coloración verde aguamarina y la temperatura de la solución ronda los 45 °C. La solución sigue siendo traslúcida, sin cuerpos suspendidos
80	1,10	Coloración verde aguamarina traslúcida, la temperatura ronda los 45 °C, no presenta cuerpos suspendidos, se presenta atenuación del color debido a la dilución de la muestra.
90	1,63	La temperatura baja un poco, la coloración permanece estable, sin cuerpos suspendidos apreciables.
94	2,83	Coloración verde traslúcida, notablemente más tenue que la coloración existente cuando se adicionó 60 ml de NaOH.
96	3,05	Descenso de la temperatura a 34 °C, la coloración continúa siendo verde traslúcida.
98	3,62	La solución se torna inestable, la adición de pequeñas cantidades de NaOH potencia la aparición de cuerpos suspendidos escasamente visibles.
99	4,44	La coloración se torna turquesa, pierde un poco de traslucidez debido a la presencia de múltiples partículas suspendidas de igual color.
100	5,95	Aparición súbita de muchos cuerpos suspendidos y cambio completo de color de agua marina traslúcida a turquesa no traslucido. Las partículas suspendidas tienden a precipitar al cesar la agitación.
101	7,43	Se forman flóculos apreciables, con gran tendencia a precipitar, mantenidos en suspensión solo por la agitación constante
102	8,21	Incremento del tamaño de los flóculos, los cuales precipitan en pocos minutos una vez cese la agitación, quedando un precipitado verde claro y un sobrenadante incoloro.

¹ Se adiciona lentamente, mediante una probeta.

² Se obtiene mediante lectura directa con pH-metro.

4.4.7.3 Estimación de la remoción de Cr III. Con base en los volúmenes de NaOH requeridos para obtener ciertos valores de pH (Tabla 14), se obtuvieron soluciones con pH próximo a 4 y a 6, de acuerdo al numeral 3.5.4.7, del Diseño Metodológico y se trataron (en la medida de lo posible), con las muestras de arcilla.

Se emplean los siguientes equipos: un pH-metro Metrohm 827 pHlam, con electrodo Ω Metrohm 6.0228.010, calibrado a 22 °C, con *slope* = 98.38%. El pH del agua de dilución es de 6.98 y una balanza analítica “Mettler Toledo AB204-5” con *e* = 1 mg y *d* = 0.1 mg.

A continuación se describen los pormenores de cada estimación:

- pH natural de la solución. Se adicionaron 8 ml de solución de Cr III (0,71 mg/ml), a cada uno de los cinco tubos destinados a este procedimiento (uno que funcionará como blanco y los restantes cuatro que reciben tratamiento con arcilla). Se efectuaron tres ciclos de tratamiento; en cada ciclo se adicionó cierta cantidad de arcilla, se mezcló y se dejó en reposo durante dos horas, transcurrido este tiempo, se sometieron a centrifugado y se decantó el líquido sobrenadante, el cual fue sometido a otro ciclo de tratamiento hasta completar tres ciclos. Finalmente se tomaron 1,5 ml de solución tratada, se le adicionó agua destilada y se le determinó la absorbancia a 440 nm y a 602 nm. Los resultados obtenidos se consignan en las siguientes tablas (Tabla 15 y 16).

Tabla 15. Cantidades de arcilla y de solución empleados en el tratamiento al pH natural de la solución.

Muestra	Volumen de muestra pre-tratamiento (ml)	Masa arcilla primer ciclo (g)	Masa arcilla segundo ciclo (g)	Masa arcilla tercer ciclo (g)
A-Rejoya	8	1,0060	1,0007	1,0023
B-Campamento	8	1,0013	1,0018	1,0008
C-Girón	8	1,0020	1,0001	1,0004
D-Control	8	1,0013	1,0001	1,0018
E-Blanco ²	8	-----	-----	-----

¹ No se emplearon cantidades de arcilla mayores, debido a que al humedecerse, terminarían por retener el volumen total de la solución, siendo imposible establecer la absorbancia, al no contarse con solución suficiente.

² Al blanco no se le adiciona arcilla.

Tabla 16. Absorbancia de las soluciones sometidas a tratamiento con arcillas y concentración final estimada de Cr III, al pH natural de la solución.

Muestra	Absorbancia a 602 nm	Concentración estimada de Cr III, de acuerdo a la absorbancia a 602 nm $\left(\frac{mg}{ml}Cr^{3+}\right)$	Concentración estimada de Cr III, corregida $\left(\frac{mg}{ml}Cr^{3+}\right)$	Capacidad de remoción, de acuerdo a la absorbancia a 602 nm $\left(\frac{mgCr^{3+}}{g\ arcilla}\right)^1$
A-Rejoya	0,088	0,163	0,761	0,000
B-Campamento	0,115	0,215	1,004	0,000
C-Girón	0,096	0,179	0,836	0,000
D-Control	0,083	0,153	0,715	0,000
E-Blanco 1	0,081	0,150	0,703	-----
E-Blanco 2	0,084	0,156	0,728	-----

¹ La capacidad de remoción se obtiene como la diferencia entre la absorbancia del blanco y la absorbancia de la muestra en cuestión, multiplicado por el volumen inicial, dividido entre la masa total de arcilla empleada. Si la diferencia entre la absorbancia del blanco y la de la muestra en cuestión resulta nula ó negativa, entonces la remoción será cero. Tanto E-Blanco 1, como E-Blanco 2, carecen de capacidad de remoción, ya que no se les adicionó arcilla.

² El E-Blanco 1, se somete a todos los procesos que se sometían las muestras regulares, salvo la adición de arcilla. El E-Blanco 2, se emplea solamente para obtener la concentración inicial, no se somete a procesos de centrifugado; sirviendo para estimar el efecto del centrifugado en la concentración de Cr III.

El volumen de muestra post-tratamiento es considerablemente inferior al volumen pre-tratamiento, por el orden de 3 ml a 4 ml. El volumen faltante de solución queda impregnando la arcilla, pese a que se someta a centrifugado por más de 15 minutos. Como el volumen post-tratamiento, resulta ser menor al mínimo requerido para la lectura de la absorbancia, se toma 1,5 mL de solución y se diluye hasta un volumen de 7 ml, adicionando agua destilada. Como se diluyó de 1,5 ml a 7 ml, la concentración estimada debe ser multiplicada por 14/3, para obtener la concentración sin dilución.

- pH aproximado a 4. A 20 ml de solución de Cr III, (preparada de acuerdo al Anexo J), se le adicionaron 97 ml de solución de NaOH (0,15 g/ml), (volumen indicado en la Tabla 14, para obtener un pH entre 3 y 4), obteniéndose un pH de 4,0. A continuación se presentan los resultados obtenidos (Tabla 17 y 18).

Tabla 17. Cantidades de arcilla y de solución empleados en el tratamiento a pH 4.

Muestra	Volumen de muestra pre-tratamiento (ml)	Masa arcilla primer ciclo (g)	Masa arcilla segundo ciclo (g)	Masa arcilla tercer ciclo (g)
A-Rejola	10	0,0843	0,0825	0,0862
B-Campamento	10	0,0836	0,0812	0,0860
C-Girón	10	0,0840	0,0817	0,0863
D-Control	10	0,0841	0,0815	0,0867
E-Blanco ²	10	----	----	----

¹ La masa de arcilla empleada es considerablemente inferior a la empleada en la estimación de la remoción al pH natural de la muestra (Tabla 15), debido a que cantidades mayores de arcilla para algunas muestras proporcionan capacidades de remoción del 100%, evidenciando que se adicionó arcilla en exceso.

² Al blanco no se le adiciona arcilla.

Ajustar el pH resultó ser muy complicado, pese a que se cuenta con un referente para las cantidades adecuadas de NaOH (Tabla 14).

Tabla 18. Absorbancia de las soluciones sometidas a tratamiento con arcillas y concentración final estimada de Cr III, a pH 4.

Muestra	Absorbancia a 602 nm	Concentración estimada de Cr III, de acuerdo a la absorbancia a 602 nm (mg Cr III/ml)	Capacidad de remoción, de acuerdo a la absorbancia a 602 nm (mg Cr III/g arcilla) ¹
A-Rejoya	0,033	0,060	0,000
B-Campamento	0,044	0,080	0,000
C-Girón	0,026	0,047	0,048
D-Control	0,024	0,043	0,190
E-Blanco 1	0,027	0,048	-----
E-Blanco 2	0,043	0,078	-----

¹ La capacidad de remoción se obtiene como la diferencia entre la absorbancia del blanco y la absorbancia de la muestra en cuestión, multiplicado por el volumen inicial, dividido entre la masa total de arcilla empleada. Si la diferencia entre la absorbancia del blanco y la de la muestra en cuestión resulta nula ó negativa, entonces la remoción será cero. Tanto E-Blanco 1, como E-Blanco 2, carecen de capacidad de remoción, ya que no se les adicionó arcilla.

² El E-Blanco 1, se somete a todos los procesos que se sometan las muestras regulares, salvo la adición de arcilla. El E-Blanco 2, se emplea solamente para obtener la concentración inicial, no se somete a procesos de centrifugado; sirviendo para estimar el efecto de el centrifugado en la concentración de Cr III.

- pH aproximado de 7. A pH de 7 no es necesario efectuar tratamiento con arcillas, ya que solamente centrifugando se obtiene la precipitación de la mayoría de las especies de cromo y por consiguiente absorbancia prácticamente cero.

4.5 ESTUDIO PILOTO

El residuo a tratar tiene una composición mixta de especies de cromo a un pH inferior a 1. El dicromato debe ser reducido a Cr III, mediante la adición de dextrosa comercial al 50 %. La concentración de Cr VI y Cr III se establece indirectamente, mediante la absorbancia de una muestra de residuo a 440 nm y a 602 nm, obteniéndose los resultados consignados en la Tabla 19.

Tabla 19. Concentración de Cr III y Cr VI en el residuo a tratar.

Muestra ¹	Absorbancia a 602 nm	Concentración de Cr III (mg/ml) ²	Absorbancia a 440 nm	Concentración de Cr VI (mg/ml) ³
22	0,000	0,000	2,766	1,413
3	0,354	0,694	0,336	0,037
Residuo	0,026	0,046	1,164	0,470

¹ Las muestras 3 y 22, son las mismas muestras empleadas para obtener los datos de la Tabla 13.

² Estas concentraciones se estiman con base en la Figura 15.

³ Estas concentraciones se estiman con base en la Figura 14.

De acuerdo a la Tabla 19, la concentración de dicromato en el residuo es de 0,470 mg de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ /ml de residuo (470 mg/l); teniendo en cuenta que la cantidad máxima permisible de 0.5 mg/l (Numeral 2.10.5), se debe adicionar “dextrosa” suficiente para reducir 469,5 mg de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ /ml de residuo.

Siguiendo las especificaciones del numeral 3.6; se tiene que por cada gramo de ion dicromato, hace falta 0,42 ml de solución de dextrosa (glucosa) comercial, al 50% p/v, para reducirlo completamente a Cr III; la cantidad teórica de dextrosa necesaria para el residuo específico es de de 0,197 ml por litro de residuo.

Como se verá en la discusión de resultados, ahondar en el estudio piloto es contraproducente, de acuerdo a los resultados obtenidos, tanto en la estimación de C.I.C. (Numeral 3.5.4.5), como en la estimación de la eficiencia de remoción de Cr III (Numeral 3.5.4.7).

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 LUGARES DE MUESTREO

Pese a que los yacimientos seleccionados corresponden a grupos geológicos independientes, con minerales arcillosos de coloraciones y texturas diferentes, su composición probablemente sea muy similar; debida al común origen volcánico y las condiciones homogéneas de metamorfización a la cual han estado expuestas las rocas originales. Los minerales arcillosos seleccionados provienen de la metamorfización de rocas estratificadas cuaternarias de la formación Popayán (numeral 2.2.2), por lo cual, independientemente de las variaciones locales, la distribución global de componentes no será muy diferente entre ellas.

El pasado volcánico de los yacimientos es evidente, siendo apreciables los estratos de pómez, obsidiana y los remanentes de lo que en otrora fuesen rocas en medio de una matriz de cenizas producto de flujos piroclásticos.

5.2 COLORACIÓN DE LAS MUESTRAS

La determinación del color de las muestras no tiene una aplicación directa en este estudio, pero sirve para garantizar que el estudio se pueda relacionar con el yacimiento específico de arcilla y con el lote estudiado. Tanto en seco (Figura 13), como en húmedo (Figura 12), las diferencias cromáticas entre las muestras de arcilla, son notables; evidenciando las concentraciones diferentes de óxidos de hierro y otros minerales, que confieren el color típico de cada mineral. Probablemente la muestra con mayor contenido de óxido de hierro sea la de la Rejoya. Los minerales que confieren el color a las arcillas pueden solubilizarse en el residuo a tratar, interfiriendo con la lectura de la absorbancia, con la consecuente estimación errónea de las concentraciones de dicromato y Cr III.

5.3 pH DE LAS MUESTRAS

De los tres valores de pH obtenidos (Tabla 8), el de la muestra de “La Rejoya” resulto ser el más aproximado a los valores reportados en estudios previos (Tabla 1); los pH de las muestras de “Campamento” y “Girón”, son un poco inferiores a los reportados.

La explicación más factible para la divergencia de resultados radica en la complejidad en la determinación del pH de muestras de suelo, con el agravante,

de que los estudios de referencia no reportan la relación suelo - agua, empleada, ni detallan el procedimiento que siguieron para su determinación.

Otro factor que favorece la divergencia de resultados teóricos con los prácticos, consiste en la poca homogeneidad de los depósitos, cuya composición varía significativamente, tanto horizontal, como verticalmente.

Cabe resaltar la dificultad en la obtención de valores estables y repetibles, asociado a la dinámica de partículas de arcilla suspendidas en una matriz acuosa, cuya tendencia natural a precipitar interfiere con la lectura, siendo necesarios periodos de hasta 10 minutos, para que el pH-metro empiece a arrojar resultados repetibles.

5.4 FIJACIÓN DE LA VARIABLE pH

De acuerdo al diseño metodológico, numeral 3.4.1.1; el pH de las muestras de arcilla, es una variable independiente, que no reviste interés para esta investigación, por lo cual es apremiante hacerla una constante para todas las muestras.

Los valores de pH normalizados para todas las muestras de arcilla (Tabla 10), permiten establecer que las diferencias entre ellos no resultan significativas, como para que influyan drásticamente en la C.I.C., siendo posible la consideración del pH, como una constante para las muestras de arcilla estudiadas; sin necesidad de aplicar procedimiento alguno de corrección de pH.

No es necesario hacer ajustes de pH o estandarizar un pH para todas las muestras, gracias a la similitud natural existente entre ellas. La "variable pH", puede asumirse constante.

La variable independiente pH, tendrá prácticamente la misma influencia en las variables dependientes, en todas las muestras.

5.5 C.I.C. DE LAS MUESTRAS DE ARCILLA

Pese a que los lugares de muestreo se seleccionaron procurando obtener minerales con alta C.I.C. (Anexo A); específicamente, altos contenidos de montmorillonitas o vermiculitas (Tabla 2); la estimación de la capacidad de intercambio catiónico, hace suponer que los yacimientos presentan abundancia de arcillas caoliníticas, con capacidad de intercambio catiónica incipiente.

Los valores de C.I.C. obtenidos (Tabla 12), no difieren substancialmente de la capacidad de intercambio de cationes de la arcilla “control”, claramente caracterizada como arcilla caolinítica (DORADO, 2011; Anexo B); incluso, la arcilla de “Inversiones Campamento”, presenta una capacidad de intercambio de cationes inferior a la presentada por el grupo de control.

La escasa diferencia entre la C.I.C. de la arcilla de control y las arcillas de prueba, no permite establecer la proporcionalidad existente entre la capacidad de remoción de metal pasado (cromo) y la C.I.C. En otras palabras, no se puede afirmar con certeza si la C.I.C. favorece la remoción de cromo mediante arcillas del Valle de Pubenza y mucho menos en qué proporción ocurriría dicho favorecimiento.

La obtención de capacidades de intercambio incipientes, anula parcialmente el principal planteamiento hipotético de esta investigación (Numeral 3.3), ya que no fue posible obtener minerales con alta C.I.C., partiendo de composiciones teóricas. En este caso, la composición teórica no es indicador de alta C.I.C. La heterogeneidad de los yacimientos, torna muy complicada la toma de muestras exactamente iguales a las muestras caracterizadas en los estudios previos.

La capacidad de intercambio de cationes estimada, resulta ser muy inferior a la esperada, reduciendo las expectativas de uso de las arcillas en remoción de cromo; no obstante, es necesario analizar el comportamiento de las muestras, frente a la solución de cromo, antes de declarar esta alternativa inviable.

