

**ESTUDIO DE LAS MEJORES CONDICIONES DE ADSORCION DE NIQUEL EN
ARCILLA CAOLIN DE OIBA**

**LUIS CARLOS BARRERA FUENTES
JAVIER ENRIQUE MARTINEZ CARREÑO**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2007

**ESTUDIO DE LAS MEJORES CONDICIONES DE ADSORCION DE NIQUEL EN
ARCILLA CAOLIN DE OIBA**

**LUIS CARLOS BARRERA FUENTES
JAVIER ENRIQUE MARTINEZ CARREÑO**

**Proyecto de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

**PhD HUMBERTO ESCALANTE HERNANDEZ
DIRECTOR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2007

A **DIOS**, creador y todo poderoso,
A la memoria de mi padre **GILBERTO BARRERA GARCIA** que con su partida me
enseñó el dolor más grande de la vida
A mi hija **CAROL JOHANA BARRERA** que con su llegada me enseñó la alegría
más grande de la vida
A mi madre **MARIA CONCEPCION FUENTES** que con su amor incondicional
ha estado a mi lado en todo momento
A todos aquellos que creyeron en mí.

LUIS CARLOS BARRERA FUENTES

A Dios por que sin el nada es posible.
A mi madre que con su paciencia amor y mucha comprensión me ha apoyado a cada instante para llegar a formarme como un ser útil para la comunidad.
A mi padre que me ha apoyado incluso en los momentos difíciles.
A mi hermano Yeison que siempre ha estado ahí cuando lo he necesitado.
A todos mis amigos porque con ellos aprendí mucho no solo de mi carrera si no cosas de la vida que me han servido para madurar y poder ser mejor persona.

JAVIER ENRIQUE MARTINEZ CARREÑO

AGRADECIMIENTOS

A **DIOS** que me ha entregado lo que tengo
A mi **Padre**, a quien le debo muchas enseñanzas y con su ejemplo me mostró las cosas buenas de la vida, a quien le debo todo lo que soy y todo lo que tengo
A mi **Madre**, quien con sus consejos me ha mostrado el camino correcto de la vida
Al PhD **Humberto Escalante** director del presente, quien con su ayuda y ejemplo nos guió en la consecución de nuestras metas
A los profesores **Edgar F Castillo, Álvaro Ramírez, Aristóbulo Centeno** y todos aquellos profesores de la escuela de **Ingeniería Química** de la **UIS** quienes con su paciencia y dedicación lograron infundirnos todos los conocimientos necesarios para nuestro desarrollo personal y profesional.
A el químico **Olger Mendoza** coordinador de laboratorio GIMBA por su paciencia y colaboración
A **Mónica, Sandra, Zahira, Jhon, Jairo, Jorge, José, Jesús** y todos los integrantes del grupo en el que se desarrollo el presente. GIMBA.

LUIS CARLOS BARRERA FUENTES

AGRADECIMIENTOS

A mi familia que siempre me ha apoyado y brindado todo su amor.

A Dios que siempre me ha dado fuerzas para seguir adelante

Al profesor Humberto Escalante por su paciencia y dedicación

A Olger que siempre nos ayudo cuando tuvimos dudas

A mis amigos Zahira, Mónica, Sandra, Diana, Faride, Leidy, Marlen, Ángela, Luisa,

Paola, Giovanni, Ruben, Edwin, Jhon porque siempre me dieron apoyo espiritual

para no rendirme y seguir adelante.

A Ángela, Doña Maria, Leyna y a todos los que estuvieron ahí en las buenas y en

las malas y jamás me dieron la espalda.

JAVIER ENRIQUE MARTINEZ CARREÑO

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCION	16
1. MARCO TEORICO	21
1.1. CARACTERISTICAS DE LA ARCILLA	22
1.2. PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS	26
1.2.1 Tamaño de partícula.	26
1.2.2 Morfología laminar.	26
1.2.3 Capacidad de intercambio iónico.	26
1.2.4 Área superficial.	27
1.3. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE UN SOLUTO POR MEDIO DE UNA ARCILLA	28
1.4. MODELOS PARA DESCRIBIR EL EQUILIBRIO	29
1.5. MODIFICACION DE ARCILLAS COMO ADSORBENTES DE METALES	31
2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	33
2.1. PRUEBAS PRELIMINARES	35
2.1.1 Cinética De Adsorción.	35
2.1.2 Influencia Del Ph En La Adsorción De Niquel.	36
2.2. ISOTERMAS DE ADSORCION	37
2.3. SELECCIÓN DE MODIFICANTE PARA LA ARCILLA	38
2.3.1 Modificación De La Arcilla Natural.	39

2.4. CINETICA DE MODIFICACION	39
2.5. SELECTIVIDAD DE LA ARCILLA MODIFICADA	40
2.5.1 Preparación De Solución Con Los Tres Metales.	41
3. RESULTADOS Y ANALISIS	42
3.1. PRUEBAS PRELIMINARES	42
3.1.1 Cinética De Adsorcion.	42
3.1.2 Influencia Del Ph En La Adsorción De Níquel	43
3.2. ISOTERMAS DE ADSORCION	44
3.2.1 Modelamiento Matemático	45
3.3. SELECCIÓN DEL MODIFIICANTE PARA LA ARCILLA	47
3.4. CINETICA DE DE LA ADSORCIÓN DE NIQUEL CON CAOLÍN MODIFICADO CON NaOH.	48
3.5. SELECTIVIDAD DE LA ARCILLA MODIFICADA PARA LA CAPTACIÓN DE METALES	49
4. CONCLUSIONES	51
BIBLIOGRAFIA	52
ANEXOS	57

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Clasificación de las arcillas según su estructura	23
Tabla 2. Capacidad de intercambio cationico de algunas arcillas	27
Tabla 3. Condiciones de los ensayos de cinética de adsorción.	35
Tabla 4. Condiciones de los ensayos influencia del pH	37
Tabla 5. Condiciones de los ensayos de isotermas de adsorción.	38
Tabla 6. Condiciones de los ensayos de selección de modificante	38
Tabla 7. Condiciones de los ensayos de cinética de modificación	40
Tabla 8. Condiciones de los ensayos de selectividad	41
Tabla 9. Valores del ajuste con el método de LANGMUIR, FRENDLUICH y DUBININ-RADUSHKEVICH	45
Tabla 10. Condiciones de adsorción de níquel en arcilla caolin de Oiba.	50

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Grupos tetraédricos conformados por oxígenos y silicio	22
Figura 2. Grupos octaédricos conformados por hidroxilos, magnesio, aluminio etc.	23
Figura 3. Estructura elemental del Caolín	24
Figura 4. Estructura elemental de la Illita	25
Figura 5. Diagrama de bloques. Etapas para la determinación de las mejores condiciones de adsorción de níquel en arcilla caolín de Oiba	33
Figura 6. Cinética de adsorción de níquel en arcilla natural	42
Figura 7. Curva de precipitación para el níquel a 25°C	43
Figura 8. Isotermas de adsorción arcilla natural. (Caolín de Oiba)	44
Figura 9. Isotermas de Langmuir	46
Figura 10. Selección de agente modificante.	47
Figura 11. Cinética de modificación.	49
Figura 12. Selectividad de la arcilla modificada con respecto a Ni, Cu y Zn	50

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. DIAGRAMA DE POURBAIX	57
ANEXO B. DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD PARA METALES	58

RESUMEN

TITULO ESTUDIO DE LAS MEJORES CONDICIONES DE ADSORCION DE NIQUEL EN ARCILLA CAOLIN DE OIBA*

AUTORES LUIS CARLOS; BARRERA FUENTES
JAVIER ENRIQUE MARTÍNEZ CARREÑO**

PALABRAS CLAVES Caolinita, adsorción, isothermas, níquel, intercambio iónico, modificación

DESCRIPCIÓN

En este trabajo se evaluaron las mejores condiciones de adsorción de níquel para una arcilla caolín previamente caracterizada y beneficiada proveniente de la región de Oiba Santander, obteniéndose las isothermas de adsorción a temperatura ambiente. Posteriormente esta arcilla fue sometida a un estudio de modificación con NaOH, KOH, KCl, NaCl, este ensayo se realizo a diferentes concentraciones de níquel y a dos concentraciones conocidas de modificante las cuales fueron 0.02 y 0.05 N. Los resultados muestran que la arcilla modificada con NaOH aumenta su capacidad de captación del metal de un 70% a valores por encima del 90% con unas condiciones de pH 5.0 y una temperatura de 25°C. Las isothermas fueron ajustadas con los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich obteniendo un mejor ajuste con el modelo de Langmuir utilizando como criterio el coeficiente de correlación resultante en el ajuste lineal. También se determinó que el mejor tiempo de adsorción y de modificación es de aproximadamente 1 hora, ya que después de este tiempo, se alcanza el equilibrio y por consiguiente la saturación de la arcilla. El pH del medio influye directamente en la cantidad de níquel adsorbido por la arcilla, debido a que modifica la carga interna de la estructura; a mayor pH mayor aumento de la capacidad de adsorción. Para pH por encima de 7 el níquel precipita convirtiéndose en hidróxido de níquel.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, escuela de Ingeniería Química, Director, Ph. D Humberto Escalante

ABSTRACT

TITLE **STUDY OF THE BEST CONDITIONS OF ADSORCION OF CLAY IN NIQUEL CAOLIN OF OIBA***

AUTHOR: **LUIS CARLOS BARRERA FUENTES**
JAVIER ENRIQUE MARTÍNEZ CARREÑO**

KEYWORDS **Caolinita, adsorption isotherms, nickel, ion exchange, modification**

DESCRIPTION

This study assessed the best conditions for adsorption of nickel for a kaolin clay and characterized previously benefited from the region Oiba Santander, obtaining the adsorption isotherms at room temperature. Later this clay was subjected to a study of modification with NaOH, KOH, KCl, NaCl, this trial was conducted at different concentrations of nickel and two known concentrations of modifying which were 0.02 and 0.05 N. The results show that the clay amended with NaOH increases its ability to capture the metal to a 70% values above 90% conditions with pH 5.0 and a temperature of 25 ° C. The isotherms were adjusted models Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich getting a better alignment with the Langmuir model using as a criterion the correlation coefficient resulting in linear adjustment. It was also determined that the best time of adsorption and modification is approximately 1 hour, and that after this time, a balance is reached and therefore the saturation of the clay. The pH of the medium directly influences the amount of nickel adsorbed by clay, because it modifies the burden of the internal structure, a larger increase in pH higher adsorption capacity. For pH above 7 nickel hydroxide precipitates into nickel.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, escuela de Ingeniería Química, Diretor, Ph. D Humberto Escalante

INTRODUCCION

Las empresas de electro recubrimientos generan, en sus procesos de cobrizado, niquelado y latonado, efluentes que poseen concentraciones de Cu, Ni y Zn, que exceden en 926,63; 109,02 y 168,17 ppm respectivamente los niveles permitidos por la normatividad ambiental (Decreto 1594 del 26 de junio 1984) [8]. El cobre, el níquel y el cinc a elevadas concentraciones son metales tóxicos, tal como lo describe el artículo 20 del decreto 1594, ya que el organismo de los seres humanos los retiene, no tiene la capacidad de eliminarlos y con el tiempo se van acumulando. El ingreso medio diario de cinc para humanos se estima en 0,15 µg, procedente del aire y 1 µg si procede del agua. La exposición prolongada al zinc se relaciona con la disfunción renal, enfermedades pulmonares, y puede provocar osteoporosis. El cobre es un elemento esencial para la vida humana, pero en dosis elevadas puede provocar anemia, irritación del estómago e intestino y daño renal y hepático. Los pacientes con la enfermedad de Wilson [23], pueden tener mayores riesgos en caso de sobre exposición a este metal. Finalmente el níquel es necesario para la formación de glóbulos rojos, pero en exceso es medianamente tóxico sobre exposición en el largo plazo puede provocar disminución del peso corporal, irritación de la piel y problemas cardíacos y hepáticos. [11, 12]

La empresa de herrajes y piezas metálicas FANTAXIAS LTDA, ubicada en Bucaramanga, en su proceso de electro recubrimiento genera efluentes con niveles de concentración promedio de cobre, níquel, cinc y cianuro de 930, 111 178 y 560 ppm respectivamente; las cuales sobrepasan la normatividad ambiental [8]. La empresa FANTAXIAS S.A esta interesada en el mejoramiento del medio ambiente y por consiguiente en la búsqueda de soluciones para la reducción de

los niveles de concentración de sus efluentes líquidos, antes de ser vertidos a la red urbana de alcantarillado.

La reducción de los contaminantes presentes en los efluentes industriales, se ha llevado a cabo mediante el uso de tecnologías tradicionales como: la precipitación química, la adsorción con resinas de intercambio iónico, el empleo de membranas en la aplicación de osmosis, la utilización de carbón activado., [25] también se ha empleado sustratos de aserrín de pino con este fin [24]. Sin embargo estas tecnologías presentan inconvenientes de carácter técnico y económico, razón por la cual ha surgido en las últimas décadas el empleo de materiales adsorbentes para diferentes contaminantes.

Desde hace años las arcillas vienen siendo una buena alternativa en la retención de metales pesados, debido a factores como: a) su elevada área superficial debido a la granulometría de las arcillas son de un rango $\leq 2\mu\text{m}$. b) cambios dentro de la estructura, de cationes con cargas diferentes, se da de forma natural y es independiente a las condiciones de pH. c) instauración en sus bordes y superficies, y d) la disociación de grupos hidroxilos superficiales, estos conceptos se explicaran con mejor detalle en el marco teórico.