5.6 REMOCIÓN DE Cr III A DIFERENTES VALORES DE pH

La adición controlada de NaOH, a 20 ml de solución de Cr III, descrita en el numeral 4.4.7.2, permite corroborar la formación de diferentes especies de Cr, dependiendo del pH, así como se describe en la Figura 4.

La formación de especies de cromo (diferentes a Cr III), puede apreciarse en los cambios de coloración y en la formación de coloides, a pH aproximado de 4 y a pH aproximado de 6 (Tabla 14). La generación de hidróxidos insolubles ocurre a pH muy inferior al esperado de acuerdo a la Tabla 9 (aproximadamente pH 9), acarreado la formación de flóculos, que al precipitar, remueven otros compuestos que, en teoría, estarían suspendidos a ese pH.

El pH resultó complicado de ajustar, pese a que se contaba con un referente de las dosis óptimas de NaOH (Tabla 14), probablemente la dificultad radica en la imposibilidad de replicar las condiciones de adición, pues una adición rápida de NaOH, permite mantener una temperatura, que será diferente si se adiciona lentamente NaOH.

Mañunga, *et al.* (2010), sostiene que incrementar el pH de una solución de Cr III, es una técnica común para remover cromo, en forma de hidróxidos insolubles. De acuerdo a los resultados obtenidos al neutralizar el pH del residuo de la prueba de DQO y posteriormente tornarlo alcalino (Tabla 14), se pudo constatar que la afirmación de Mañunga, *et al.*, resulta factible; pues en efecto, al reducir la acidez del residuo, se favorece la precipitación de cromo (específicamente en valores de pH entre 5 y 8).

5.6.1 Remoción a pH natural del residuo. El tratamiento del residuo sintético a pH natural, es decir a pH inferior a 1 (4.4.7.3), arrojó como resultado una remoción nula de Cr III, e inclusive aparecieron valores, donde la concentración de Cr III antes del tratamiento, resulta inferior a la concentración posterior al tratamiento, probablemente asociada a la dilución de sustancias propias de la arcilla, que interfieren con la lectura de la absorbancia.

La nula remoción se debe probablemente a las condiciones desfavorables del medio, pues la acidez extrema no solo reduce la capacidad de intercambio, sino que altera la estructura y composición de las arcillas.

Pudo comprobarse que valores de pH bajos desfavorecen la remoción mediante minerales arcillosos, en concordancia con lo expresado por López Galán (2006), al referirse a la remoción de cromo empleando bentonita.

Pese a que se emplearon cantidades relativamente altas de arcilla, con respecto al volumen de residuo, no se presentaron cambios destacables en la concentración de Cr III, que permitan asegurar que alguno de los tipos de arcilla empleados, sirva como opción de tratamiento a pH natural de la muestra. De adicionar más arcilla, el volumen total de residuo se incorporaría a esta, siendo difícil de extraer por decantación o centrifugado, obteniéndose un lodo altamente ácido y ningún sobrenadante.

Hay que tener en cuenta que, pese a que a pH ácido abundan los iones H^+ , estos no neutralizan las cargas de las arcillas (ver numeral 2.6.3), de manera que esa no es la explicación para que la C.I.C. no sirva a ese pH.

Las variaciones en la absorbancia de las soluciones tratadas con arcilla a pH inferior a uno, en comparación con la absorbancia de la solución blanco (Tabla 15), probablemente se deban a la multiplicación de errores ocurrida por dilución de las muestras y a la obtención de valores erráticos, para soluciones diluidas, en la absorbancia a longitud de 602 nm, siendo más estables en soluciones concentradas (Tabla 13).

Las características usuales del residuo de DQO (pH ácido), resultan desfavorables para su tratamiento con arcillas.

5.6.2 Remoción a pH 4. En el tratamiento a pH de 4, se necesitaron pequeñas adiciones de arcilla para obtener cambios en la concentración de especies de cromo; en parte, porque al ajustar el pH a 4, se diluye significativamente la solución, obteniéndose concentraciones de cromo notablemente inferiores a la del residuo sin modificar (Tabla 17).

Al igual que en la remoción a pH natural de residuo, el factor dilución puede tener significativa influencia en los resultados obtenidos, ya que la lectura de la absorbancia para soluciones diluidas, a 602 nm, resulta ser complicado, obteniéndose valores muchas veces difíciles de repetir con exactitud, particularidad que no suele ocurrir con soluciones concentradas.

A pH de 4 se tiene que hay un predominio de Cr(OH)^{+2} y una reducción significativa en la cantidad de Cr^{+3} (Figura 4), de manera que la arcilla tendrá que remover principalmente Cr(OH)^{+2} , no obstante el Cr^{+3} , tiende a ser eliminado primero, debido a la formación de enlaces covalentes fuertes con la arcilla; después de fijar el Cr III, pasaría a fijar el Cr(OH)^{+2} , (ver numeral 2.6.4).

A pH de cuatro, se obtuvo remoción nula para dos muestras e incipiente para las otras dos, siendo el control investigativo, una de las muestras que presentó remoción, lo cual permite establecer que la remoción de cromo con las arcillas estudiadas, a pH de 4 es inviable; en parte porque el pH al ser un poco más bajo que el pH natural de las arcillas (alrededor de 6), contribuye a la reducción de la capacidad de intercambio (ver numeral 2.6.1); y en parte, porque las arcillas estudiadas no poseen una C.I.C. elevada típica de montmorillonitas y vermiculitas; por el contrario, poseen una C.I.C. típica de caolinitas y metahalloysitas (Tabla 2).

5.6.3 Remoción a pH 7. A pH entre 6 y 7, se tiene la precipitación de la mayoría del Cr III, de manera que un tratamiento con los minerales arcillosos estudiados sólo sería justificable, a pH inferior a 6, donde represente un ahorro en adición de base para neutralizar y donde se obtenga un residuo ácido, pobre en Cr, que pueda ser empleado en la neutralización de residuos básicos.

De acuerdo a Echavarria Isáza, *et al.* (1998): el mejor resultado en cuanto a remoción de Cr (III) de aguas residuales de curtido de pieles (con una concentración de cromo cercana a 2000 mg de Cr/L), mediante bentonitas (montmorillonitas), se obtiene cuando la solución posee pH 7,5, es decir que el residuo estudiado por Echavarria Isáza, *et al.* (1998), puede ser llevado a valores de pH ligeramente alcalinos, sin que los compuestos de cromo precipiten espontáneamente, ameritando la adición de un mineral arcilloso cuya capacidad de intercambio de cationes permite remover el Cr^{+3} . En contraste, bajo las condiciones de esta investigación, se puede establecer que los residuos de la prueba de DQO (con una concentración de cromo cercana a $722,2644 \text{ mg de Cr/L}$), generados en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y

Sanitaria de la Universidad del Cauca, al ser neutralizados presentan la precipitación de compuestos de cromo, incluso en valores de pH inferiores a la neutralidad (5 - 7), obteniéndose concentraciones de Cr III tan bajas, a pH ligeramente alcalino (7 - 8), que no ameritan ser tratadas con minerales arcillosos.

López Galán (2006), afirma que la mejor adsorción de cromo en residuos de pruebas de DQO, mediante bentonita (un tipo de montmorillonita), se presenta cuando el valor de pH del residuo ronda la neutralidad. En el caso de ésta investigación, no se puede coincidir con la anterior aseveración de López Galán (2006), pues al tratar de neutralizar el residuo, se desestabiliza la solución y se precipita espontáneamente por encima de pH 5, siendo innecesario el uso de bentonita o cualquier otro mineral arcilloso, pues la escasa concentración remanente de cromo no amerita ser removida.

De acuerdo al estudio de Recuperación de Cromo y su Reuso en Curtiembres (INSTITUTO BOLIVIANO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA NUCLEAR Y CENTRO DE INVESTIGACIONES NUCLEARES, 2004), la precipitación de Cr III como hidróxidos ocurre cuando los valores de pH originalmente ácidos (2,4 - 3,4), son llevados a valores de pH alcalinos (8 - 9); no obstante, se pudo comprobar que la precipitación de compuestos de cromo puede llevarse a cabo a valores de pH inferiores, por el orden de 5 a 7 (Tabla 14).

En el estudio llevado a cabo por Mañunga, *et al.* (2010), se incrementó la alcalinidad de la solución, mediante la adición de fosfato trisódico y posteriormente se ajustó el pH entre 8 y 9 adicionando una solución concentrada de soda cáustica; pese a este pH alcalino obtenido, Mañunga, *et al.* (2010), reportan presencia de sólidos suspendidos, que ameritan la adición de un floculante, para garantizar una remoción óptima. Bajo las condiciones específicas de ésta investigación, se puede afirmar que las muestras preparadas de acuerdo al Anexo J, presentan precipitación de compuestos de cromo a valores de pH entre 5 y 7; y que a valores de pH por encima de 7, la presencia de sólidos suspendidos es prácticamente nula (Tabla 14), siendo innecesaria la adición de floculantes, en contraste con los resultados obtenidos por Mañunga, *et al.* (2010).

Probablemente, en los resultados reportados por Echavarría Isáza, *et al.* (1998), el Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear y Centro de Investigaciones Nucleares (2004), López Galán (2006) y Mañunga, *et al.* (2010), la presencia de concentraciones altas de Cr III a pH neutro o ligeramente alcalino, se deba a la formación de complejos hidratados, que permiten la suspensión de especies que de otra forma precipitarían (GARCIA, R., *et al.*, 1999).

La característica poli-prótica del Cr resulta ser desfavorable para su remoción con arcillas, ya que a pH entre 6 y 8, las especies catiónicas de cromo casi han desaparecido, para dar paso a especies neutras o aniónicas, restringiendo el rango probable de remoción a pH inferiores a 6.

5.7 ESTUDIO PILOTO

La baja C.I.C. y la poca o nula remoción de cromo a diferentes valores de pH, mediante los minerales arcillosos estudiados, no permiten la aplicación total de un estudio piloto y mucho menos el planteamiento formal de un procedimiento para tratamiento de residuos de DQO, como se tenía planeado en este estudio.

Debido a que a pH ácido se altera la estructura de las arcillas y se reduce la capacidad de intercambio de cationes, se hace necesaria la adición de una base que suba el pH, hasta un rango en el cual la arcilla pueda funcionar, obteniéndose efectos adversos tanto económicos como prácticos.

La cantidad de base que se adiciona para que el residuo de DQO, alcance un pH de 6, similar al pH de los minerales arcillosos estudiados (aproximadamente 0,75 g de NaOH, por cada ml de residuo, de acuerdo a la Tabla 14), es levemente inferior a la cantidad de base que se requiere adicionar para que el residuo alcance la neutralidad (aproximadamente 0,76 g de NaOH, por cada ml de residuo, de acuerdo a la Tabla 14); de manera que el costo de subir el pH hasta el rango óptimo para la remoción de Cr con arcillas, resulta prácticamente igual a subir el pH hasta el rango en el cual se forma floculación y precipitación natural del cromo (pH entre 7 y 8).

Es más sencillo subir el pH a neutralidad o levemente básico, para flocular y precipitar compuestos insolubles de Cr, que subir el pH hasta 6 y tratarlo con un mineral arcilloso de baja C.I.C. e incipiente capacidad de remoción de Cr. Por lo tanto, efectuar un estudio piloto, resulta ser un desperdicio de recursos y tiempo, al preverse que obtener unas condiciones óptimas para emplear el mineral arcilloso resulta igual o probablemente más complejo que neutralizar la solución y precipitar las sustancias insolubles.

6. CONCLUSIONES

- La C.I.C. de los minerales arcillosos estudiados, pese a que se buscó su variabilidad composicional, resultó ser muy inferior a lo esperado, reduciendo las posibles aplicaciones en descontaminación de metales pesados. Los minerales arcillosos estudiados poseen una C.I.C. típica de arcillas caoliníticas (1 meq./100 g - 15 meq./100 g); siendo este tipo de mineral arcilloso, el menos deseable para descontaminación de efluentes con metales pesados por intercambio iónico.
- La composición teórica (obtenida de estudios mineros), de ciertos yacimientos de minerales arcillosos de la planicie de Popayán, no necesariamente es un criterio que permita predecir la C.I.C. que presentarán sus arcillas. Sólo un análisis químico puede aportar la certeza suficiente para afirmar que ciertos minerales arcillosos tienen alta C.I.C. El hecho de que en un estudio minero se afirme que los minerales arcillosos de cierta zona de la Planicie de Popayán, son principalmente montmorillonitas (por ejemplo), no implica necesariamente que se va a obtener una alta C.I.C., pese a que dicho tipo de mineral, teóricamente posea esa característica.
- La remoción de Cr, de los residuos de DQO, generados en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca, aprovechando la C.I.C. de algunos minerales arcillosos, resultó ser una alternativa poco viable, tanto en el contexto económico, como en el práctico.
- No es posible tratar los residuos de DQO, generados en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca, directamente con minerales arcillosos, sin la aplicación de un tratamiento previo, de neutralización; incurriendo en gastos económicos y complicaciones procedimentales iguales o superiores a las obtenidas con otras alternativas de remoción de Cr III en medio acuoso.
- La incipiente capacidad de remoción de Cr, presentada por los minerales arcillosos estudiados, no hace posible la formulación de un procedimiento de descontaminación, con miras a ser aplicado en los residuos del Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca.
- La formulación de un procedimiento práctico de remoción de cromo mediante intercambio de cationes, implicaría, además de la reducción total del Cr VI, la neutralización del residuo de la prueba de DQO, para que su acidez típica no alterase la estructura cristalina de los minerales arcillosos. Sin embargo, la

neutralización de una solución concentrada de Cr III, acarrea la formación de hidróxidos insolubles, cuyos flóculos al precipitar arrastran la carga remanente de Cr; haciendo que la adición de minerales arcillosos con una C.I.C. tan baja como la obtenida, sea innecesaria.

- Pese a que la distribución de las fracciones molares de las especies de cromo en solución acuosa a diferentes valores de pH (Figura 4.), junto con los resultados reportados por Echavarría Isáza, *et al.* (1998), el Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear y Centro de Investigaciones Nucleares (2004), López Galán (2006) y Mañunga, *et al.* (2010), apoyan la afirmación de que los compuestos de cromo usualmente precipitarán a valores de pH entre 8 y 9; pueden darse condiciones particulares (como las presentadas en esta investigación), donde dicha precipitación se lleve a cabo a valores de pH ligeramente por debajo de la neutralidad; fenómeno de difícil explicación, que amerita una investigación profunda de la dinámica de partículas presentes en la solución, excediendo los límites de esta investigación.

7. RECOMENDACIONES

- Pese a que el uso de minerales arcillosos de la planicie de Popayán para remoción de Cr, con base en la C.I.C., resultó poco viable; se recomienda el estudio de otros materiales que posean alta capacidad de intercambio de cationes, como posibles alternativas de remoción de contaminantes de carácter catiónico.
- El intercambio iónico resulta ser un amplio campo, con gran cantidad de aplicaciones ambientales potenciales, sin embargo se nota un poco de indiferencia por parte del estudiantado; en parte por el carácter de “tema desconocido” y en parte por el escaso fomento a la curiosidad y al deseo de ir más allá de los límites. Fomentar en el estudiantado el “espíritu” investigativo y alentarles a asumir retos, pueden disipar algunos tabúes y abonar el terreno, para que temáticas como la del intercambio iónico pasen de ser tabú, a ser una fuente potencial de soluciones.
- Para facilitar el tratamiento de los residuos de la prueba de DQO, es aconsejable llevar un control estricto en el almacenamiento de los mismos, evitando la dilución y la adición de otro tipo de residuos. Es indispensable el replanteamiento del procedimiento de DQO que se está llevando en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca, buscando la optimización de las determinaciones y el ahorro de reactivos.
- Debido a que muchas determinaciones de DQO realizadas en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca, se hacen con fines pedagógicos; se pueden emplear tanto reactivos como muestras preparados única y exclusivamente con agua desionizada; y materia orgánica carente de cloruros y compuestos nitrogenados, pudiéndose obviar la adición de sulfato de mercurio y de plata; pues no habrá interferencias que corregir. De adoptarse estas medidas, la actividad educativa no se vería afectada substancialmente y se reducirían los contenidos de metales pesados en los residuos generados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, Meliton. Fundamentos de química de suelos. Caracas: Anauco, 1995. p. 122, 123. ISBN 980-00-0669-9

ALCHIN, David. Ion exchange resins [Online]. New Zealand Institute of Chemistry. 2 ed. Christchurch (New Zealand). Publicado por NZIC. 1998 [citado el 4 de mayo de 2010]. Acceso disponible en internet: <<http://nzic.org.nz/ChemProcesses/water/13D.pdf> >

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater. 20 ed. Baltimore : CLESCERL, Lenore S.; GREENBERG, Arnold E. y EATON, Andrew D, 1998. Parte 5000, p. 5-13. ISBN 0-87553-235-7

ANDRADE, L.; COVELO, E. F. y VEGA F. A. Uso de arcillas especiales para depuración de aguas residuales. En : Información Tecnológica. Vol. 16, No. 1 (2005); p. 3-10. ISSN 0718-0764

ÁNGEL MUÑOZ, Eduardo y HERNÁNDEZ MEDINA, Nixon. Industrialización e implementación tecnológica para la producción de cerámicos a partir de mezclas de arcillas en el corregimiento de Pueblillo Alto, municipio de Popayán, departamento del Cauca. Popayán, 1999, 280 p. Trabajo de grado (Ingeniero de Minas). Fundación Universitaria de Popayán. Facultad de Ingeniería. Ingeniería de Minas.