En su estado natural las arcillas pueden adsorber diferentes compuestos, como níquel [2], cobre, níquel cobalto y manganeso [6], Zinc [20]. Sin embargo existe una serie de tratamientos físicos y químicos que permiten incrementar su capacidad de adsorción. Por ejemplo K.O. Adebawale [19] modifico un caolín con fosfatos y sulfatos para incrementar su capacidad de retención de plomo cobre zinc y cadmio. Yu. I. Tarasevich [21] empleo óxidos de aluminio y polifosfatos con el mismo objetivo, logrando mejoras en la capacidad de adsorción de metales como níquel, cobalto y cromo. Las arcillas de tipo caolinita han sido modificadas por medio de tratamiento térmico y acidificaciones con HCl con el fin de aumentar su capacidad de adsorción de iones cadmio y cobre, encontrando que a 600 °C

aumenta la fracción de sílice y alúmina en la estructura de la arcilla, mientras con el tratamiento ácido disminuye el porcentaje de sílice aumentando el de alúmina y a su vez decrece la capacidad de intercambio iónico [3].

El objetivo principal de este trabajo fue modificar una arcilla, tipo caolín para mejorar la capacidad de adsorción del níquel presente en una disolución acuosa. El mineral seleccionado fue un caolín proveniente de la vereda Barro Blanco del municipio de Oiba (Santander), que posee 37.7% de illita, 16.7% de caolinita, 20.5% de cuarzo, 4.4% de anatasa, 20.7% de amorfos [8]. Como prototipo de efluente se seleccionó el proveniente de la empresa de herrajes y piezas metálicas FANTAXIAS S.A, el cual una vez eliminado el cianuro mediante oxidación con hipoclorito, la concentración de los metales se disminuye en promedio a 200 ppm.

Mediante un beneficio a la arcilla, por el método húmedo, se consiguió retirar impurezas e incrementar la concentración de illita. El análisis de difracción de rayos X (DRX), mostró que la arcilla después del beneficio, mejoró significativamente su composición mineralógica: 53.4% de illita, 17.8% de caolinita, 11.3% de cuarzo, 2.8% de anatasa, y 14.7% de amorfos. [15]. Y el análisis químico reveló que el caolín de Oiba está compuesto por: 53% de SiO_2 , 37.9% de Al_2O_3 , 1.0% de Fe_2O_3 , 5.0% de K_2O , 0% de CaO , 1.5% de MgO y 0.9% de TiO_2 . [15]. Por consiguiente este mineral está compuesto principalmente por caolín e illita, componentes excelentes de los materiales adsorbentes.

El caolín está conformado por una estructura bilaminar que consiste en un grupo tetraédrico y uno octaédrico. La illita está conformada por una estructura trilaminar que fundamenta de un grupo octaédrico y dos tetraédricos, cuya estructura está constituida por SiO_2 y Al_2O_3 [1].

Las disoluciones acuosas para la experimentación, se prepararon a partir de cloruro de níquel hexa hidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), compuesto utilizado en la empresa Fantasías para los procesos de electro recubrimiento.

El desarrollo experimental se hizo en tres etapas, en primer término mediante una serie de pruebas preliminares, se determinó el tiempo de equilibrio y el pH límite en que se encuentra el metal disuelto. En una segunda etapa se estudió el equilibrio de la adsorción del metal, mediante arcilla en estado natural. La construcción de las isothermas permitió definir el mejor valor del pH, al cual ocurre el proceso de adsorción. Posteriormente se modificó el caolín, sometiéndose a un tratamiento químico con NaOH, NaCl, KOH, KCl, con el fin de aumentar su capacidad de adsorción de níquel, al modificar las cargas y la estructura superficial de la arcilla, aumentando y mejorando los sitios en los cuales pueden ser alojados los cationes de la solución. El aumento de la capacidad de adsorción de níquel en la arcilla modificada, depende directamente del tipo de modificante, concentración y relación del mismo con la cantidad de arcilla, además del pH y la concentración inicial de la solución, variables que se tuvieron en cuenta en el desarrollo del presente. [9].

Los resultados de la investigación mostraron que el mejor agente modificante para el caolín de OIBA, es el NaOH a concentración de 0.02 N alcanzando porcentajes de adsorción del níquel entre un 90-95% de adsorción del metal, mejorando en 20% con respecto a la arcilla natural, ajustando el pH en 5 teniendo en cuenta la presencia de cobre y de zinc en los efluentes. Los resultados de las isothermas de adsorción se ajustaron de acuerdo al modelo matemático de LANGMUIR.

La arcilla caolín de Oiba se perfila como un material adsorbente apropiado en la implementación del proceso de adsorción de metales pesados procedentes de los baños electrolíticos de la empresa FANTAXIAS S.A. pues es un material de bajo costo, de fácil extracción, transporte y de gran capacidad de retención de níquel,

en adelante se deberán realizar estudios en la implementación del mismo, en lo referente al diseño del proceso, es decir , la viabilidad de realizarlo en continuo o en batch, además de la disposición final de la arcilla cargada con los metales, tarea que se deja a consideración de estudios posteriores.

1. MARCO TEORICO

La empresa de electro recubrimientos FANTAXIAS S.A. genera, en sus procesos de cobrizado, niquelado y latonado, efluentes que poseen concentraciones de Cu, Ni y Zn, que exceden en 926,63; 109,02 y 168,17 ppm respectivamente los niveles permitidos por la normatividad ambiental (Decreto 1594 del 26 de junio 1984) [8]. Según la OMS el níquel es necesario para la formación de glóbulos rojos, pero en exceso es medianamente tóxico. No se conocen efectos de la sobreexposición de corto plazo, pero en el largo plazo puede provocar disminución del peso corporal, irritación de la piel y problemas cardíacos y hepáticos. Puede acumularse en ambientes acuáticos, pero no experimenta bio magnificación en la cadena alimentaria [11, 12].

La reducción de los contaminantes presentes en los efluentes industriales, se ha llevado a cabo mediante el uso de tecnologías tradicionales como: La precipitación química de níquel por aumento de pH, adsorción de níquel con resinas de intercambio iónico, adsorción utilizando la copolimerización de polímeros con ácido metacrílico [22]; sin embargo estas tecnologías presentan inconvenientes de carácter técnico y económico. En las últimas décadas se ha avanzado en el desarrollo de materiales adsorbentes para la captación de contaminantes en efluentes líquidos [3,22]. El caolín de Oiba – Santander se ha estudiado como adsorbente de Cu [9] obteniéndose que la arcilla modificada con NaOH y KOH optimizan la adsorción de Cu hasta un 97% y para la adsorción de Cinc [26] se obtuvo, a un pH de 5 con arcilla modificada con KOH, hasta un 95% de adsorción de Zn. Teniendo en cuenta los resultados de las anteriores investigaciones, en este trabajo se optó por explorar la viabilidad de modificar el caolín de Oiba (Santander) con el fin de utilizarlo como adsorbente del Ni presente en una disolución acuosa.

1.1. CARACTERISTICAS DE LA ARCILLA

Las arcillas o filosilicatos, son minerales que se han formado por la descomposición de la roca ígnea, debido a las altas temperaturas y presiones generadas, por la acción volcánica; cuyo tamaño de grano no supera los $2\ \mu m$ [16]. En la figura 1 se presenta la estructura molecular de las arcillas, donde se observa la unión de planos formados por iones oxígeno (O^-) e hidroxilo (OH^-). Los filosilicatos están constituidos principalmente por grupos tetraédricos $(SiO)_4^{-4}$ que se unen, compartiendo tres de sus cuatro oxígenos, formando capas de extensión infinita (en ocasiones el Al^{+3} o Fe^{+3} pueden sustituir al Si); y grupos octaédricos como se indica en la figura 2, que contienen iones hidroxilos (OH^-), Al^{+3} o Mg^{+2} que en algunos casos son sustituidos por Fe^{+2} o Fe^{+3} . Los dos anteriores grupos se unen, por medio de los oxígenos (apicales) que se encuentran libres en el grupo tetraédrico, formando lo que se conoce con el nombre de lámina, esta hace parte de la unidad estructural junto con una interláminar, en la que se pueden encontrar cationes como sodio y potasio o magnesio y calcio [1].

Figura 1. Grupos tetraédricos conformados por oxígenos y silicio

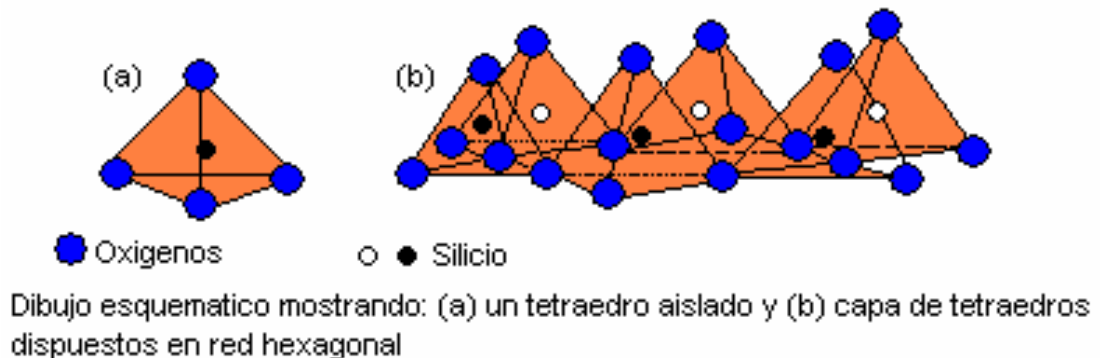
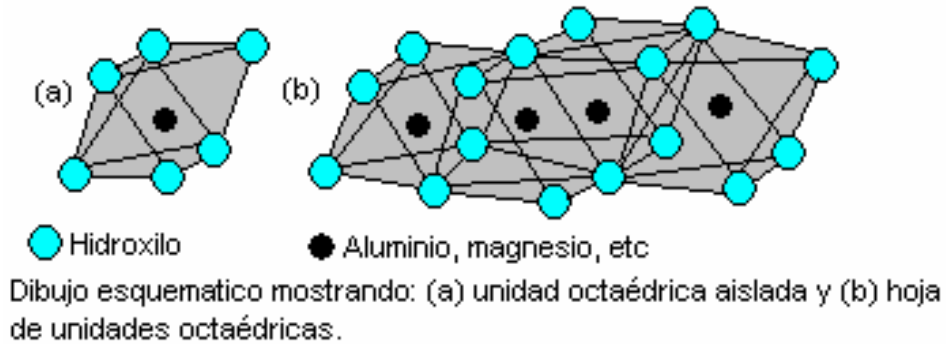


Figura 2. Grupos octaédricos conformados por hidroxilos, magnesio, aluminio etc.



Las láminas no son eléctricamente neutras, debido a las sustituciones isomórficas de cationes por otros de distintas cargas, esto permite que la arcilla se cargue eléctricamente, lo que la hace muy buena retenedora de cationes. En conjunto se mantiene un balance de cargas por la presencia de los cationes en el espacio inter laminar (espacio existente entre dos laminas) [1]. En la tabla 1 se muestran las diferentes tipos arcillas según su clasificación respecto a su estructura molecular.

Tabla 1. Clasificación de las arcillas según su estructura [14].

	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS	
BILAMINARES T : O 1:1		Caolinita		Antigorita
	CANDITAS	Nacrita	SERPENTINA	Crisotilo
		Dickita		Lizardita
		Halloisita		Bertierina
TRILAMINARES T : O : T	Pirofilita		Talco	
		Montmorillonita		Saponita
	ESMECTITAS	Beidellita	ESMECTITAS	Hectorita
		Nontronita		
	Vermiculitas		Vermiculitas	

2:1	Illitas			
		Moscovita		Biotita
	MICAS	Paragonita	MICAS	Flogopita
				Lepidolita

Las arcillas se clasifican según su estructura así:

- a) Bilaminares cuando se combinan una capa tetraédrica y una octaédrica
- b) Trilaminar cuando se combinan 2 capas tetraédricas y 1 octaédrica
- c) Trioctahédrica si todos los espacios octaédricos están ocupados.
- d) Dioctahédrica si solo están ocupados dos tercios de los espacios octaédricos

La arcilla proveniente de Oiba Santander, esta compuesta por caolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) e illita $((KH_3O) Al_2Si_3AlO_{10} \cdot (OH)_2)$ cuya estructura molecular se observa en la figura 3 y 4 respectivamente [14].

Figura 3. Estructura elemental del Caolín

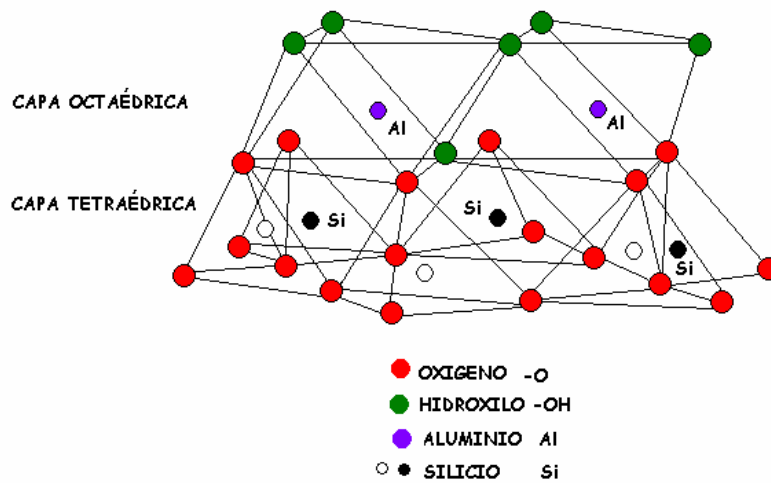
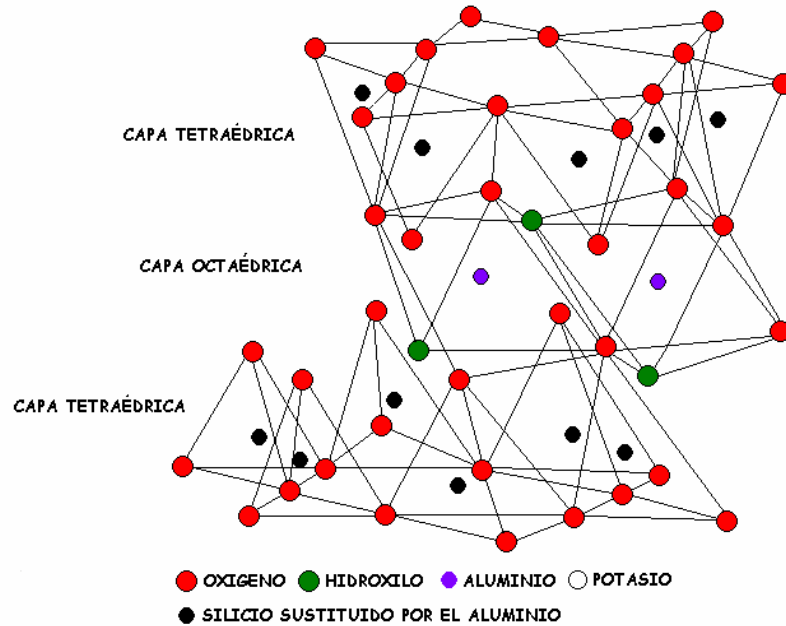