ÁLVAREZ ALONSO, M.; ARQUERO HIDALGO, A. y MARTÍNEZ IZQUIERDO, E. Empleo del AHP (Proceso Analítico Jerárquico) Incorporado en SIG Para Definir el Emplazamiento Óptimo de Equipamientos Universitarios. Aplicación a Una Biblioteca. En: CAMACHO OLMEDO, M. T.; CAÑETE PÉREZ, J. A. y LARA VALLE, J. J. El Acceso a la Información Espacial y las Nuevas Tecnologías Geográficas. Granada (España), Editorial Universidad de Granada, 2006, pp. 579-595.

AVILLA, Joseph A. Lo esencial acerca del intercambio iónico. Agua Latinoamérica [Online]. Vol. 2, No. 3 (may-jun, 2002) [Citado el 4 de mayo de 2010]. Cover, Séptimo artículo. Acceso disponible en internet: <<http://www.agualatinoamerica.com/NewsView.cfm?ID=34>>

BOHN, Hinrich L.; McNEAL, Brian L. y O'CONNOR, George A. Química del suelo. 2 ed. México : Limusa, 1993. p. 128, 136-139, 142, 175, 178, 179, 181, 184-189, 201, 202. ISBN 968-18-4431-9

BORDEN D. y GIESE R. F. Base line studies of the clay minerals society source clays : cation exchange capacity measurements by the ammonia-electrode method. En : Clays and Clay Minerals. Vol. 49, No. 5 (oct. 2001); p. 444, 445.

BOWLES, Joseph E. Propiedades geofísicas de los suelos. 10 ed. Bogotá : McGraw-Hill, 1982. p. 168, 170-172, 174, 177, 178, 180. ISBN 968-451-118-3

BRAVO REALPE, Isabel y GIRALDO RINCÓN, Efrén. Manual de prácticas de química agrícola : análisis de suelos. Popayán : Universidad del Cauca, 1998. p. 3-7, 12, 13, 27, 29, 31, 32, 51-54, 56, 58.

BUCHELI LÓPEZ, Margarita A. Minería en el Cauca : compendio de estudios realizados en las zonas mineralizadas del Cauca. Popayán : Servicio Nacional de Aprendizaje SENA, 1994. p. 35, 36.

CABRERA BETANCOURT, Iván Alberto y DUARTE MUÑOZ, Nacor Alberto. Estudio minero para la optimización y racionalización de la explotación y beneficio de arcillas y arenas en la mina de "Ladrillera los Andes Ltda." el Tambo, Cauca. Popayán, 1998, 257 p. Trabajo de grado (Ingeniero de Minas). Fundación Universitaria de Popayán. Facultad de Ingeniería. Ingeniería de Minas.

CAMPOS, Ana María; MORENO, Sonia y MOLINA, Rafael. Acidez e hidroisomerización de heptano en una vermiculita colombiana modificada con aluminio. En : Revista Colombiana de Química. Vol. 34, No. 1 (jun. 2005); p. 79-92. ISSN 0120-2804

CARRIAZO, José Gregorio; BARRERA VARGAS, M. y SAAVEDRA, Martha J. Empleo de dos arcillas naturales colombianas en la eliminación de iones metálicos en solución acuosa. En : Scientia Et Technica. Vol. 11, No. 28 (oct. 2005); p. 181-185. ISSN 0122-1701

ÇELIK, M. S. *et al.* Removal of ammonia by natural clay minerals using fixed and fluidised bed column reactors. En : Water Science and Technology : Water Supply. Vol. 1, No. 1 (ene. 2001); p. 81-88. ISSN 1606-9749

CEPEDA DOVALA, Juan Manuel. Química de suelos. 2 ed. México : Trillas, 1991. p. 72, 73, 76, 82-89, 92, 96-101. ISBN 968-24-4032-7

CLIFFORD, Dennis A. Ion exchange and inorganic adsorption. En : PONTIUS, Frederick. Water quality and treatment : a handbook of community water supplies. 4 ed. s.l. : McGraw-Hill, 1990. p. 561-564, 573, 574, 590, 591, 598-602, 608, 613, 624, 626, 629, 630.

CORTÉS RODRÍGUEZ, Concepción. Tema 7: Métodos discretos [Online]. Huelva : Universidad de Huelva, 2002 [citado 09 de julio, 2011]. Acceso disponible en internet: <http://www.uhu.es/24057/ficheros_datos/transparencias/tema7.PDF>

DÍEZ SALVADOR, Sergi. Estudio, desarrollo y caracterización de resinas quelatantes de iones metálicos : Aplicación en sistemas de impacto ambiental y en el diseño de nuevos métodos cromatográficos. Barcelona, 1994, 127 p. Trabajo de grado (Doctor en Ciencias Químicas). Universidad Autónoma de Barcelona. Departamento de Química. Unidad de Química Analítica

DORADO, Hevert. Fabricación de porcelana eléctrica con materia prima encontrada en minas de arcilla ubicada en la zona rural del municipio de Popayán. Popayán, 2011 (en desarrollo). Trabajo de grado (Ingeniero Físico. Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación. Departamento de Física.

DUARTE CUETIA, José Miguel y ZAMBRANO RAMÍREZ, Lalo Giovanni. Obtención de productos cerámicos a partir de minerales arcillosos, esquistos y desechos de fique. Popayán, 2000, 181 p. Trabajo de grado (Ingeniero de Minas). Fundación Universitaria de Popayán. Facultad de Ingeniería. Ingeniería de Minas.

ECHAVARRIA ISÁZA, Adriana, *et al.* USO DE BENTONITA EN AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRES PARA LA REMOCIÓN DE Cr(III). En : REVISTA COLOMBIANA DE QUÍMICA. Vol. 27, No. 1 (1998); p. 83-88. ISSN 0120 2804

ESTRUCPLAN CONSULTORA S.A. TOXICOLOGÍA - SUSTANCIAS : CROMO [Online]. Buenos Aires. Estructplan Consultora S.A. Argentina : Copyright © 2001-2002 [Citado el 30 de agosto de 2011]. Acceso disponible en internet: <<http://www.estrucplan.com.ar/producciones/entrega.asp?identrega=40>>

FAIR, Gordon Maskew; GEYER, John Charles y OKUN, Daniel Alexander. Ingeniería sanitaria y de aguas residuales : volumen 2. Purificación de aguas y tratamiento y remoción de aguas residuales. 16^a reimpresión. México : LIMUSA, 2001. p. 356-362, 365-366. ISBN 968-18-0167-9

GÁMEZ ESTRADA, César Javier y MEJÍA RIVEIRA, Hernán Alonso. Calculo de reservas y beneficio del depósito de arcillas Villa María Lucia, las Chozas, Popayán cauca. Popayán, 1996, 71 p. Trabajo de grado (Ingeniero de Minas). Fundación Universitaria de Popayán. Facultad de Ingeniería. Ingeniería de Minas.

GARCIA, R.; CID, R. y ARRIAGADA, R.. RETENCION DE Cr(III) Y Hg(II) EN ZEOLITAS. INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DE LA ZEOLITA Y DE VARIABLES DE PROCESO. En : Boletín de la Sociedad Chilena de Química. Vol. 44, No. 4 (dic, 1999); p. 435 - 442. ISSN 0366-1644.

GEOHACK. Portal web. Toolserver. *Sine loco*. S.n. S.f. [citado el 15 de enero de 2011]. Disponibilidad y acceso disponible en internet: <http://toolserver.org/~geohack/geohack.php?pagename=Popay%C3%A1n&language=es¶ms=2_26_39_N_76_37_17_W_>

HARRIS, Daniel C. Análisis Químico Cuantitativo. 3 ed. (6 ed. original). en español. Barcelona : REVERTE, 2007. p. 216-223. ISBN 84-291-7224-6

HENRÍQUEZ, Manuel *et al.* Determinación de la capacidad de intercambio catiónico en arena y caolín usando acetato de amonio, acetato de sodio y cloruro de amonio. En : Bioagro. Vol. 17, No. 001 (2005); p. 59-62. ISSN 1316-3361

HERNÁNDEZ SAMPIERI, Roberto; FERNÁNDEZ COLLADO, Carlos y BAPTISTA LUCIO, Pilar. Metodología de la investigación. Atlacomulco : McGRAW - HILL INTERAMERICANA DE MÉXICO, 1991. 434 p. ISBN 968-422-931-3

HONORATO P., Ricardo. Manual de edafología. 4 ed. México : Alfaomega, 2000. p. 31-55, 123, 128-132, 138-151. ISBN 970-15-0531-X

ILLERA VELASCO, Esmeralda. Manual de laboratorios de mecánica de suelos. Popayán : AC, 1998. p. 7-11, 13, 14, 23. ISBN 958-96487-1-7

INSTITUTO BOLIVIANO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA NUCLEAR Y CENTRO DE INVESTIGACIONES NUCLEARES. Proyecto 05 : Recuperación de Cromo y su Reuso en Curtiembres [Online]. Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles. 1 ed. La Paz (Bolivia). CPTS, 05 de Mayo de 2004 [citado 09 de julio, 2011]. Informe Final. p. 11, 32-34. Acceso disponible en internet: <<http://www.cpts.org/proyinvesti/proyinvesti.htm>>

INSTITUTO COLOMBIANO DE INVESTIGACIONES GEOLÓGICO – MINERAS INGEOMINAS. El sismo de Popayán del 31 de marzo de 1983. Bogotá : El Instituto, 1986. p. 15.

------. Microzonificación sismo geotectónica de Popayán. 2 ed. Santafé de Bogotá : El Instituto, 1992. p. 79-84 + 4 mapas. ISSN -0121-2516

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Calidad de suelo. Determinación de las bases intercambiables: los cationes calcio, magnesio, sodio y potasio. Método de extracción con acetato de amonio 1 N y pH 7. NTC 5349. Primera actualización. Bogotá, D.C.: El Instituto, 2008. 7 p.

------. Productos para la industria agrícola. Productos orgánicos usados como abonos o fertilizantes y enmiendas de suelo. NTC 5167. Primera actualización. Bogotá, D.C.: El Instituto, 2004. 40 p.

INTERNATIONAL CO-OPERATIVE PROGRAMME ON ASSESSMENT AND MONITORING OF AIR POLLUTION EFFECTS ON FORESTS. ICP Forests Manual [Online]. Last update: 2006. *Sine loco*. Publicado por ICP Forests. Junio de 2006 [citado el 7 de junio de 2010]. Part IIIa y Part IIIa (annex). Acceso disponible en internet: <<http://www.icp-forests.org/Manual.htm>>

JIMÉNEZ SALAS, J.A. Y DE JUSTO ALPAÑES, J.L. Geotecnia y cimientos 1 : propiedades de los suelos y de las rocas. 2 ed. Popayán : Rueda, 1975. p. 84-98. ISBN 84-7207-008-5

KETTERINGS, Quirine *et al.* Estimating CEC from cornell soil test data [Online]. Auspicio : Cornell University's Nutrient Management Spear Program. Edición 1. Ithaca (NY, US). Cornell University. Publicado el 2 de marzo de 2007 [Citado el 3 de mayo de 2010]. Serie 23. Acceso disponible en internet: <<http://nmsp.cals.cornell.edu/publications/factsheets/factsheet23.pdf>>

-----; REID, Shaw y RAO, Renuka. Cation exchange capacity (CEC) [Online]. Auspicio : Cornell University's Nutrient Management Spear Program. Edición 1. Ithaca (NY, US). Cornell University. Publicado el 2 de marzo de 2007 [Citado el 3 de mayo de 2010]. Serie 22. Acceso disponible en internet: <<http://nmsp.cals.cornell.edu/publications/factsheets/factsheet22.pdf>>

LAZO, José C. *et al.* Empleo de arcillas modificadas para la adsorción de fenol presente en soluciones acuosas. En : Revista de la Sociedad Química del Perú. Vol. 73, No. 3 (jul. 2007); p. 166-170. ISSN 1810-634X

LENNTech B.V. CROMO - Cr : Propiedades químicas del cromo - Efectos del cromo sobre la salud - Efectos ambientales del cromo [Online]. Rotterdamseweg. Lenntech B.V : Copyright © 1998-2011 [Citado el 30 de agosto de 2011]. Acceso disponible en internet: <<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cr.htm>>

LLORCA LLORCA, Rafael y BAUTISTA CARRASCOSA, Inmaculada. Prácticas de atmósfera, suelo y agua. México : Alfaomega, 2004. p. 45, 46, 49-51, 63, 66, 67, 69-71, 75, 76, 80. ISBN 970-15-0884-X

LÓPEZ GALÁN, Jorge E. Separación de plata, mercurio y cromo de residuos provenientes de los análisis de demanda química de oxígeno (DQO). En : INGENIERIA Y COMPETITIVIDAD : Revista de Divulgación del Desarrollo Científico y Tecnológico. Vol. 8, No. 2 (dic, 2006); p. 46-54. ISSN 0123-3033.

MANCILLA CUENU, Paulino. Estudio técnico económico para la explotación de arcillas vereda la Rejoja, Popayán, Cauca. Popayán, 1997, 122 p. Trabajo de grado (Ingeniero de Minas). Fundación Universitaria de Popayán. Facultad de Ingeniería. Ingeniería de Minas.

MAÑUNGA, Tatiana *et al.* Tratamiento de residuos de DQO generados en laboratorios de análisis ambientales. En : Ingeniería e Investigación. Vol. 30, No. 2 (Ago. 2010); p. 87-95. ISSN 0120-5609.

MAURTUA OLLAGUEZ, Diego Edher. Criterios de Selección de Personal mediante el uso del proceso de análisis jerárquico. Aplicación en la selección de personal para la Empresa Exotic Foods S.A.C. [Online] : 1 ed. Lima, 2006 [citado 09 de julio, 2011]. Capítulo IV. Proceso de Análisis Jerárquico (A.H.P). Acceso disponible en internet: <http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual/monografias/basic/maurtua_od/contenido.htm>

MEDENBACH, Olaf y SUSSIECK-FRNEFELD, Cornelia. Minerales. Barcelona : Blume, 1997. p. 194

MEIER, Lorenz P. y KAHR, Guenter. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. En : Clays and Clay Minerals. Vol. 47, No 3 (jun. 1999); p. 386-388.

MUÑOZ ROSERO, Luis Segundo y REVELO ÁVILA, Miguel Ángel. Planeamiento minero para la extracción de arcilla en el depósito del Charco Alto-municipio de Popayán. Popayán, 1999, 200 p. Trabajo de grado (Ingeniero de Minas). Fundación Universitaria de Popayán. Facultad de Ingeniería. Ingeniería de Minas.

NALCO. CHEMICAL COMPANY. Manual del agua : su naturaleza, tratamiento y aplicaciones. México : McGraw-Hill, 1982. p. 12.1-12.6, 12.16-12.26. ISBN 968-451-290-2

NÚÑEZ T., Alberto. Arcillas. En : VILLEGAS BETANCOURT, Alberto. RECURSOS MINERALES DE COLOMBIA. 2 ed. Bogotá : INGEOMINAS, 1987. p. 637-659. ISSN -0120-078X

ORREGO, Abigail y PARÍS, Gabriel. Plancha INGEOMINAS: "Geología del cuadrángulo N-6": POPAYÁN. 1 ed. INGEOMINAS, 1999.

PALOMINO VELÁSQUEZ, José Fernando y SOTELO CASTRO, Jhon Alexander. ESTUDIO DE FACTIBILIDAD PARA LA TECNIFICACIÓN Y PROYECCIÓN EMPRESARIAL DE LA LADRILLERA GIRON, BARRIO-PUEBLILLO MUNICIPIO DE POPAYÁN. Popayán, 2001, 155 p. Trabajo de grado (Ingeniero de Minas). Fundación Universitaria de Popayán. Facultad de Ingeniería. Ingeniería de Minas.