Figura 4. Estructura elemental de la Illita



La caolinita presenta una capa tetraédrica y otra octaédrica y se denomina bilaminar, mientras que la illita esta compuesta por dos capas tetraédricas y una octaédrica y se denomina trilaminar [9]. Un caolín es una arcilla que consiste principalmente en caolinita pura, o un mineral relacionado con la halloysita, metahalloysita y arcillas con alto contenido de alúmina ó sílice.

La caolinita cuya fórmula química $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ y en su forma ideal consiste en una estructura plana hexagonal, el promedio de tamaño de partículas se maneja en un rango que va de 0.1 a 100 micrones, se distingue de otras arcillas principalmente por su baja dureza o falta de abrasividad, que se encuentra entre 2 y 2,5 en la escala de Mohs; así mismo por su blancura y fácil dispersión en agua y otros líquidos. Los caolines de alta calidad son caracterizados por bajos niveles de impurezas como hierro, titanio y minerales de tierras alcalinas [4].

1.2. PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS

1.2.1 Tamaño de partícula. Las arcillas por lo general tienen un tamaño de partícula menor a $2 \mu m$, esta propiedad permite que haya mayor área de contacto entre la arcilla y la solución promoviendo una mayor adsorción del metal por la misma [1].

1.2.2 Morfología laminar. La estructura laminar de la arcilla es la característica más importante, ya que su constitución permite la adsorción de los metales pesados, por medio del intercambio iónico como se explicara a continuación.

1.2.3 Capacidad de intercambio iónico. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH; es equivalente a la medida total de cargas negativas del mineral [9]. La capacidad de intercambio iónico es una de las propiedades más importantes de las arcillas porque es el mecanismo principal de adsorción y varía según su estructura molecular. Las cargas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- **Sustituciones isomorfas.** Consisten en cambios dentro de la estructura, de cationes con cargas diferentes, se da de forma natural y es independiente a las condiciones de pH. Esta representa el 80% de la carga neta de la partícula [4].
- **Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.** Las moléculas que se encuentran en los bordes cristalinos y en la superficie, aun no han completado todas sus valencias, lo cual da origen a formación de nuevos enlaces.
- **Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.** Corresponde a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el porcentaje restante de la carga total de la arcilla, varían en función del pH y de la actividad iónica [1].

En la siguiente tabla se observan los valores de (CIC) de la arcilla caolinita y de otros tipos de arcilla que se encuentran en la naturaleza. Como se observa en la tabla 2 la caolinita posee una capacidad de intercambio pequeña, pero la illita posee una capacidad de intercambio moderada lo cual permite pensar que con la arcilla de Oiba se pueden llegar a obtener buenos resultados.

Tabla 2. Capacidad de intercambio cationico de algunas arcillas [14]

Arcilla	Capacidad de intercambio (meq/100g)
Caolinita	3-5
Halloysita	10-40
Illita	10-50
Clorita	10-50
Vermiculita	100-200
Montmorillonita	80-200
Paligorskita	20-35

1.2.4 Área superficial. Es la zona que interactúa con los iones o cationes, esta zona se carga negativamente por efecto de las sustituciones isomórficas atrayendo así los cationes de las soluciones acuosas atrapando en este caso en particular los cationes de metales pesados, más específicamente los cationes de níquel (Ni^{+2}).

La capacidad de adsorción de una arcilla está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad)

y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato [14].

Como se había mencionado, el pH es un factor influyente en la adsorción, ya que el caolín y la illita son activos en los bordes y superficies cristalinas y su capacidad de intercambio varía con el pH. Además del pH la concentración de la solución, la temperatura y el tiempo de contacto entre la arcilla y la solución, son variables que se estudiaron para observar el comportamiento de la arcilla según las condiciones del medio al que este sometida.

1.3. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE UN SOLUTO POR MEDIO DE UNA ARCILLA

El equilibrio de adsorción es un estado en el cual finaliza el intercambio iónico, esto ocurre cuando el intercambio iónico entre adsorbente (arcilla) y adsorbato (solución de níquel) alcanza una equivalencia de transferencia, lo cual no refleja cambios significativos en la adsorción, es esto lo que se conoce como saturación. El medio adsorbente (arcilla) adquiere un estado de saturación, puesto que los espacios libres que albergaba en su estructura molecular han sido ocupados por cationes (de níquel en este caso en específico) que ya han interactuado con la arcilla y por consiguiente cesa la adsorción de los cationes del metal [2].

Al representar los resultados de los equilibrios entre la cantidad de metal adsorbido y la cantidad que queda en la solución, para unas determinadas condiciones, se obtiene la isoterma de equilibrio y su ecuación se puede determinar utilizando distintos modelos. Una isoterma de adsorción es la representación de la cantidad de soluto adsorbido por unidad de adsorbente como una función de la concentración de equilibrio en el volumen de solución a temperatura constante [17].

1.4. MODELOS PARA DESCRIBIR EL EQUILIBRIO

Los dos modelos de isothermas de adsorción más utilizados para la recuperación de un único componente son los correspondientes a las ecuaciones de LANGMUIR (1915) y FREUNDLICH (1939). Describen una amplia gama de equilibrios de adsorción y permiten una interpretación sencilla de cómo se producen las interrelaciones entre una sustancia adsorbida (adsorbato) y una fase que adsorbe (adsorbente) [18].

- **Modelo de LANGMUIR.** Para este modelo la expresión que permite calcular los mg de ión metálico adsorbido por g de arcilla es la siguiente:

$$q_e = \frac{XmbC_e}{1 + bC_e}$$

Donde: R_L : Parámetro de equilibrio

C_e : Concentración de equilibrio (mg l^{-1})

b : Constante de Langmuir (l mg^{-1})

q_e : Cantidad de metal adsorbido por la arcilla en el equilibrio (mg/g).