PANSU, Marc y GAUTHEYROU, Jacques. Handbook of soil analysis : mineralogical, organic and inorganic methods. Países Bajos : Springer, 2006. p. 6, 7, 83, 133, 221, 253, 254, 556-558, 560, 565, 671, 672, 711, 712, 715, 717, 719, 722, 724, 727, 730, 732-743. ISBN-13 978-3-540-31210-9

PARIS Q., Gabriel y MARÍN R., Pedro A. Generalidades acerca de la geología del departamento del Cauca. Popayán : INGEOMINAS, 1979. p. 1

PORTA CASANELLAS, Jaime; LÓPEZ-ACEVEDO REGUERÍN, Marta y ROQUERO DE LABURU, Carlos. Edafología : para la agricultura y el medio ambiente. Madrid : Mundi-Prensa, 1994. p. 64, 133-154, 203, 207, 209-213, 215-218. ISBN 84-7114-468-9

PROYECTO FLUORECIENCIA. Calidad del Agua [Online]. Universidad Distrital, Facultad de medio ambiente y recursos naturales. Bogotá, Proyecto Fluoreciencia, 01 de diciembre de 2005 [Citado el 13 de agosto de 2011]. Capítulo 17, Demanda química de oxígeno, DQO, Localizado en el tema: Calidad del Agua. Acceso disponible en internet: <http://gemini.udistrital.edu.co/comunidad/grupos/fluoreciencia/index.php?option=com_content&task=view&id=6&Itemid=5>

REYES, J.; ESCALANTE, H. y NEIRA, G. Arcillas colombianas tipo montmorillonita modificadas con dodecil-sulfato de sodio para la adsorción de cationes Ni²⁺. En : ION. Vol. 20. No. 1 (jun. 2007); p. 11-17. ISSN: 0120-100X

RODRÍGUEZ, O y RODRÍGUEZ, A. Comparación de la CIC en dos suelos, utilizando acetato de amonio, acetato de sodio y cloruro de amonio. En : Revista de la Facultad de Agronomía : Universidad del Zulia. Vol. 19, No. 4 (oct. 2002); p. 253-263. ISSN 0378-7818

RODRÍGUEZ P., Antonio José; ORREGO LÓPEZ, Abigail y ACEVEDO N., Álvaro Pablo. Exploración geológica de caolines, arcillas, cuarzo y feldspatos en el departamento del Cauca : informe de la etapa preliminar. Popayán : Instituto Nacional de Investigación Geológica-minera, 1986. p. 4, 12, 15.

ROMERO ROJAS, Jairo Alberto. Purificación del agua. Bogotá : Escuela Colombiana de Ingeniería, 2000. p. 335-338. ISBN 958-8060-16-8

RUIZ S., Silverio. Materiales de construcción (arcillas, calizas, agregados pétreos) en el departamento del Cauca - Colombia : información básica para "el plan estratégico de minerales para el desarrollo de Colombia". Popayán : INGEOMINAS, 1992. p. 5, 6, 8, 12.

RUSSELL, E. John y RUSSELL, E. Walter. Las condiciones del suelo y el desarrollo de las plantas. 3 ed. Madrid : Aguilar, 1964. p. 98-106, 114, 120, 130, 132, 149.

SÁNCHEZ GUERRERO, Gabriel de la Nieves. Jerarquización Analítica. En: FUNDACIÓN ICA, A.C. Técnicas Participativas Para la Planeación [Online] : César Arteaga Ibarra, 1 ed. México, D.F. : Agosto de 2003 [citado 09 de julio, 2011]. Capítulo 16. Acceso disponible en internet: <http://www.capac.org/web/Portals/0/biblioteca_virtual/doc004/CAPITULO%2016.pdf>. ISBN 968-5520 08-9

SEILSEPOUR, Mohsen y RASHIDI, Majid. Modeling of soil cation exchange capacity based on soil colloidal matrix. En : JAES : American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences. Vol. 3, No. 3 (oct. 2008); p. 365-369. ISSN 1818-6769

SKIPTON, Sharon O.; DVORAK, Bruce I. y NIEMEYER, Shirley M. Drinking water treatment : water softening (ion exchange) [Online]. Auspicio : University of Nebraska-Lincoln Extension, Institute of Agriculture and Natural Resources. Lincoln (Nebraska, US). University of Nebraska-Lincoln. Publicado en el 2003. Revisado en octubre del 2008 [Citado el 3 de mayo de 2010]. Serie G1491. Acceso disponible en internet: <<http://www.ianrpubs.unl.edu/sendlt/g1491.pdf>>

SOTO, Jacinto. Potencial contaminación por cromo en el proceso de refinación del petróleo. Lima, 2006, 134 p. Trabajo monográfico (Ingeniero Químico). Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Química e Ingeniería Química. EAP. de Ingeniería Química.

TÉLLEZ MOSQUERA, Jairo. METALES PESADOS Y METALOIDES : CROMO. En : Ministerio de la Protección Social y la Facultad de Medicina de la Universidad Nacional de Colombia. URGENCIAS TOXICOLÓGICAS [Online]. Encolombia. s.f. s/l. [Citado el 31 de agosto de 2011]. Capítulo 7. Acceso disponible en internet: <<http://www.encolombia.com/medicina/Urgenciastoxicologicas/Contenido.htm>>

TORRES, María. Aporte al conocimiento de la geología y la estratigrafía de la formación Popayán, departamento del Cauca. En : Novedades Colombianas. No. 7, (1997); p. 4-28. ISSN – 0121-3520

UNIVERSIDAD DE OVIEDO. Laboratorio integrado sobre métodos analíticos, caracterización fisicoquímica y síntesis de sustancias orgánicas e inorgánicas [Online]. Gijón (Asturias). s.f. Copyright 2010 [Citado el 13 de agosto de 2011]. Práctica N° 11: Síntesis de compuestos de coordinación. p. 102-113. Acceso disponible en internet: <<http://www.unioviedo.es/QFAnalitica/trans/ExpquimDimas/EXPERIMENTACION.pdf>>

ZÚÑIGA D. Joel Orlando y VARONA P. Juan José. Diseño para la explotación e industrialización de arcillas en Ladrilleras Unidas Ltda. Pueblillo-Popayán (Cauca). Popayán, 1995, 297 p. Trabajo de grado (Ingeniero de Minas). Fundación Universitaria de Popayán. Facultad de Ingeniería. Ingeniería de Minas.

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

ARTILES VISBAL, Leticia. El artículo científico. En : Revista Cubana de Medicina General Integral [Online]. Vol. 11, No. 4 (oct-dic, 1995); p. 387-394. ISSN 0864-2125.

BOSCH, Pedro y SCHIFTER, Isaac. La zeolita : una piedra que hierve. 2 ed. México : Fondo de Cultura Económica, 1997. p. 22, 33, 35. ISBN 968-16-5257-6

CHIPERA, Steve J. y BISH, David L. Baseline studies of the clay minerals society source clays : powder x-ray diffraction analyses. En : Clays and Clay Minerals. Vol. 49, No. 5 (oct. 2001); p. 398-409.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Documentación : Presentación de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación. NTC 1486. Sexta actualización. Bogotá, D.C.: El Instituto, 2008. 36 p.

MUÑOZ MENESES R. A. *et al.* Caracterización fisicoquímica de arcillas del municipio de Guapi - costa pacífica caucana (Colombia). En : Academia Colombiana De Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Vol. 31, No. 121 (2007); p. 537-544. ISSN: 0370-3908

RODRÍGUEZ P., Antonio José. Arcillas, aporte a su conocimiento, evaluación y caracterización. Bogotá : Instituto Nacional de Investigación Geológica-Minera, 1984.

VELASCO MARTÍNEZ, Angélica María y GALINDO CABRERA, Mirtha Freddy. Planeamiento minero depósito de arcilla vereda La Venta Caldono-Cauca. Popayán, 2000, 126 p. Trabajo de grado (Ingeniero de Minas). Fundación Universitaria de Popayán. Facultad de Ingeniería. Ingeniería de Minas.

ANEXOS

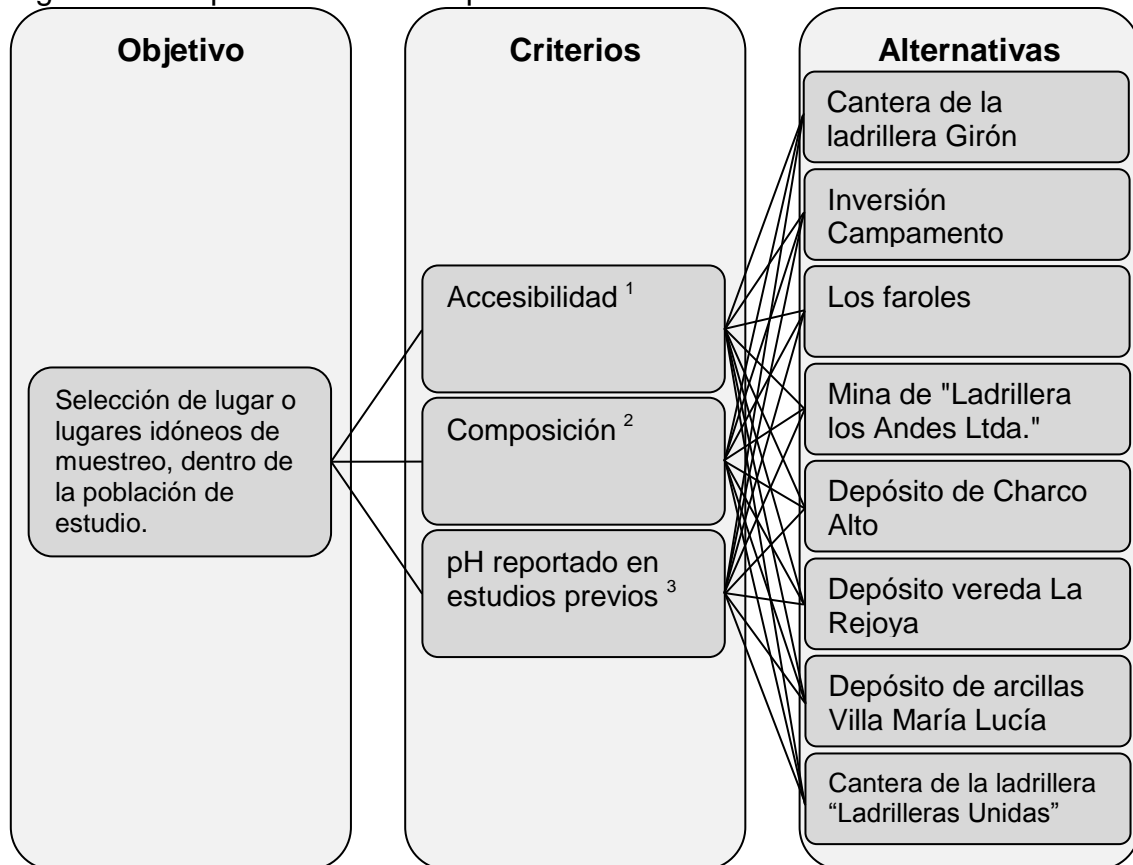
Anexo A. SELECCIÓN DE LUGARES DE MUESTREO

Se emplea jerarquización analítica, mediante el método AHP (Analytic Hierarchy Process). Las alternativas se jerarquizan por parejas (al igual que los criterios), estableciendo cual es más importante y en qué proporción. (CORTÉS RODRÍGUEZ, 2002; SÁNCHEZ GUERRERO, 2003).

1. PROCEDIMIENTO DE SELECCIÓN

1.1 PRIMERA ETAPA. REPRESENTACIÓN DEL PROBLEMA

Figura 17. Esquematación del procedimiento de selección.



¹ Se refiere a la facilidad de acceso al lugar de toma de muestras.

² Este criterio evalúa la composición predominante de los yacimientos de arcilla.

³ Criterio que califica la idoneidad del pH.

1.2 SEGUNDA ETAPA. EVALUACIÓN DE LOS CRITERIOS DE VALORACIÓN

1.2.1 Escala de importancia. Establece los puntajes que se emplean para calificar el grado de importancia de una alternativa, con respecto a otra; o de un criterio, con respecto a otro.

Tabla 20. Escala de importancia relativa basada en la escala propuesta por Saaty (SÁNCHEZ GUERRERO, 2003).

Puntuación ¹	Definición	Explicación ²
1	Igual importancia	Dos actividades contribuyen igualmente al objetivo
3	Importancia moderada	La experiencia y el juicio están moderadamente a favor de una actividad sobre la otra
5	Importancia fuerte	La experiencia y el juicio están fuertemente a favor de una actividad sobre la otra
7	Importancia muy fuerte	Una actividad está muy fuertemente favorecida y su dominio ha sido demostrado en la práctica
9	Importancia extrema	Es máxima la importancia de una actividad sobre la otra
2,4,6,8	Valores intermedios entre los dos juicios contiguos	Cuando un término medio es necesario
Reciproco de los puntajes anteriores	Si al elemento i le fue asignado alguno de los puntajes anteriores al compararse con el elemento j, entonces j tiene el valor recíproco cuando se compara con el elemento i	

¹ El uso activo de estos valores es apreciable en los apartados siguientes dedicados a la calificación y evaluación de criterios y alternativas.

² El empleo de la expresión "actividad" puede referirse a una alternativa o a un criterio, dependiendo del contexto.

1.2.2 Criterios para seleccionar las alternativas.

- **Accesibilidad.** Este criterio se relaciona con la facilidad de acceso al lugar de toma de muestras, mediante el análisis de la complejidad vial y los medios de transporte disponibles para acceder a los yacimientos. Se tiene en cuenta cuán remotos son unos depósitos, con respecto a otros; el tipo de medios de transporte, su frecuencia y su tarifa. El estudio de la accesibilidad se realiza con base en la información consignada en la Tabla 1 (del marco referencial).

- **Composición.** Este criterio evalúa la composición predominante de los yacimientos de arcilla, en busca de minerales, que según el compendio bibliográfico, posean alta capacidad de intercambio catiónico; para ello se compara la Tabla 1, con la Tabla 2 (del marco referencial).
- **pH reportado en estudios previos.** Este criterio se basa en el planteamiento de que las cargas variables responsables en parte de la C.I.C. de ciertos minerales arcillosos, varían con el pH, desarrollando cargas positivas a pH bajo y cargas negativas a pH alto (ADAMS, 1995). La jerarquización en este contexto, consiste en señalar como yacimientos idóneos aquellos que posean reportes de pH neutros a altos y clasificando de “evitables”, aquellos que se caractericen por presentar pH bajo. La información necesaria para efectuar este análisis se encuentra consignada en la Tabla 1 (en el proyecto).

El criterio que reviste mayor importancia es la *composición*, muy por encima del *pH reportado* y la *accesibilidad*. Pese a que el pH, al igual que la composición, influye en la C.I.C., su localización dentro de la jerarquización de criterios no es tan influyente como esta última, debido a que el pH reportado no especifica cómo fue determinado, pudiéndose emplear como orientación, pero no como factor decisivo.

1.2.3 Comparación y evaluación de criterios. Los criterios o condiciones se jerarquizan por parejas, estableciendo cual es más importante y en qué proporción. En la siguiente tabla se comparan los criterios descritos en el numeral anterior.

Tabla 21. Comparación y evaluación de criterios.

Criterios	Accesibilidad	Composición	pH reportado
Accesibilidad	1	1/8	1/4
Composición	8	1	4
pH reportado	4	1/4	1

*Los puntajes asignados se basan en la Tabla 20.

Figura 18. Matriz A (comparación y evaluación de los criterios) y vector W (pesos relativos de los criterios).

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1/8 & 1/4 \\ 8 & 1 & 4 \\ 4 & 1/4 & 1 \end{pmatrix} \quad W = \begin{pmatrix} 0,0718 \\ 0,7015 \\ 0,2267 \end{pmatrix}$$

Razón de Inconsistencia. Condición: $RI < 10\%$. $RI = 0,0467$

1.3 TERCERA ETAPA. EVALUACIÓN DE LAS ALTERNATIVAS

Las siguientes alternativas se obtienen de la Tabla 1 (del marco referencial).

- A. Cantera de la Ladrillera Girón.
- B. Inversión Campamento.
- C. Los Faroles.
- D. Mina de "Ladrillera Los Andes Ltda."
- E. Depósito de Charco Alto.
- F. Depósito vereda La Rejoya.
- G. Depósito de arcillas Villa María Lucía.
- H. Cantera de la ladrillera "Ladrilleras Unidas"

1.3.1 Comparación de alternativas, de acuerdo a la Accesibilidad.

Tabla 22. Comparación de alternativas.

Alternativas	A	B	C	D	E	F	G	H
A	1	3	1	5	5	8	3	1
B	1/3	1	1/3	3	3	5	1	1/3
C	1	3	1	5	5	8	3	1
D	1/5	1/3	1/5	1	1	3	1/2	1/5
E	1/5	1/3	1/5	1	1	3	1/2	1/5
F	1/8	1/5	1/8	1/3	1/3	1	1/5	1/8
G	1/3	1	1/3	2	2	5	1	1/3
H	1	3	1	5	5	8	3	1

*Los puntajes asignados se basan en la tabla 20.

Figura 19. Matriz A (comparación y evaluación alternativas) y vector W (pesos relativos de las alternativas).

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 3 & 1 & 5 & 5 & 8 & 3 & 1 \\ 1/3 & 1 & 1/3 & 3 & 3 & 5 & 1 & 1/3 \\ 1 & 3 & 1 & 5 & 5 & 8 & 3 & 1 \\ 1/5 & 1/3 & 1/5 & 1 & 1 & 3 & 1/2 & 1/5 \\ 1/5 & 1/3 & 1/5 & 1 & 1 & 3 & 1/2 & 1/5 \\ 1/8 & 1/5 & 1/8 & 1/3 & 1/3 & 1 & 1/5 & 1/8 \\ 1/3 & 1 & 1/3 & 2 & 2 & 5 & 1 & 1/3 \\ 1 & 3 & 1 & 5 & 5 & 8 & 3 & 1 \end{pmatrix} \quad W = \begin{pmatrix} 0,2322 \\ 0,0994 \\ 0,2322 \\ 0,0469 \\ 0,0469 \\ 0,0221 \\ 0,0882 \\ 0,2322 \end{pmatrix}$$

Razón de Inconsistencia. Condición: $RI < 10\%$. $RI = 0,0131$

1.3.2 Comparación de alternativas, de acuerdo a la Composición.

Tabla 23. Comparación de alternativas.

Alternativas	A	B	C	D	E	F	G	H
A	1	1/6	1/7	1	1	1/7	2	1
B	6	1	1	5	5	1	8	6
C	7	1	1	6	6	1	9	7
D	1	1/5	1/6	1	1	1/6	3	1
E	1	1/5	1/6	1	1	1/6	3	1
F	7	1	1	6	6	1	9	7
G	1/2	1/8	1/9	1/3	1/3	1/9	1	1/2
H	1	1/6	1/7	1	1	1/7	2	1

*Los puntajes asignados se basan en la tabla 20.

Figura 20. Matriz A (comparación y evaluación alternativas) y vector W (pesos relativos de las alternativas).

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1/6 & 1/7 & 1 & 1 & 1/7 & 2 & 1 \\ 6 & 1 & 1 & 5 & 5 & 1 & 8 & 6 \\ 7 & 1 & 1 & 6 & 6 & 1 & 9 & 7 \\ 1 & 1/5 & 1/6 & 1 & 1 & 1/6 & 3 & 1 \\ 1 & 1/5 & 1/6 & 1 & 1 & 1/6 & 3 & 1 \\ 7 & 1 & 1 & 6 & 6 & 1 & 9 & 7 \\ 1/2 & 1/8 & 1/9 & 1/3 & 1/3 & 1/9 & 1 & 1/2 \\ 1 & 1/6 & 1/7 & 1 & 1 & 1/7 & 2 & 1 \end{pmatrix} \quad W = \begin{pmatrix} 0,0437 \\ 0,2463 \\ 0,2716 \\ 0,0497 \\ 0,0497 \\ 0,2716 \\ 0,0239 \\ 0,0437 \end{pmatrix}$$

Razón de Inconsistencia. Condición: $RI < 10\%$. $RI = 0,0082$

1.3.3 Comparación de alternativas, de acuerdo al pH reportado en estudios previos.

Tabla 24. Comparación de alternativas.

Alternativas	A	B	C	D	E	F	G	H
A	1	3	3	3	4	4	3	4
B	1/3	1	1	1	2	2	1	2
C	1/3	1	1	1	2	2	1	2
D	1/3	1	1	1	2	2	1	2
E	1/4	1/2	1/2	1/2	1	1	1	1
F	1/4	1/2	1/2	1/2	1	1	1	1
G	1/3	1	1	1	1	1	1	2
H	1/4	1/2	1/2	1/2	1	1	1/2	1

*Los puntajes asignados se basan en la tabla 20.

Figura 21. Matriz A (comparación y evaluación alternativas) y vector W (pesos relativos de las alternativas).

$$A = \begin{Bmatrix} 1 & 3 & 3 & 3 & 4 & 4 & 3 & 4 \\ 1/3 & 1 & 1 & 1 & 2 & 2 & 1 & 2 \\ 1/3 & 1 & 1 & 1 & 2 & 2 & 1 & 2 \\ 1/3 & 1 & 1 & 1 & 2 & 2 & 1 & 2 \\ 1/4 & 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1/4 & 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1/3 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 2 \\ 1/4 & 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1 & 1 & 1/2 & 1 \end{Bmatrix} \quad W = \begin{Bmatrix} 0,3171 \\ 0,1232 \\ 0,1232 \\ 0,1232 \\ 0,0715 \\ 0,0715 \\ 0,1053 \\ 0,0650 \end{Bmatrix}$$

Razón de Inconsistencia. Condición: $RI < 10\%$. $RI = 0,0090$

1.4 CUARTA ETAPA. JERARQUIZACIÓN DE LAS ALTERNATIVAS

En este apartado se calculan los puntajes globales de cada alternativa, los cuales permiten establecer cual alternativa es superior a las otras.

Figura 22. Multiplicación del vector W de pesos relativos de los criterios, por el vector W de pesos relativos de las alternativas.

$$0,0718 * \begin{Bmatrix} 0,2322 \\ 0,0994 \\ 0,2322 \\ 0,0469 \\ 0,0469 \\ 0,0221 \\ 0,0882 \\ 0,2322 \end{Bmatrix} + 0,7015 * \begin{Bmatrix} 0,0437 \\ 0,2463 \\ 0,2716 \\ 0,0497 \\ 0,0497 \\ 0,2716 \\ 0,0239 \\ 0,0437 \end{Bmatrix} + 0,2267 * \begin{Bmatrix} 0,3171 \\ 0,1232 \\ 0,1232 \\ 0,1232 \\ 0,0715 \\ 0,0715 \\ 0,1053 \\ 0,0650 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0,1192 \\ 0,2078 \\ 0,2351 \\ 0,0662 \\ 0,0545 \\ 0,2083 \\ 0,0470 \\ 0,0620 \end{Bmatrix}$$

Tabla 25. Pesos totales finales de cada alternativa.

Alternativas	Pesos totales
A. Cantera de la ladrillera Girón.	0,1192
B. Inversión Campamento.	0,2078
C. Los faroles.	0,2351
D. Mina de "Ladrillera los Andes Ltda."	0,0662
E. Depósito de Charco Alto.	0,0545
F. Depósito vereda La Rejoja.	0,2083
G. Depósito de arcillas Villa María Lucía.	0,0470
H. Cantera de la ladrillera "Ladrilleras Unidas"	0,0620

De acuerdo a los puntajes contenidos en la tabla anterior, los tres lugares adecuados para tomar muestras, de acuerdo a los más altos puntajes son:

- Los Faroles.
- Depósito vereda La Rejoya.
- Inversión Campamento.

El yacimiento “Cantera de la Ladrillera Girón”, es la opción alterna a considerar, en caso de que no se puedan tomar muestras en alguno de los tres yacimientos que obtuvieron los mayores puntajes.

Anexo B. CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL DE LA MUESTRA DE CONTROL

La Tabla 26 contiene la composición de la muestra de control, determinada mediante difracción de rayos X. Estos datos fueron suministrados por el estudiante de ingeniería física de la Universidad del Cauca, el señor Hevert Dorado (DORADO, 2011).

Tabla 26. Composición.

Compuesto y/o Elemento	XRF-2047 M3 Osc-2 -Unicauca-	Compuesto y/o Elemento	XRF-2047 M3 Osc-2 -Unicauca-
SiO ₂	51,64%	Ba	121 ppm
Al ₂ O ₃	35,77%	S	166 ppm
K ₂ O	0,23%	Sr	21 ppm
Fe ₂ O ₃	4,31%	Rb	--*
Na ₂ O	0,07%	Zr	342 ppm
MgO	0,23%	Ni	29 ppm
TiO ₂	0,52%	Zn	49 ppm
CaO	0,09%	Pb	15 ppm
P ₂ O ₅	0,02%	Cr	--*
MnO	0,06%	Cu	--*

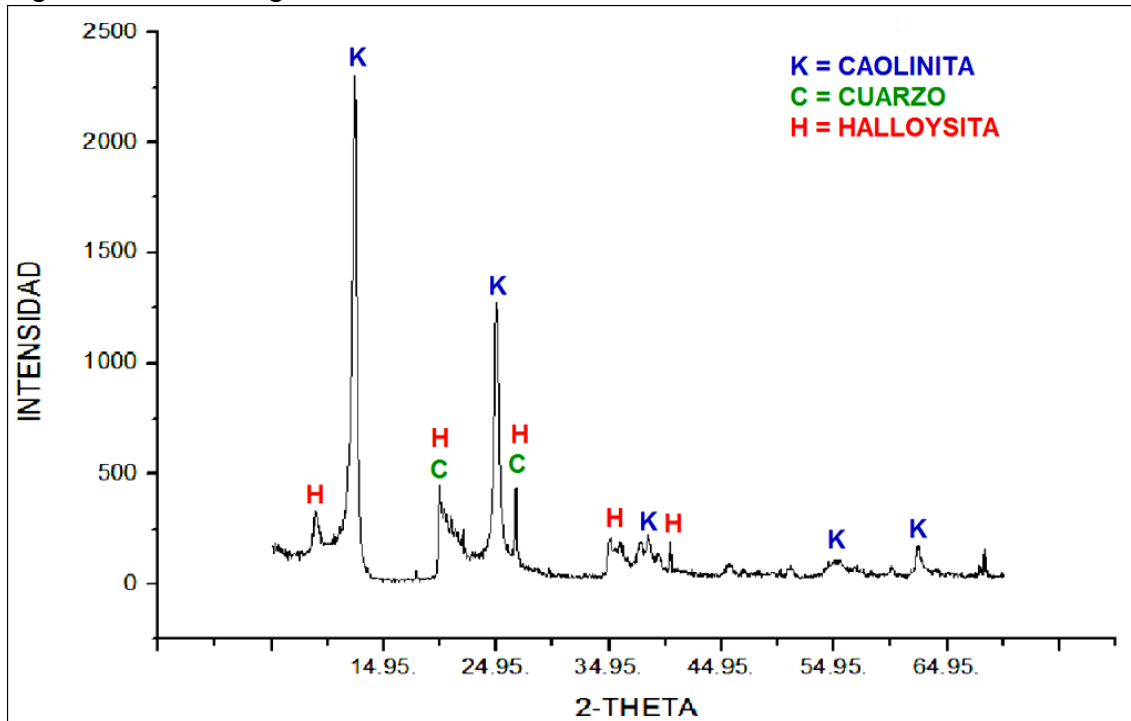
En la Figura 23, suministrada por el señor Hevert Dorado (DORADO, 2011), puede apreciarse que la composición predominante de la muestra de control es caolinita, con presencia en pequeñas proporciones de cuarzo y halloysita. Esta muestra fue clasificada como una arcilla caolinítica (DORADO, 2011).

Cada uno de los picos de gráfica contenida en la Figura 23 representa la intensidad con que se dispersan los rayos X cuando interactúan con un objeto ordenado (cristales de minerales arcillosos).

El análisis de difracción de rayos X consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra, éstos al entrar en contacto con las estructuras cristalinas del mineral arcilloso se separan en rayos difractados cuyas intensidades y direcciones

en grados (2-Theta), son medidas y representadas en difractogramas, como el ilustrado en la Figura 23.

Figura 23. Difractograma de la muestra control.



Nótese en la anterior figura, que los picos característicos de la caolinita (K) son relativamente mayores que aquellos correspondientes a cuarzo (C) y a halloysita (H), lo cual implica que la muestra control es un mineral caolinítico con trazas de cuarzo y halloysita (DORADO, 2011).

Anexo C. PROCEDIMIENTO PARA EVALUAR LA HUMEDAD A 105 °C

Implementos y reactivos:

- Dos recipientes de aluminio de 7 oz., por cada muestra (incluyendo el control).
- Un horno de secado con temperatura ajustable.
- Una espátula limpia y seca.
- Un desecador.
- Una balanza analítica debidamente calibrada.
- Una pinza para crisol.
- De 20 a 30 gramos de cada muestra, procesados según el numeral 2.5.3.2.

Procedimiento:

1. Marcar y pesar los recipientes de aluminio, limpios y secos.
2. En cada recipiente de aluminio, pesar 20 gramos de muestra (procesadas según el numeral 2.5.3.2); de manera que se obtengan dos recipientes por cada muestra, cada uno con 20 gramos.
3. Precalear el horno a 105°C e introducir los recipientes de aluminio con las muestras, por un periodo de 24 horas.
4. Transcurridas las 24 horas de secado, se retiran los recipientes del horno y se dejan enfriar en un desecador durante 15 minutos.
5. Pasados los 15 minutos de enfriamiento, se retiran rápidamente los recipientes del desecador y se pesan.
6. La variación de peso debida a la humedad de la muestra, se obtiene al sumar el peso del recipiente (paso 1), más el peso inicial de la muestra (paso 2) y a este valor sustraerle el peso recipiente-muestra (paso 5).

7. El contenido de humedad se reporta en porcentaje, el cual se obtiene al multiplicar el valor obtenido en el paso anterior (paso 6), por 100 y dividir el resultado entre el peso inicial de la muestra (paso 2).
8. Los resultados obtenidos se reportan en los siguientes formatos:

Tabla 27. Formato para registrar los resultados obtenidos en el proceso de secado a 105 °C

Recipiente	Muestra	Recipiente vacío ¹ (Gramos)	Peso muestra pre secado ² (Gramos)	Peso muestra y recipiente post secado ³ (Gramos)	Peso muestra post secado ⁴ (Gramos)	Porcentaje de humedad ⁵ (Porcentaje)
1	Muestra A					
2	Muestra A					
3	Muestra B					
4	Muestra B					
5	Muestra C					
6	Muestra C					
7	Control					
8	Control					

¹ Peso del recipiente de aluminio vacío y seco.

² Peso de la muestra seca al aire, antes de someterla a secado en estufa.

³ Peso del conjunto muestra-recipiente después de salir de secado a 105 °C y haberse enfriado en un desecador hasta temperatura ambiente.

⁴ Es un valor calculado, que resulta de restar el peso del recipiente vacío (tercera columna), al peso muestra-recipiente post secado (quinta columna).

⁵ El porcentaje de humedad es la diferencia de peso entre la muestra pre secado (cuarta columna) y la muestra post secado (sexta columna), expresado como porcentaje.

Tabla 28. Formato para registrar el porcentaje de humedad promedio.

Muestra	Porcentaje de humedad promedio ¹
Muestra A	
Muestra B	
Muestra C	
Control	

¹ Estos porcentajes son los empleados para corregir el peso de las muestras, cuando se requiera hacer ajustes por humedad.

Anexo D. PROCEDIMIENTO PARA ESTIMAR EL pH

Implementos y reactivos:

- Una espátula limpia y seca.
- Un vidrio de reloj limpio y seco.
- Una probeta de 15 ml.
- Una pipeta de 25 ml.
- Una pro pipeta.
- Un vaso de precipitados de 150 ml.
- Una superficie de agitación magnética y un magneto de agitación pequeño.
- Un pH-metro debidamente calibrado.

Procedimiento:

- Pesar 10 gramos de muestra (procesadas según el numeral 2.5.3.2), en un vidrio de reloj.
- Depositar la muestra en una probeta graduada de 15 ml, sacudirla un poco para que se deposite completamente en el fondo y determinar su volumen aparente.
- Transferir la muestra a un vaso de precipitados de 150 ml.
- Con una pipeta de 25 ml, adicionar a la muestra un volumen de agua destilada equivalente a cinco veces el volumen aparente obtenido en el paso anterior, de manera que por cada volumen de muestra, se adicione cinco volúmenes de agua destilada.
- Adicionar una barra de agitación magnética y agitar a velocidad moderada durante 20 minutos.

- Después de agitar, dejar en reposo por un periodo de dos horas a tres horas.
- Culminado el periodo de reposo, se introduce el electrodo del pH-metro en la parte parcialmente sedimentada de la suspensión y se toma la lectura. Es necesario tomar varias lecturas cada dos minutos, descartando aquellas que se toman los primeros diez minutos, pues usualmente estos valores no son constantes. Transcurridos los diez minutos de adaptación del electrodo a la suspensión, se toman las lecturas de pH cada dos minutos, siendo estos los valores que se tienen en cuenta. Entre lectura y lectura, el electrodo se retira de la suspensión, se lava con agua destilada y se elimina el exceso de humedad.
- La cuantificación del pH se realiza para todas las muestras (incluyendo el control). Los valores obtenidos se reportan especificando la proporción de 1:5 v/v.
- Los resultados obtenidos se reportan en el siguiente formato:

Tabla 29. Formato para reportar los valores de pH obtenidos cada dos minutos, para cada muestra.