X_m : Capacidad máxima de adsorción

Linealizando esta ecuación queda de la siguiente manera:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Xmb} + \frac{C_e}{Xm}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e}$$

• **Modelo de FREUNDLICH.** Este modelo es empleado para desarrollar modelos heterogéneos y de adsorción reversible y no está restringida a la formación de mono capas. K_f es la capacidad de adsorción del sistema la cual aumenta con el pH [20]. El valor de $1/n$ es la intensidad de adsorción del sistema y es una medida de la desviación de la adsorción desde la linealidad [20].

- Si $1/n = 1$, la adsorción es lineal. Esto significa que los sitios de adsorción son homogéneos (como en el modelo Langmuir) en energía y la interacción no toma lugar entre las especies adsorbidas.
- Si $1/n < 1$, refleja adsorción favorable, entonces la capacidad de adsorción incrementa y ocurren nuevos sitios de adsorción.
- Si $1/n > 1$, los enlaces de adsorción llegan a ser débiles, y una desfavorable adsorción toma lugar dando como resultado una disminución en la capacidad de adsorción.

La ecuación es la siguiente:

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

Donde: q_e : Cantidad de metal adsorbido por la arcilla (mg g^{-1}).

K_f : Constante de Freundlich (l g^{-1}).

C_e : Concentración en el equilibrio (mg l^{-1}).

n : Constante de Freundlich.

La forma linealizada de esta ecuación es:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

- **Modelo de DUBININ-RADUSHKEVICH.** Este modelo conceptualiza acerca de la heterogeneidad de la energía en la superficie del adsorbente y puede ser descrito en la siguiente ecuación lineal:

$$\ln q_e = \ln X_m - \beta F^2 \quad (2)$$

$$F = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (3)$$

$$E_s = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (4)$$

q_e : Cantidad adsorbida de adsorbato (mol/g)

X_m : Capacidad máxima de adsorción (mol/g)

β : Constante relacionada con la energía (KJ²/mol²)

F: Potencial polanyi

R: Constante de la ley de gas (J/mol K)

T: Temperatura (K)

C_e : Concentración en el equilibrio (mol/l)

E_s : Energía de adsorción

1.5. MODIFICACION DE ARCILLAS COMO ADSORBENTES DE METALES

La modificación de una arcilla, tiene por objeto aumentar la capacidad de adsorción de la arcilla mediante el intercambio de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar por otros cationes presentes en una disolución [3].

K.O. Adebawale, I.E. Unuabonah y B.I. Olu-Owolabi, modificaron un caolín, proveniente de Ubulu-Ukwu del estado de Nigeria, mediante la utilización de

fosfatos y sulfatos de plata ya que los iones metálicos tienen una fuerte afinidad por la arcilla modificada con fosfato, obteniendo porcentajes de adsorción de 93.28%, 80.94%, 68.99% y 61.44% para Pb_2^+ , Cu_2^+ , Zn_2^+ , and Cd_2^+ , respectivamente [19].

Yu.I. Tarasevich), G.M. Klimova, desarrollaron estudios de modificación de caolinita utilizando oxi-nitrato de aluminio y poli-fosfatos formando complejos con la caolinita modificada aumentado su capacidad de adsorción de 300 mg/g a 100 mg/g, llevando a cabo el proceso a pH por encima de 2.0, ya que a valores más bajos se producía la desorción de los iones metálicos [21].

La modificación del caolín de Oiba mediante NaCl, KCl, NaOH, KOH ha sido estudiada para la adsorción de Cu [9] y para la adsorción de Zn [26]; obteniéndose porcentajes de adsorción de hasta un 97% para Cu y un 95% para Cinc.

Tomando en cuenta los resultados de los trabajos antes mencionados, se evaluaron como agentes modificantes NaOH, KOH, NaCl y KCl, debido a que los cationes interlaminares mas frecuentes son los alcalinos como el sodio y el potasio, y en el momento de la modificación se presenta mayor afinidad por ellos. Los iones de los modificantes son intercambiados con los que se encuentran en la superficie de la unidad estructural y en los espacios interlaminares; aumentando así los sitios activos que alojaran a los cationes de los metales.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El estudio de las mejores condiciones de adsorción de níquel en arcilla caolín de Oiba se realizó en tres grandes etapas, inicialmente unas pruebas preliminares para fijar variables como el tiempo y el pH máximo de adsorción, seguida por la ejecución de las isotermas de adsorción con arcilla natural, aplicándoles modelos matemáticos de LANGMUIR, FREUNDLICH y DUBININ-RADUSHKEVICH se mantuvo como variable de respuesta el porcentaje de adsorción (1) manipulando el pH y la concentración inicial de la solución de níquel.

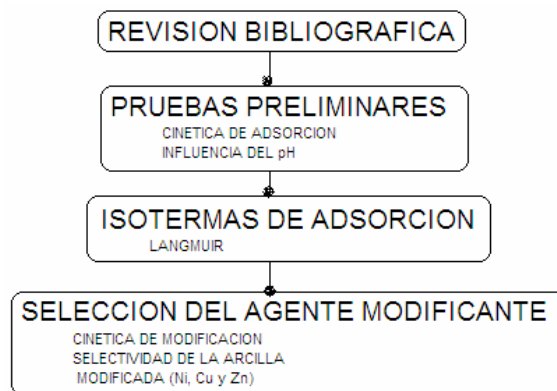
$$\% \text{ Metal Adsorbido} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Donde:

C_i= Concentración inicial de iones de metal en la disolución.

C_f= Concentración de iones de metal remanentes en la muestra después de la adsorción.

Figura 5. Diagrama de bloques. Etapas para la determinación de las mejores condiciones de adsorción de níquel en arcilla caolín de Oiba



Seguidamente se modificó la arcilla con NaOH, KOH, NaCl y KCl seleccionando aquel agente modificante que aumento en mayor proporción el % adsorción, que en estos ensayos fue la variable de respuesta. Como variables de entrada se estudiaron: el tipo de agente, la concentración y la relación de solución modificante a masa de arcilla modificada (R_2). Seleccionado el mejor modificante, se hizo un análisis de la cinética de modificación y un estudio de selectividad de la arcilla con respecto al níquel, cobre y zinc presentes en la misma solución, partiendo de concentraciones iniciales de 100 ppm de cada metal.

Después de realizar la revisión bibliográfica adecuada, en los artículos estudiados se encontraron y se analizaron las variables que debían ser manipuladas en el desarrollo experimental, a continuación se encuentra una breve explicación de cada una de ellas.

- **R1 (Adsorción).** Es la relación de los gramos de arcilla que se utilizan para adsorber el metal presente en un volumen determinado de solución del mismo [2, 3, 4].

$$R_1 = \frac{\text{Peso de arcilla (g)}}{\text{Volumen de solución de Ni (L)}} \quad (2)$$

- **R2 (Modificación).** Es la relación de los gramos de arcilla que se modifica y el volumen de solución de la sustancia modificante [9].

$$R_2 = \frac{\text{Peso de arcilla (g)}}{\text{Volumen de solución modificante (L)}} \quad (3)$$

- **pH de Adsorción.** Variable de gran importancia debido a la solubilidad del metal es inversamente proporcional a la variación de esta [4].