Muestra	Peso muestra (Gramos)	Volumen aparente ¹ (ml.)	Volumen de agua ² (ml.)	pH 1:5 v/v. cada dos minutos
Muestra A				
Muestra B				
Muestra C				
Control				

¹ Volumen relativo de las muestras, depende de la granulometría y de la compactación. La compactación similar en las muestras, se obtiene descargando suavemente la probeta sobre una superficie amortiguada, lo suficiente como para que el cambio de volumen en la muestra se torne imperceptible.

² Este volumen corresponde a cinco veces el volumen aparente de las muestras.

**Anexo E. COTIZACIONES DE REACTIVOS Y ESTIMACIÓN DEL COSTO
APROXIMADO DE LA CUANTIFICACIÓN DE C.I.C. MEDIANTE CADA UNO DE
LOS MÉTODOS PROPUESTOS**

1. COTIZACIÓN DE REACTIVOS

En la siguiente tabla, se consignan las cotizaciones suministradas por seis comercializadoras de insumos químicos, con respecto a los reactivos necesarios en cada una de las pruebas de cuantificación de C.I.C.

Tabla 30. Cotización de reactivos.

Sustancia	Precio* y presentación					
	1	2	3	4	5	6
Acetato de amonio	\$61.500 por 500 g	\$154.850 por 1 Kg	\$126.440 por 500 g	\$5.200 por 50 g	-----	\$94.650 por 500 g
Acetato de sodio	\$69.600 anhidro por 500 g	\$226.800 anhidro por 1 Kg	\$192.560 por 500 g	\$3.950 cristalizado por 100 g	\$117.650 al 99% por 100 g	\$187.250 por 250 g
Etanol concentrado	\$56.850 por litro, al 96%	\$59.150 por litro, al 96%	-----	\$5.000 por 0.5 litros, al 80-95%	-----	\$75.400 por 2,5 L
Cloruro de amonio	-----	-----	\$149.640 por 500 g	\$2.860 por 100 g	\$390.250 al 99,5%, por 500 g	\$139.700 por 500 g
Acido clorhídrico	\$44.100 por litro, 1.0 N	-----	\$70.760 por litro, al 36.5-38%	-----	-----	\$63.500 por 2,5 L al 37%
Formaldehido	\$65.000 por litro al 37%	-----	\$84.680 al 35-38% por 1 L	-----	-----	\$92.800 por 2,5 L, al 36,5%
Hidróxido de sodio	\$36.000 por litro 1.0 N	\$59.150 en lentejas grado reactivo, por 1 Kg	\$67.280 en lentejas, por 1 Kg	\$4.900 en lentejas, por 100 g	\$393.400 al 98%, por 500 g, anhidro	\$40.250 en lentejas, por 1 Kg
Cloruro de sodio	-----	\$39.450 por Kg	\$54.520 por 1 Kg	\$3.400 por 100 g	\$116.600 al 99,5%, por 500 g	-----
Fenolftaleína	\$70.800 por 100 g	\$88.750 por 125 g	\$103.240 por 100 g	\$3.350 por 5 g	\$85.050 por 50 g	\$82.850 por 100 g
Cloruro de bario	-----	\$187.350 por 1 Kg	\$138.040 por 500 g	\$3.950 por 50 g	\$347.700 por 100 g, al 99%	\$146.900 dihidratado , por 500 g
Trietanolamina	-----	-----	\$357.280 por 1 L	\$5.180 por 120 ml	-----	\$333.500 por 1 L

Continúa en la siguiente página.

Tabla 30. (Continuación)

Sustancia	Precio* y presentación					
	1	2	3	4	5	6
Sulfato de magnesio	\$78.900 por 500 g, heptahidratado	\$118.350 por 500 g, heptahidratado	\$184.440 por 500 g, heptahidratado	\$2.700 por 100 g	\$286.800 por 500 g, anhidro, al 99.5%	\$183.750 por 1 Kg, heptahidratado

*Incluye IVA

1. MOL LABS Quimiométricas. Bogotá, Colombia (Cotizado el 6 de octubre de 2010).
2. QUÍMICOS F.G. LTDA. Bogotá, Colombia (Cotizado el 11 de octubre de 2010).
3. Proquímica Colombiana S.A.S. Bogotá, Colombia (Cotizado el 12 de octubre de 2010).
4. BIOMEDILAB EU. Cali, Colombia (Cotizado el 12 de octubre de 2010).
5. G&G Sucesores Ltda. Bogotá, Colombia (Cotizado el 12 de octubre de 2010).
6. MERQUÍMICA Ltda. Cali, Colombia (Cotizado el 13 de octubre de 2010).

Tabla 31. Valores promedio de los reactivos.

Reactivo	Valor promedio ¹
Acetato de amonio	\$164,81/1 g
Acetato de sodio	\$452,69/1 g
Etanol concentrado 80%-96%	\$39,04/1 ml
Cloruro de amonio	\$346,95/1 g
Ácido clorhídrico	\$1790,53/0,1 eq
Formaldehído 35%-38%	\$62,27/1 mL
Hidróxido de sodio	\$317,04/1 g
Cloruro de sodio	\$90,29/1 g
Fenolftaleína	\$941,65/1 g
Cloruro de bario	\$862,65/1 g
Trietanolamina	\$244,65/1 ml
Sulfato de magnesio	\$257,95/1 g

¹ Estos valores resultan de promediar las cifras contenidas en la Tabla 30.

2. COSTO APROXIMADO DE CADA PROCEDIMIENTO DE CUANTIFICACIÓN DE C.I.C.

De acuerdo al marco referencial, algunos procedimientos de cuantificación de C.I.C. no especifican las cantidades o concentraciones de los reactivos necesarios. Para efectuar un estimativo de las cantidades y concentraciones no especificadas, se emplea como referencia el método de acetato de amonio 1 N a pH 7.0, descritos en la NTC 5167 y la NTC 5349 (INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, 2004 y 2008 respectivamente).

Los siguientes cálculos se basan en la información contenida en la Tabla 31 y consideran que cada método emplea muestras de 5 gramos y posee un blanco de reactivos.

2.1. MÉTODO DE ACETATO DE SODIO A pH 8,2.

Acetato de amonio 1 N a pH de 7, 600 ml → \$7.614,22

Acetato de sodio 1 N, 300 ml → \$11.141,61

Etanol 80% a 95%, 100 ml → \$3.904

Fotometría de llama o absorción atómica

Total estimado en reactivos: \$22.700 aproximadamente.

2.2. MÉTODO DE CLORURO DE AMONIO AL pH NATURAL DE LA MUESTRA.

Cloruro de amonio 0.2 N 300 ml → \$1.113,71

Acido clorhídrico para neutralizar 50 ml 0.1N → \$89,53

Formaldehido neutro 37% 20 ml → \$1.245,4

NaOH 0.1N 150 ml → \$190,27

Fenolftaleína 1,25 ml 1% p/p → \$11,77

Total estimado en reactivos: \$2.700 aproximadamente.

2.3. MÉTODO DE ACETATO DE AMONIO A pH DE 7

Acetato de amonio 1 N a pH de 7, 300 ml → \$3.807,11

Etanol 80% a 95%, 100 ml → \$3.904

NaCl 10% p/p, 100 ml → \$902,9

Formaldehido neutro 37% 20 ml → \$1.245,4

NaOH 0.1N 150 ml → \$190,27

Fenolftaleína 1,25 ml 1% p/p → \$11,77

Total estimado en reactivos: \$10.000 aproximadamente.

2.4. MÉTODO DEL CLORURO DE BARIO-TRJETANOLAMINA A pH 8,1 - pH 8.2

Cloruro de Bario 1 N, 150 ml → \$13.472,22

Trietanolamina 50 ml → 12.232,5

Sulfato de magnesio 1 N 150 ml → \$2.328,51

Espectrometría de emisión a 489 nm ó espectrometría de absorción atómica.

Total estimado en reactivos: \$28.000 aproximadamente.

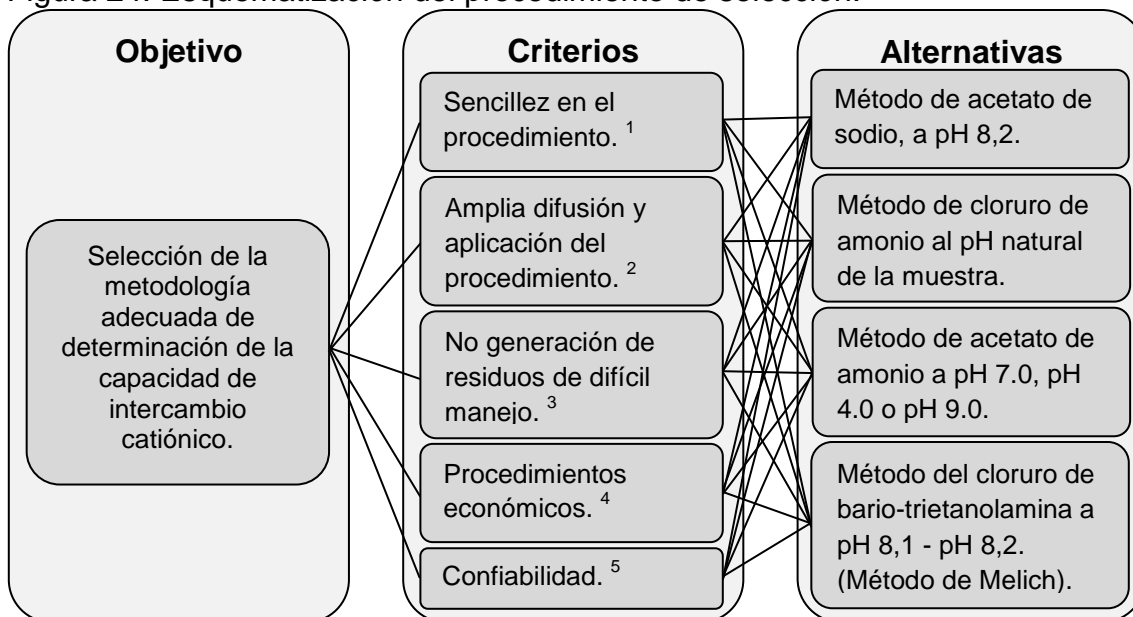
Anexo F. SELECCIÓN DE LA METODOLOGÍA ADECUADA DE DETERMINACIÓN DE CIC

Para la selección de la metodología adecuada de determinación de capacidad de intercambio catiónico, se emplea jerarquización analítica, mediante el método AHP (Analytic Hierarchy Process, por sus siglas en inglés). Las alternativas se jerarquizan por parejas (al igual que los criterios), estableciendo cual es más importante y en qué proporción. (CORTÉS RODRÍGUEZ, 2002; SÁNCHEZ GUERRERO, 2003).

1. PROCEDIMIENTO DE SELECCIÓN

1.1 PRIMERA ETAPA. REPRESENTACIÓN DEL PROBLEMA

Figura 24. Esquematación del procedimiento de selección.



¹ Relativo a la existencia de pocos pasos en el procedimiento y a la facilidad con que se pueda realizar cada etapa.

² Se relaciona con el uso extendido del procedimiento, es decir, que sean métodos de referencia, de uso común.

³ Consiste en la NO generación de sustancias contaminantes que requieran tratamientos sofisticados para ser depositados al medio, como metales pesados, sustancias radiactivas, cancerígenas, entre otros.

⁴ Este criterio califica el costo relativo de las practicas, considerando si requieren o no reactivos costosos o de difícil consecución.

⁵ Evalúa el grado de confiabilidad del método, teniendo en cuenta si presenta interferencias con las características de los materiales presentes en los lugares de muestreo.

1.2 SEGUNDA ETAPA. EVALUACIÓN DE LOS CRITERIOS DE VALORACIÓN

1.2.1 Escala de importancia. Establece los puntajes que se emplean para calificar el grado de importancia de una alternativa, con respecto a otra; o de un criterio, con respecto a otro.

Tabla 32. Escala de importancia relativa basada en la escala propuesta por Saaty (SÁNCHEZ GUERRERO, 2003).

Puntuación ¹	Definición	Explicación ²
1	Igual importancia	Dos actividades contribuyen igualmente al objetivo
3	Importancia moderada	La experiencia y el juicio están moderadamente a favor de una actividad sobre la otra
5	Importancia fuerte	La experiencia y el juicio están fuertemente a favor de una actividad sobre la otra
7	Importancia muy fuerte	Una actividad está muy fuertemente favorecida y su dominio ha sido demostrado en la práctica
9	Importancia extrema	Es máxima la importancia de una actividad sobre la otra
2,4,6,8	Valores intermedios entre los dos juicios contiguos	Cuando un término medio es necesario
Recíproco de los puntajes anteriores	Si al elemento i le fue asignado alguno de los puntajes anteriores al compararse con el elemento j, entonces j tiene el valor recíproco cuando se compara con el elemento i	

¹ El uso activo de estos valores es apreciable en los apartados siguientes dedicados a la calificación y evaluación de criterios y alternativas.

² El empleo de la expresión "actividad" puede referirse a una alternativa o a un criterio, dependiendo del contexto.

1.2.2 Criterios para seleccionar las alternativas.

C1 Sencillez en el procedimiento. Se refiere a la existencia de pocos pasos en el procedimiento y a la facilidad con que se pueda realizar cada etapa.

C2 Amplia difusión y aplicación del procedimiento. Se relaciona con el uso extendido del procedimiento, es decir, que sean métodos de referencia, de uso común.

C3 No generación de residuos de difícil manejo. Consiste en la NO generación de sustancias contaminantes que requieran tratamientos sofisticados para ser depositadas al medio, como metales pesados, sustancias radiactivas, cancerígenas, entre otros.

C4 Procedimientos económicos. Este criterio califica el costo relativo de las practicas, considerando si requieren o no reactivos costosos o de difícil consecución.

C5 Confiabilidad del procedimiento. Evalúa el grado de confiabilidad del método, teniendo en cuenta si presenta interferencias con las características de los materiales presentes en los lugares de muestreo.

1.2.3 Comparación y evaluación de criterios. Los criterios o condiciones se jerarquizan por parejas, estableciendo cual es más importante y en qué proporción. En la siguiente tabla se comparan los criterios descritos en el numeral anterior.

Tabla 33. Comparación y evaluación de criterios.

Criterios	C1	C2	C3	C4	C5
C1	1	1/5	1/8	1/2	1/5
C2	5	1	1/3	3	1
C3	8	3	1	6	2
C4	2	1/3	1/6	1	1/3
C5	5	1	1/2	3	1

*Los puntajes asignados se basan en la Tabla 32.

Figura 25. Matriz A (comparación y evaluación de los criterios) y vector W (pesos relativos de los criterios).

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1/5 & 1/8 & 1/2 & 1/5 \\ 5 & 1 & 1/3 & 3 & 1 \\ 8 & 3 & 1 & 6 & 2 \\ 2 & 1/3 & 1/6 & 1 & 1/3 \\ 5 & 1 & 1/2 & 3 & 1 \end{pmatrix} \quad W = \begin{pmatrix} 0,0447 \\ 0,2037 \\ 0,4559 \\ 0,0763 \\ 0,2194 \end{pmatrix}$$

Razón de Inconsistencia. Condición: $RI < 10\%$. $RI = 0,0090$

1.3 TERCERA ETAPA. EVALUACIÓN DE LAS ALTERNATIVAS

Alternativas:

A1 Método de acetato de sodio, a pH 8,2.

A2 Método de cloruro de amonio al pH natural de la muestra.

A3 Método de acetato de amonio a pH 7.0, pH 4.0 o pH 9.0.

A4 Método del cloruro de bario-trietanolamina a pH 8,1 - pH 8,2. También denominado método de Melich.

A continuación se procede a comparar las alternativas, con respecto a cada criterio.

1.3.1 Comparación de alternativas, de acuerdo a la sencillez en el procedimiento.

Tabla 34. Comparación de alternativas.

Alternativas	A1	A2	A3	A4
A1	1	1/3	1/3	3
A2	3	1	1	6
A3	3	1	1	6
A4	1/3	1/6	1/6	1

*Los puntajes asignados se basan en la tabla 32.

Figura 26. Matriz A (comparación y evaluación alternativas) y vector W (pesos relativos de las alternativas).

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1/3 & 1/3 & 3 \\ 3 & 1 & 1 & 6 \\ 3 & 1 & 1 & 6 \\ 1/3 & 1/6 & 1/6 & 1 \end{pmatrix} \quad W = \begin{pmatrix} 0,1476 \\ 0,3960 \\ 0,3960 \\ 0,0603 \end{pmatrix}$$

Razón de Inconsistencia. Condición: $RI < 10\%$. $RI = 0,0077$

1.3.2 Comparación de alternativas, de acuerdo a la amplia difusión y aplicación del procedimiento.

Tabla 35. Comparación de alternativas.