- **Tiempo de adsorción y modificación.** Esta variable es fijada por los ensayos de cinética, e indica en que momento se alcanza el equilibrio de cada proceso [3, 6, 7, 9].
- **Temperatura de adsorción y modificación.** Esta propiedad permaneció constante en el desarrollo del trabajo de grado, en base a estudios anteriores en los que se concluye que cambios considerables en la temperatura ($\geq 70^{\circ}\text{C}$) no producen significativos deltas en los porcentajes de adsorción con respecto a ensayos realizados a temperatura ambiente (25°C) [3, 4, 9].

2.1. PRUEBAS PRELIMINARES

Se realizaron dos pruebas preliminares con el fin de determinar el tiempo en cual la velocidad transferencia de masa de la solución a la arcilla es idénticamente igual a la transferencia de la arcilla a la solución. En segunda instancia se esperaba determinar el máximo pH en que los iones de níquel se encuentran aun en medio acuoso y en el que ocurre el proceso de adsorción en la arcilla y no un proceso de filtración del hidróxido de este metal formado a pH altos.

2.1.1 Cinética De Adsorción.

Tabla 3. Condiciones de los ensayos de cinética de adsorción.

Temperatura de adsorción	25°C
pH de adsorción	5.0
Tiempo de adsorción (horas)	1,2,3,5,8
R1	40
Concentración de níquel Ni	300 ppm

Se preparó una solución de aproximadamente 300 ppm de Ni, pesando 1,2206 gramos de cloruro de níquel hexa-hidratado y diluyendo en un litro de agua destilada, tomando de esta cinco alícuotas de 50 mL cada una. Se pesaron dos gramos de arcilla en cada uno de los cinco tarros plásticos de 100 mL de capacidad volumétrica.

$$R_1 = \frac{2 \text{ g de arcilla}}{0.05 \text{ L Sln } 300 \text{ ppm Ni}}$$

$$R_1 = 40$$

Se mezcló la solución de níquel con la arcilla y se ajustó el pH aproximadamente a cinco (entre 4.96 y 5.04) siguiendo la serie de Fibonacci se dejó adsorber cada ensayo durante tiempos de 1, 2, 3, 5 y 8 horas a temperatura ambiente y una agitación de 200 a 300 rpm.

Luego del tiempo de contacto, la mezcla se filtró, utilizando papel filtro franja azul y se separaron las fases. A la disolución acuosa se le determinó, mediante absorción atómica, la concentración de la especie metálica. Mediante un balance de masa global, se calculó el contenido de metal adsorbido por la arcilla.

Este procedimiento se realizó de idéntica forma para todos los ensayos realizados, por esta razón y para comodidad, este párrafo ulterior se resumirá con la frase “procedimiento final del ensayo”

2.1.2 Influencia Del Ph En La Adsorción De Niquel. La precipitación del níquel es un fenómeno dependiente del pH y que ocurre cuando la especie metálica en estudio no está en solución sino acompañado o formando otro tipo de compuesto como por ejemplo hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). En los diagramas de Pourbaix (anexo A) y el de solubilidad (anexo B) se observa que para concentraciones de

300 ppm el níquel precipita por encima de un pH de aproximadamente 7.0. Con este estudio se pretende encontrar el pH adecuado para la adsorción que evita la precipitación del metal. De una solución de Ni aproximadamente de 300 ppm se tomaron 7 alícuotas de 50 ml a las cuales se les ajusto el pH entre 6.00 y 10. Seguidamente se determino la concentración de níquel de cada muestra en el espectrofotómetro de absorción atómica (PERKIN ELMER modelo 3110).

Tabla 4. Condiciones de los ensayos influencia del pH

Temperatura (°C)	25
pH de solución	6,17 6,62 7,31 7,71 8,02 8,62 10,47
Concentración de níquel Ni (ppm)	300
Tiempo de ensayo	El empleado en ajustar el pH

De una solución de Ni aproximadamente de 300 ppm se tomaron 7 alícuotas de 50 mL a las cuales se les ajustó el pH entre 6.00 y 10.50 y luego se paso al procedimiento final del ensayo.

2.2. ISOTERMAS DE ADSORCION

Se prepararon soluciones madres de Níquel de concentraciones de 50, 100, 150, hasta 400 ppm tomando alícuotas de 50 mL de cada solución, mezclando cada una con 2 g de arcilla ($R_1=40$), ajustando el pH de cada muestra en 3 y dejando en contacto durante una hora, después de este tiempo se paso al procedimiento final del ensayo.

Tabla 5. Condiciones de los ensayos de isotermas de adsorción.

Temperatura de adsorción	25°C
pH de adsorción	3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0
Tiempo de adsorción (horas)	1
R1	40
Concentración de níquel Ni	50, 100, ...300 ppm

De la misma forma se realizó el procedimiento ajustando el pH a 4, 5, 6 y 7.

2.3. SELECCIÓN DE MODIFICANTE PARA LA ARCILLA

En la tabla 6 se muestran las condiciones de operación para el proceso de modificación del caolín.

Tabla 6. Condiciones de los ensayos de selección de modificante

Temperatura de modificación	25°C
pH de modificación	El que se obtiene de cada mezcla
pH de adsorción	5,0
Tiempo de modificación (horas)	24
Tiempo de adsorción (horas)	1
R1	40
R2	20, 40, 60
Concentración de níquel Ni (ppm)	100
Concentración de modificante (N)	0,02 y 0,05
Modificante	NaOH, KOH, KCl, NaCl

2.3.1 Modificación De La Arcilla Natural. Para la modificación del caolín se evaluó el NaOH, el KOH, el NaCl, y el KCl; se prepararon disoluciones a concentraciones de 0,02 y 0,05 N, utilizando reactivos de grado analítico. En diferentes matraces se mezcló 20 gramos de arcilla, con diferentes volúmenes de disoluciones modificantes; con el objeto de obtener los tres valores relaciones R2 bajo estudio, es decir $R2 = 40, 20$ y 60 . Se permitió el contacto de la mezcla durante un día, a velocidad de 200-300 rpm y temperatura ambiente. Posteriormente la mezcla se separó, la arcilla se lavó tres veces con agua destilada y se secó durante 24 horas a temperatura aproximada de 60°C ; este material fue el utilizado en los experimentos posteriores para la adsorción del metal.

Teniendo la arcilla modificada con NaOH, KOH, NaCl y KCl y seca, se trituro para obtener un tamaño de partícula pequeño; se pesaron 2 g de cada una y se le adicionaron 50 mL de solución 100 ppm de níquel, realizando el ensayo de adsorción bajo las condiciones mencionadas en la tabla 6.

Teniendo como variable de respuesta el % de adsorción, el modificante que arrojó mejores resultados fue el NaOH 0,02 N, con el cual se realizaron dos pruebas adicionales. Cinética de modificación determinara el menor tiempo de contacto de arcilla natural con solución modificante con el que se puede obtener resultados óptimos. Finalmente se determino la selectividad de la arcilla modificada con este agente respecto a Ni, Cu y Zn.