Alternativas	A1	A2	A3	A4
A1	1	3	1/3	6
A2	1/3	1	1/6	3
A3	3	6	1	8
A4	1/6	1/3	1/8	1

*Los puntajes asignados se basan en la tabla 32.

Figura 27. Matriz A (comparación y evaluación alternativas) y vector W (pesos relativos de las alternativas).

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 3 & 1/3 & 6 \\ 1/3 & 1 & 1/6 & 3 \\ 3 & 6 & 1 & 8 \\ 1/6 & 1/3 & 1/8 & 1 \end{pmatrix} \quad W = \begin{pmatrix} 0,2628 \\ 0,1100 \\ 0,5768 \\ 0,0504 \end{pmatrix}$$

Razón de Inconsistencia. Condición: $RI < 10\%$. $RI = 0,0389$

1.3.3 Comparación de alternativas, de acuerdo a la no generación de residuos de difícil manejo.

Tabla 36. Comparación de alternativas.

Alternativas	A1	A2	A3	A4
A1	1	1/3	1/3	3
A2	3	1	1	6
A3	3	1	1	6
A4	1/3	1/6	1/6	1

*Los puntajes asignados se basan en la tabla 32.

Figura 28. Matriz A (comparación y evaluación alternativas) y vector W (pesos relativos de las alternativas).

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1/3 & 1/3 & 3 \\ 3 & 1 & 1 & 6 \\ 3 & 1 & 1 & 6 \\ 1/3 & 1/6 & 1/6 & 1 \end{pmatrix} \quad W = \begin{pmatrix} 0,1476 \\ 0,3960 \\ 0,3960 \\ 0,0603 \end{pmatrix}$$

Razón de Inconsistencia. Condición: $RI < 10\%$. $RI = 0,0077$

1.3.4 Comparación de alternativas, de acuerdo a procedimientos económicos.

Tabla 37. Comparación de alternativas.

Alternativas	A1	A2	A3	A4
A1	1	1/6	1/5	3
A2	6	1	1	9
A3	5	1	1	7
A4	1/3	1/9	1/7	1

*Los puntajes asignados se basan en la tabla 32.

Figura 29. Matriz A (comparación y evaluación alternativas) y vector W (pesos relativos de las alternativas).

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1/6 & 1/5 & 3 \\ 6 & 1 & 1 & 9 \\ 5 & 1 & 1 & 7 \\ 1/3 & 1/9 & 1/7 & 1 \end{pmatrix} \quad W = \begin{pmatrix} 0,0974 \\ 0,4506 \\ 0,4053 \\ 0,0467 \end{pmatrix}$$

Razón de Inconsistencia. Condición: $RI < 10\%$. $RI = 0,0276$

1.3.5 Comparación de alternativas, de acuerdo a la confiabilidad del procedimiento.

Tabla 38. Comparación de alternativas.

Alternativas	A1	A2	A3	A4
A1	1	1/3	1	3
A2	3	1	3	6
A3	1	1/3	1	3
A4	1/3	1/6	1/3	1

*Los puntajes asignados se basan en la tabla 32.

Figura 30. Matriz A (comparación y evaluación alternativas) y vector W (pesos relativos de las alternativas).

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1/3 & 1 & 3 \\ 3 & 1 & 3 & 6 \\ 1 & 1/3 & 1 & 3 \\ 1/3 & 1/6 & 1/3 & 1 \end{pmatrix} \quad W = \begin{pmatrix} 0,1969 \\ 0,5330 \\ 0,1969 \\ 0,0732 \end{pmatrix}$$

Razón de Inconsistencia. Condición: $RI < 10\%$. $RI = 0,0076$

1.4 CUARTA ETAPA. JERARQUIZACIÓN DE LAS ALTERNATIVAS

En este apartado se calculan los puntajes globales de cada alternativa, los cuales permiten establecer cual alternativa es superior a las otras.

Figura 31. Multiplicación del vector W de pesos relativos de los criterios, por el vector W de pesos relativos de las alternativas.

$$\begin{aligned}
 &0,0447 * \begin{pmatrix} 0,1476 \\ 0,3960 \\ 0,3960 \\ 0,0603 \end{pmatrix} + 0,2037 * \begin{pmatrix} 0,2628 \\ 0,1100 \\ 0,5768 \\ 0,0504 \end{pmatrix} + 0,4559 * \begin{pmatrix} 0,1476 \\ 0,3960 \\ 0,3960 \\ 0,0603 \end{pmatrix} + 0,0763 * \begin{pmatrix} 0,0974 \\ 0,4506 \\ 0,4053 \\ 0,0467 \end{pmatrix} \\
 &+ 0,2194 * \begin{pmatrix} 0,1969 \\ 0,5330 \\ 0,1969 \\ 0,0732 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,1781 \\ 0,3720 \\ 0,3899 \\ 0,0601 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Tabla 39. Pesos totales finales de cada alternativa.

Alternativas	Pesos totales
Método de acetato de sodio, a pH 8,2.	0,1781
Método de cloruro de amonio al pH natural de la muestra.	0,3720
Método de acetato de amonio a pH 7.0, pH 4.0 o pH 9.0.	0,3899
Método del cloruro de bario-trietanolamina a pH 8,1 - pH 8,2. También denominado método de Melich.	0,0601

De acuerdo a los puntajes contenidos en la tabla anterior, el método que resulta más conveniente es el de acetato de amonio a pH 7.0, pH 4.0 o pH 9.0. Sin embargo, el método de cloruro de amonio a pH natural de la muestra obtuvo una puntuación levemente inferior, pudiendo emplearse, sin que las consecuencias de esta sustitución resulten relevantes.

Anexo G. SOLUCIONES NECESARIAS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE C.I.C., POR EL MÉTODO DE ACETATO DE AMONIO ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) A PH DE 7

Los volúmenes de soluciones necesarios, se estiman con base en el procedimiento descrito en la NTC 5167 (INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, 2004).

1. VOLÚMENES REQUERIDOS

- 150 ml de solución de acetato de amonio 1N a pH 7.
- 50 ml de etanol al 95%.
- 50 ml de solución de NaCl al 10%.
- 10 ml de solución de formaldehido neutralizado al 37%.
- 75 ml de solución de NaOH 0.1 N ó 37.5 ml de solución de NaOH 0.2 N ó 25 ml de solución de NaOH 0.3 N.
- Fenolftaleína, dos a tres gotas.

Al respaldar el procedimiento con un blanco de reactivos, se duplican las cantidades anteriores, quedando de la siguiente forma:

- 300 ml de solución de acetato de amonio 1N a pH 7.
- 100 ml de etanol al 95%.
- 100 ml de solución de NaCl al 10%.
- 20 ml de solución de formaldehido neutralizado al 37%.
- 150 ml de solución de NaOH 0.1 N ó 75 ml de solución de NaOH 0.2 N ó 50 ml de solución de NaOH 0.3 N.
- Fenolftaleína, cuatro a seis gotas.

2. ESTIMACIÓN DEL VOLUMEN DE NaOH REQUERIDO

La cantidad de NaOH se calcula considerando las siguientes condiciones:

- Se asume que alguna de las muestras tiene la máxima capacidad de intercambio catiónico reportada (vermiculita: 150 meq./100g; ver marco referencial, tabla 2).
- Se emplean muestras de 5 gramos.
- Concentraciones de titulante posibles entre 0.1 N y 2.0 N.
- El contenido en titulante de una bureta es suficiente para valorar la muestra.

2.1 VOLUMEN DE NaOH 0.1 N

Esta concentración (0.1 N) es la especificada por la la NTC 5167 (INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, 2004).

Ecuación 1. Máxima cantidad de equivalentes teóricos que tendría una muestra.

$$\frac{\text{equivalentes}}{1\text{muestra (5g)}} = 150 \frac{\text{meq}}{100\text{g}} * \frac{1\text{eq}}{1000\text{meq}} * \frac{5\text{g}}{1\text{ muestra (5g)}} = 0.0075 \frac{\text{eq}}{1\text{muestra (5g)}}$$

Ecuación 2. Concentración del titulante.

$$0.1\text{ N} = 0.1 \frac{\text{eq}}{\text{L}} * \frac{1\text{L}}{1000\text{ ml}} = 0,0001 \frac{\text{eq}}{\text{ml}}$$

Si se desea una mayor concentración de titulante y por consiguiente un menor volumen, se sustituye el 0.1N por el valor de concentración deseado ($0.1\text{ N} < n < 2\text{ N}$; n es la concentración deseada), en la ecuación 2.

Ecuación 3. Volumen de titulante.

$$\text{Volumen de titulante} = \frac{\text{Ecuación 1}}{\text{Ecuación 2}} = \frac{0.0075 \frac{\text{eq}}{1\text{muestra (5g)}}}{0,0001 \frac{\text{eq}}{\text{ml}}} = 75 \frac{\text{ml}}{1\text{muestra (5g)}}$$

Teóricamente, si la muestra de 5 gramos tuviese la máxima capacidad de intercambio catiónico reportada (150 meq/100g), la cantidad de titulante con una concentración de 0.1 N, sería de 75 ml. El volumen de bureta recomendado es de 75 ml mínimo.

2.2 VOLUMEN DE NaOH 0.2 N

Ecuación 4. Concentración del titulante.

$$0.2 \text{ N} = 0.2 \frac{\text{eq}}{\text{L}} * \frac{1\text{L}}{1000 \text{ ml}} = 0,0002 \frac{\text{eq}}{\text{ml}}$$

Ecuación 5. Volumen de titulante.

$$\text{Volumen de titulante} = \frac{\text{Ecuación 1}}{\text{Ecuación 4}} = \frac{0.0075 \frac{\text{eq}}{1\text{muestra (5g)}}}{0,0002 \frac{\text{eq}}{\text{ml}}} = 37.5 \frac{\text{ml}}{1\text{muestra (5g)}}$$

Teóricamente, si la muestra de 5 gramos tuviese la máxima capacidad de intercambio catiónico reportada (150 meq/100g), la cantidad de titulante con una concentración de 0.2 N, sería de 37.5 ml. El volumen de bureta recomendado es de 40 ml a 50 ml.

2.3 VOLUMEN DE NaOH 0.3 N

Ecuación 6. Concentración del titulante.

$$0.3 \text{ N} = 0.3 \frac{\text{eq}}{\text{L}} * \frac{1\text{L}}{1000 \text{ ml}} = 0,0003 \frac{\text{eq}}{\text{ml}}$$

Ecuación 7. Volumen de titulante.

$$\text{Volumen de titulante} = \frac{\text{Ecuación 1}}{\text{Ecuación 6}} = \frac{0.0075 \frac{\text{eq}}{1\text{muestra (5g)}}}{0,0003 \frac{\text{eq}}{\text{ml}}} = 25 \frac{\text{ml}}{1\text{muestra (5g)}}$$

Teóricamente, si la muestra de 5 gramos tuviese la máxima capacidad de intercambio catiónico reportada (150 meq/100g), la cantidad de titulante con una concentración de 0.3 N, sería de 25 ml. El volumen de bureta recomendado es de 25 ml mínimo.

3. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

El agua debe ser desionizada o destilada con un pH mayor a 5,6 y una conductividad eléctrica menor a 0,2 mS/m (2 μ S/cm) a 25°C. (INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, 2008)

3.1 PREPARACIÓN DE ACETATO DE AMONIO 1 N NEUTRO

Para realizar cuatro procedimientos se requieren 1200 ml de solución y 92.4 g de acetato de amonio.

Se disuelven en agua 77 g de acetato de amonio, y antes de llevarlo a volumen de un litro se ajusta el pH a 7,0 mediante hidróxido de amonio NH₄OH 0,01 N, ó ácido acético (CH₃COOH) 0,01N según sea el caso. (INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, 2008).

3.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN DE NaCl AL 10%

Para realizar cuatro procedimientos se requieren 400 ml de solución y 40 gramos de NaCl.

- 10% m/m: Pesar 50 g de NaCl y adicionar agua destilada hasta completar 500 g.
- 10% m/v: Pesar 50 g de NaCl y adicionar agua destilada hasta completar 500 ml.

3.3 PREPARACIÓN DE FORMALDEHIDO NEUTRALIZADO AL 37%

Para neutralizar el formaldehido se le adiciona NaOH 0,1 N, se deja en reposo y se estima el pH mediante un pH-metro. El procedimiento consiste en adiciones sucesivas, hasta determinar la dosis óptima.

3.4 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE NaOH

3.4.1 NaOH 0.1 N. Para realizar cuatro procedimientos se requieren 600 ml de solución y 2.4006 g de NaOH.

Ecuación 8. Masa de NaOH contenida en un litro de solución 0.1 N.

$$\frac{\text{Masa NaOH}}{1 L} = \frac{0.1 \text{ eq NaOH}}{1 L} * \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ eq NaOH}} * \frac{40.01 \text{ g de NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = \frac{4.001 \text{ g de NaOH}}{1 L}$$

Para preparar un litro de solución de NaOH 0.1 N, se disuelve en agua destilada 4.001 g de NaOH, y se lleva a volumen de un litro. La solución resultante se valora para determinar su concentración real.

3.4.2 NaOH 0.2 N. Para realizar cuatro procedimientos se requieren 300 ml de solución y 2.4006 g de NaOH.

Ecuación 9. Masa de NaOH contenida en un litro de solución 0.2 N.

$$\frac{\text{Masa NaOH}}{1 L} = \frac{0.2 \text{ eq NaOH}}{1 L} * \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ eq NaOH}} * \frac{40.01 \text{ g de NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = \frac{8.002 \text{ g de NaOH}}{1 L}$$

Para preparar 500 ml de solución de NaOH 0.2 N, se disuelve en agua destilada 4.001 g de NaOH, y se lleva a volumen de 500 ml. La solución resultante se valora para determinar su concentración real.

3.4.3 NaOH 0.3 N. Para realizar cuatro procedimientos se requieren 200 ml de solución y 2.4006 g de NaOH.

Ecuación 9. Masa de NaOH contenida en un litro de solución 0.3 N.

$$\frac{\text{Masa NaOH}}{1 L} = \frac{0.3 \text{ eq NaOH}}{1 L} * \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ eq NaOH}} * \frac{40.01 \text{ g de NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = \frac{12.003 \text{ g de NaOH}}{1 L}$$

Para preparar un litro de solución de NaOH 0.3 N, se disuelve en agua destilada 12.003 g de NaOH, y se lleva a volumen de un litro. La solución resultante se valora para determinar su concentración real.

Anexo H. PROCEDIMIENTO PARA ESTIMAR C.I.C., POR EL MÉTODO DE ACETATO DE AMONIO A pH de 7.0

El cálculo de los volúmenes de reactivos indicados en la siguiente guía se encuentra registrado en el Anexo G.

Implementos y reactivos:

- Balanza analítica.
- Frascos de vidrio o plástico de 250 ml.
- Varillas de vidrio.
- Espátula.
- Bomba de vacío.
- Embudos Buchner de porcelana.
- Papel de filtro cualitativo.
- Erlenmeyers con desprendimiento lateral.
- Bureta de 75 ml mínimo, si la concentración del titulante es de 0.1 N ó bureta de 40 ml a 50 ml, si la concentración del titulante es de 0.2 N ó bureta de 25 ml mínimo, si la concentración del titulante es de 0.3 N.
- Superficie de agitación magnética y magneto de agitación.
- 300 ml de solución de acetato de amonio 1N pH 7,0.
- 100 ml de etanol 95 %.
- 100 ml de solución de cloruro de sodio (NaCl), al 10 %.
- 20 ml de solución de formaldehído, 37 % neutralizada.

- 150 ml de solución de hidróxido de sodio (NaOH), 0,1 N valorada ó 75 ml de solución de hidróxido de sodio (NaOH), 0.2 N valorada ó 50 ml de solución de hidróxido de sodio (NaOH), 0.3 N valorada.
- Fenolftaleína, cuatro a seis gotas.

Procedimiento:

1. Pese en un frasco 5 g de muestra (procesada según el numeral 2.5.3.2).
2. Se adiciona 100 ml de acetato de amonio 1N pH 7,0.
3. Se agita durante 2 horas en superficie de agitación o con una varilla de vidrio y se deja en contacto durante la noche.
4. Se filtra al vacío.
5. Se lava lentamente el residuo sobre el embudo con 5 porciones de 10 ml de acetato de amonio.
6. Luego se lava con 5 porciones, de 10 ml cada una, de etanol al 95 %.
7. Se sustituye el erlenmeyer por otro limpio.
8. Se lava con 5 porciones, de 10 ml cada una, de solución de NaCl al 10 %.
9. Desconecte el erlenmeyer y adicione al filtrado 10 ml de formaldehído al 37 %, unas gotas de fenolftaleína y titule con NaOH, hasta cambio a color rosado pálido.
10. Estimar la capacidad de intercambio catiónico con base en la cantidad de NaOH “consumido” en la valoración anterior.
11. Se lleva simultáneamente un blanco de reactivos.
12. Los resultados obtenidos se reportan en el siguiente formato:

Tabla 40. Formato para registrar los resultados obtenidos en la valoración.

Muestra	Porcentaje de humedad ¹ %	Peso muestra ² gramos	Volumen de titulante MUESTRA ³ ml	Volumen de titulante BLANCO ⁴ ml	C.I.C. ⁵ cmol(+)Kg ⁻¹ (meq/100g)
Muestra A					
Muestra B					
Muestra C					
Control					

¹ Estimado de acuerdo al numeral 2.5.4.2.

² 5 gramos aproximadamente.

³ Volumen de NaOH empleado en la valoración de la muestra.

⁴ Volumen de NaOH empleado en el blanco de reactivos.

⁵ Capacidad de intercambio catiónico calculado de acuerdo a la ecuación 1.

Anexo I. ELABORACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL ESPECTROFOTÓMETRO, CON BASE EN EL PROCEDIMIENTO 5200D (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998)

Implementos y reactivos:

- Solución digestora. Preparar 250 mL de solución, adicionando a 100 mL de agua destilada, 2,554 g de $K_2Cr_2O_7$ estándar primario, previamente secado a 150 °C durante 2 horas, 41,75 ml de H_2SO_4 concentrado y 8,325 g $HgSO_4$. Disolver, dejen enfriar a temperatura ambiente y enrase a 250 ml.
- Acido sulfúrico. Adicione Ag_2SO_4 , en cristales o en polvo, grado reactivo o grado técnico, a H_2SO_4 concentrado, con la relación de 5.5 g Ag_2SO_4 /Kg de H_2SO_4 , dejar en reposo de uno a dos días y mezclar. Hacer los cálculos para preparar 100 mL.
- Ftalato ácido de potasio estándar (KHP, $HOOC C_6H_4 COOK$). Disolver 212,5 mg de KHP (previamente secado hasta peso contante, a 110 °C), en agua destilada y diluya hasta 250 mL. El KHP tiene una DQO teórica de 1,176 mg de O_2 /mg, y la solución fabricada tienen una DQO teórica de 249,9 $\mu g O_2$ /250 mL, 999,6 mg O_2 /L o 0,9996 mg O_2 /mL. Esta solución es estable cuando se refrigera, pero no indefinidamente. Este pendiente del crecimiento biológico apreciable. Es aconsejable preparar la solución en condiciones estériles. Una preparación por semana es satisfactoria.
- 25 celdas de digestión con su correspondiente tapa.
- Una pipeta de 10 ml.
- Una bureta de 10 ml.
- Vasos de precipitados de 50 ml.
- Soporte para bureta.
- Una pro pipeta.
- Un digestor con temporizador.
- Una gradilla.

- Una campana de extracción.
- Un espectrofotómetro.

Procedimiento:

- Preparación y digestión de estándares. Los volúmenes de soluciones de KHP no superan los 2.6 ml y se preparan por dilución de pequeños volúmenes de solución de KHP. En la siguiente tabla se consigna los volúmenes de cada estándar.

Tabla 41. Preparación de estándares para la curva de calibración.

Dicromato reducido. (moles en 1,5 mL de solución digestora) ¹	mg O ₂ equivalentes al dicromato reducido ²	KHP (mg) ³	Volumen solución de KHP (0,85 mg/mL) ⁴	Volumen de agua de dilución (mL) ⁵
5,2090 * 10 ⁻⁰⁵	2,5002	2,1260	2,60	0,00
5,2090 * 10 ⁻⁰⁵	2,5002	2,1260	2,55	0,05
5,2090 * 10 ⁻⁰⁵	2,5002	2,1260	2,50	0,10
5,1049 * 10 ⁻⁰⁵	2,4502	2,0835	2,45	0,15
5,0007 * 10 ⁻⁰⁵	2,4002	2,0410	2,40	0,20
4,8965 * 10 ⁻⁰⁵	2,3502	1,9984	2,35	0,25
4,7923 * 10 ⁻⁰⁵	2,3002	1,9559	2,30	0,30
4,6881 * 10 ⁻⁰⁵	2,2502	1,9134	2,25	0,35
4,5840 * 10 ⁻⁰⁵	2,2002	1,8709	2,20	0,40
4,4798 * 10 ⁻⁰⁵	2,1502	1,8284	2,15	0,45
4,3756 * 10 ⁻⁰⁵	2,1002	1,7858	2,10	0,50
4,2714 * 10 ⁻⁰⁵	2,0501	1,7433	2,05	0,55
4,1672 * 10 ⁻⁰⁵	2,0001	1,7008	2,00	0,60
3,6463 * 10 ⁻⁰⁵	1,7501	1,4882	1,75	0,85
3,1254 * 10 ⁻⁰⁵	1,5001	1,2756	1,50	1,10
2,6045 * 10 ⁻⁰⁵	1,2501	1,0630	1,25	1,35
2,0836 * 10 ⁻⁰⁵	1,0001	0,8504	1,00	1,60
1,5627 * 10 ⁻⁰⁵	0,7501	0,6378	0,75	1,85
1,0418 * 10 ⁻⁰⁵	0,5000	0,4252	0,50	2,20
5,2090 * 10 ⁻⁰⁶	0,2500	0,2126	0,25	2,35
0,0000 * 10 ⁺⁰⁰	0,0000	0,0000	0,00	2.60

¹ Corresponde al rango de DQO que puede cubrir la solución digestora, en mg O₂/mL.

² Es la DQO equivalente a la cantidad de dicromato reducido (primera columna).

³ Cantidad de KHP que será necesario oxidar, para que su DQO sea igual a la reportada en la segunda columna.

⁴ Volumen de solución de KHP a 0,85 mg/mL, que tendrá la cantidad de KHP reportada en la tercera columna.

⁵ Volumen de agua desionizada, necesario para que todos los estándares queden enrasados a un mismo volumen.

Cada uno de los estándares se preparan en celdas de 10 mL de capacidad, (previamente purgadas con ácido sulfúrico al 20%), se les adiciona 1,5 mL de solución digestora y con cuidado se vierte 3,5 mL de ácido sulfúrico dentro del tubo; se tapan los tubos herméticamente y se invierten varias veces para mezclar el contenido. Las muestras se digieren a 150 °C y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

Es importante conocer los volúmenes exactos de cada componente y garantizar que el volumen total sea el mismo para todos los tubos. Si el control volumétrico es complicado, transfiera la muestra digerida, diluya a un volumen conocido y lea.

- Establecimiento de la longitud de onda adecuada. Para medir la absorbancia de los estándares digeridos, asociada a la concentración de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ y Cr^{+3} , es necesario establecer la longitud de onda adecuada, para ello, se hace barrido mediante aproximaciones sucesivas, en las longitudes de onda próximas a 600 nm y a 420 nm, en busca de la máxima absorbancia para una misma concentración. Tentativamente se pueden emplear los siguientes rangos de longitud de onda para hacer el barrido: (570,630) y (395,445).
 - Lectura de estándares. Una vez seleccionadas las dos longitudes de trabajo, se hace lectura de la absorbancia de todos los estándares y se grafica absorbancia contra concentración de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ y Cr^{+3} . A longitudes de onda próximas 600 nm, se emplea como solución de referencia un blanco digerido y a longitudes de onda próximas a 420 nm, se usa agua destilada como solución de referencia.
-

Anexo J. AJUSTE DEL pH DE LA SOLUCIÓN DE Cr III MEDIANTE LA ADICIÓN DE NaOH.

Implementos y reactivos:

- Solución de Cr III (residuo sintético). Debido a que acceder a Cr III como reactivo resulta complicado ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, por ejemplo), se opta por prepararlo, reduciendo ion dicromato a ion crómico, mediante una variante del método de determinación de DQO por colorimetría a reflujo cerrado (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998).

Se busca adicionar materia orgánica en exceso, sobrepasando la capacidad oxidante del dicromato y así reducirlo en su totalidad a ion crómico.

Para preparar 150 ml de solución, con una concentración aproximada de $722,2644 \text{ mg de Cr/L}$ (máxima concentración posible en Cr III, que puede tener un residuo de prueba de DQO, de acuerdo al numeral 2.10.5, del Marco Referencial), se montan veinte celdas de digestión de DQO, adicionando a cada una: 1,5 ml de solución digestora, 3,5 ml de ácido sulfúrico y 2,6 ml de solución de KHP (0,85 mg/ml); y después se digieren a 150°C , durante dos horas y se dejan enfriar a temperatura ambiente (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998). Cada reactivo se prepara de acuerdo al Anexo I, donde también es posible apreciar que 2,6 ml de solución de KHP es suficiente para reducir la totalidad del dicromato presente en 1,5 ml de solución digestora (ver Anexo I, Tabla 41).

El volumen total de solución de Cr III será de 152 ml, con una concentración teórica de $722,2644 \text{ (mg de Cr III)/L}$.

- Solución de NaOH. Se prepara 350 mL de solución de NaOH (150 g/L), es decir, a 52.5 g de NaOH, se le adiciona agua destilada hasta completar un volumen de 350 ml, se mezcla hasta dilución completa y se almacena para uso posterior.
- Una bureta de 20 ml.
- Un soporte para bureta.
- Una superficie de agitación magnética.
- Un magneto de agitación.

- Tres vasos de precipitados (200 ml, 100 ml y 50 ml).
- Un pH-metro calibrado.

Procedimiento:

- Se monta la bureta con la solución de NaOH.
- En un vaso de precipitados de 100 ml, se depositan 20 ml de solución de Cr III, se adiciona un magneto de agitación y se somete a mezclado en la superficie de agitación.
- Se abre lentamente la llave de la bureta y se deja que discurra NaOH gota a gota, sin que cese la agitación.
- Eventualmente se detiene la adición de NaOH y la agitación; se hace lectura del pH, se observan las características de la solución.
- Se renueva la adición de NaOH y el mezclado, hasta que se obtenga un pH igual o superior a 7.
- El volumen de NaOH adicionado, la variación en el pH y en las características de la solución se redactan en la siguiente tabla.

Tabla 42. Formato para registrar los datos obtenidos en la neutralización del residuo sintético de DQO.

Volumen de NaOH adicionado (ml)	Valor de pH	Observaciones

Anexo K. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE Cr III, PARA CADA UNA DE LAS MUESTRAS DE ARCILLA

Materiales y reactivos:

- 130 ml de la solución de Cr III preparada en el Anexo J. Distribuir los 130 ml de solución de Cr III, en tres vasos de precipitados, uno con 50 ml y los dos restantes con 40 ml cada uno. El vaso que contienen los 50 ml se reserva sin modificación alguna y los otras dos reciben adición de NaOH, (de acuerdo a la información recaudada con el procedimiento del Anexo J), hasta que sus pH sean de aproximadamente 7 y aproximadamente 4, respectivamente. Así se tendrán tres soluciones, una con el pH natural de la solución (por debajo de uno), otra con un pH aproximado de 7 y otra con un pH aproximado de 4.
- 15 gramos de cada una de las muestras de arcilla.
- Espátula.
- Vidrio de reloj.
- Balanza analítica.
- Centrifugadora.
- Espectrofotómetro.
- Celdas de espectrofotómetro
- Pipeta 10 ml.
- Vasos de precipitados (50 ml, 100 ml y 50 ml).
- Gradilla.

Procedimiento para la solución a pH natural de la muestra (pH inferior a 1):

- Se deposita 10 ml de solución de Cr III a pH natural en tantas celdas (o tubos de ensayo con tapa), como muestras de arcilla haya, además de adicionar dos tubos (si hay 5 muestras de arcilla diferentes, entonces se prepararán 7 tubos).

- Pesar un gramo de cada muestra y depositarlo en uno de los tubos preparados anteriormente (una muestra por tubo, sobrando dos tubos, sin adición de muestra, solo con solución).
- Se tapan los tubos y se agitan para mezclar el contenido, se dejan en reposo por 10 minutos y se agitan nuevamente. Este procedimiento se repite hasta completar una hora; después de la cual se dejan completamente en reposo, durante una hora más. Uno de los tubos que no recibió adición de arcilla se somete al mismo procedimiento de agitación y reposo que reciben los tubos que si se les adicionó arcilla, el tubo sin arcilla restante se deja exento de cualquier tratamiento, simplemente se guarda.
- Una vez termine el periodo de reposo, los tubos que fueron sometidos a agitación, se centrifugan durante 15 minutos, se decanta el líquido sobrenadante a nuevos tubos y se adiciona nuevamente un gramo de muestra, cuidando que no haya cruce entre los tubos y las muestras de arcilla, es decir, que si en la primera tanda al tubo A, se le adicionó un gramo de arcilla A*, en la segunda ronda al sobrenadante proveniente del tubo A se le debe adicionar única y exclusivamente arcilla A*. Se repite el procedimiento de agitado y reposo descrito en el ítem anterior.
- Culminado el periodo de reposo de la segunda ronda, se ejecuta la tercera y última ronda, siguiendo las mismas indicaciones dadas en el ítem anterior. Terminada la tercera ronda, se centrifugan nuevamente los tubos, durante 15 minutos y se decanta el líquido sobrenadante.
- Se procede a hacer lectura de la absorbancia de todos los tubos, incluyendo los dos que no recibieron adición de arcilla (tanto el que se sometió a agitación, reposo y centrifugado; como el que se reservo sin tratamiento alguno). La longitud de onda adecuada y las graficas de absorbancia contra concentración se determinan de acuerdo al Anexo I.
- La absorbancia del tubo que se reserva sin tratamiento alguno y sin adición de arcilla corresponde al blanco. La absorbancia del tubo que no recibe adición de arcilla, pero que se somete a procesos de centrifugado y decantado, permite corroborar si la agitación y el decantado influyen en la reducción de la concentración de Cr III. La absorbancia de cada solución tratada con arcilla permite determinar la capacidad de remoción, usando como punto de referencia el tubo que no recibió adición de arcilla, pero que fue sometido a agitación, centrifugado y reposo.
- En caso de que la absorbancia final de alguno de los montajes que recibió tratamiento con arcilla sea cero, se debe repetir la prueba, pero adicionando

una cantidad menor de arcilla, pues este resultado estaría indicando que se trato la solución con exceso de arcilla.

- Si la absorbancia de alguno de los tubos que no recibió adición de arcilla, es cero, se considera que no es necesario tratar el residuo con arcilla, pues a ese pH, el cromo tendería a precipitar naturalmente.
- Si el volumen obtenido tras la última decantada resulta inferior a 7 ml, se adiciona agua destilada hasta superar este volumen, pero sin exceder 10 ml. Es indispensable guardar registro estricto del factor de dilución, para corregir la concentración estimada.
- Los resultados se consignan en los siguientes formatos:

Tabla 43. Formato para consignar las cantidades de arcilla y de solución empleados en el tratamiento a determinado pH.

Muestra	Volumen de muestra pre-tratamiento (ml)	Masa arcilla primer ciclo (g)	Masa arcilla segundo ciclo (g)	Masa arcilla tercer ciclo (g)
A-				
⋮				
n-Blanco 1 ¹				
n-Blanco 2 ¹				

¹ Al blanco no se le adiciona arcilla.

Cada una de las cantidades de arcilla debe corregirse con respecto a la humedad, es decir, multiplicando el valor obtenido en la balanza, por (100-%humedad/100).

Tabla 44. Formato para consignar la absorbancia de las soluciones sometidas a tratamiento con arcillas y concentración final estimada de Cr III, a determinado pH.

Muestra	Absorbancia a 602 nm	Concentración estimada de Cr III, de acuerdo a la absorbancia a 602 nm (mg Cr III/ml)	Capacidad de remoción, de acuerdo a la absorbancia a 602 nm (mg Cr III/g arcilla) ¹
A-			
⋮			
n-Blanco 1			-----
n-Blanco 2			-----

¹ La capacidad de remoción se obtiene como la diferencia entre la absorbancia del blanco y la absorbancia de la muestra en cuestión, multiplicado por el volumen inicial, dividido entre la masa total de arcilla empleada. Si la diferencia entre la absorbancia del blanco y la de la muestra en

cuestión resulta nula ó negativa, entonces la remoción será cero. Tanto n-Blanco 1, como n-Blanco 2, carecen de capacidad de remoción, ya que no se les adiciona arcilla.

² El n-Blanco 1, se somete a todos los procesos que se sometan las muestras regulares, salvo la adición de arcilla. El n-Blanco 2, se emplea solamente para obtener la concentración inicial, no se somete a procesos de centrifugado; sirviendo para estimar el efecto de el centrifugado en la concentración de Cr III.