2.4. CINETICA DE MODIFICACION

Se prepararon 500 mL del mejor agente modificante, se pesaron 8 gramos de arcilla natural en un erlenmeyer y se mezclaron dejándolos en contacto bajo las condiciones de modificación que se muestran en la tabla 7.

Se pesaron 1,0003 gramos de cada arcilla modificada, se mezclaron con 25 mL de solución de níquel bajo las condiciones de adsorción descritas en la tabla 7 y transcurrido el tiempo de modificación se realizó el procedimiento final del ensayo.

Este estudio se realizó con el fin de comprobar resultados de trabajos anteriores [9 26] en los cuales se afirma que el tiempo óptimo de modificación es de una hora aproximadamente.

Tabla 7. Condiciones de los ensayos de cinética de modificación

Temperatura de modificación	25°C
pH de modificación	El que se obtiene de cada mezcla
pH de adsorción	5,0
Tiempo de modificación (horas)	1, 6, 24
Tiempo de adsorción (horas)	1
R1	40
R2	40
Concentración de níquel Ni (ppm)	100
Concentración de modificante (N)	0,02
Mejor modificante	NaOH

2.5. SELECTIVIDAD DE LA ARCILLA MODIFICADA

Tabla 8. Condiciones de los ensayos de selectividad

Temperatura de adsorción	25°C
Tiempo de modificación (horas)	1
R2	40
Agente modificante	NaOH, 0,02 N
pH de adsorción	5.0
Tiempo de adsorción (horas)	1
R1	40
Concentración de níquel Ni (ppm)	100
Concentración de níquel Cu (ppm)	100
Concentración de níquel Zn (ppm)	100

Partiendo de los resultados del ensayo anterior, se pesaron 1,0002 gramos de arcilla modificada (ver tabla 8) y se mezclaron con 25 mL de una solución que contenía los tres metales, bajo las condiciones de adsorción descritas en la tabla 8 y finalmente se realizó el procedimiento final del ensayo.

2.5.1 Preparación De Solución Con Los Tres Metales. Se pesaron 0,0405 gramos de cloruro de níquel hexahidratado, 0,0268 gramos de cloruro de cobre dihidratado y 0,02084 gramos de cloruro de zinc, se pasaron a un balón de 100 mL aforando a este volumen con agua destilada.

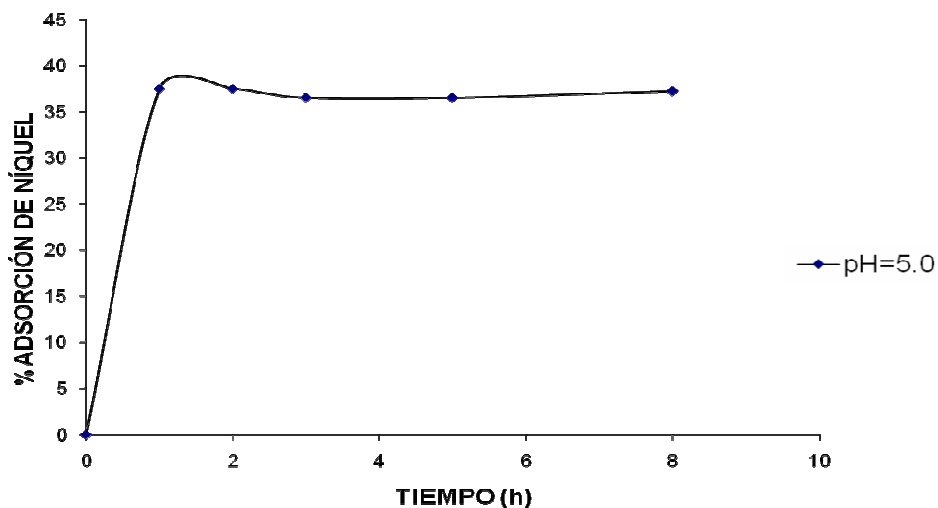
3. RESULTADOS Y ANALISIS

3.1. PRUEBAS PRELIMINARES

Los resultados de estas pruebas determinaron el tiempo en que se alcanza el equilibrio de adsorción y el pH máximo en el que se encuentra el níquel en solución.

3.1.1 Cinética De Adsorción. El resultado obtenido en estas pruebas, se puede observar en la figura 6 y fue base fundamental para el desarrollo de las siguientes etapas del desarrollo experimental fijando el tiempo para la adsorción en todos los ensayos realizados posteriormente.

Figura 6. Cinética de adsorción de níquel en arcilla natural

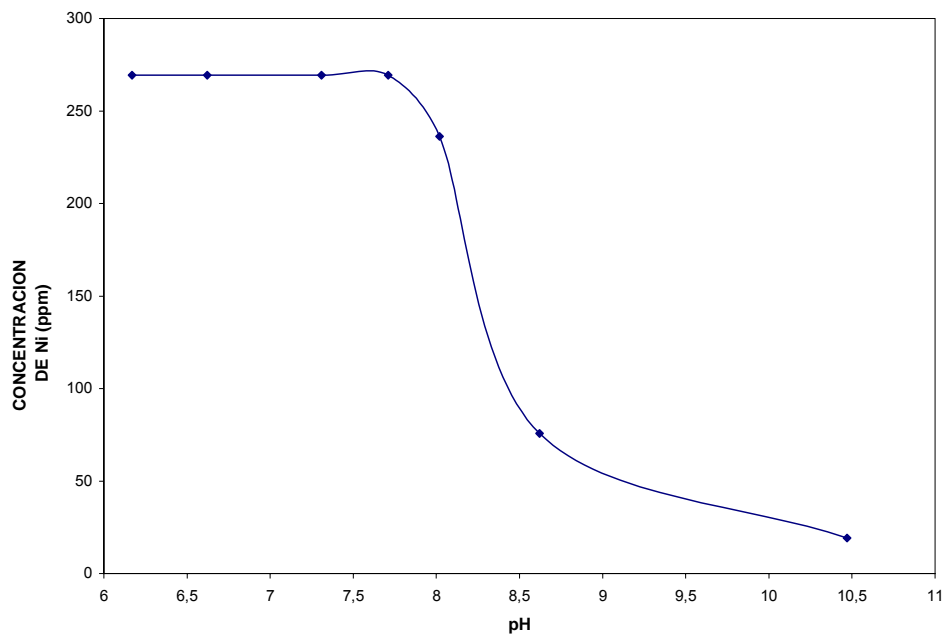


En la gráfica se observa que el porcentaje de adsorción a la primera hora de proceso alcanza un valor de 37%, y permanece constante durante las siguientes 8

horas de experimentación. El resultado anterior permite concluir que el proceso de adsorción de Níquel con caolín, a condiciones de temperatura de 25°C y pH de 5.0, puede realizarse en un tiempo de una hora; por consiguiente éstas fueron las condiciones de operación seleccionadas para las siguientes experimentaciones.

3.1.2 Influencia Del Ph En La Adsorción De Níquel

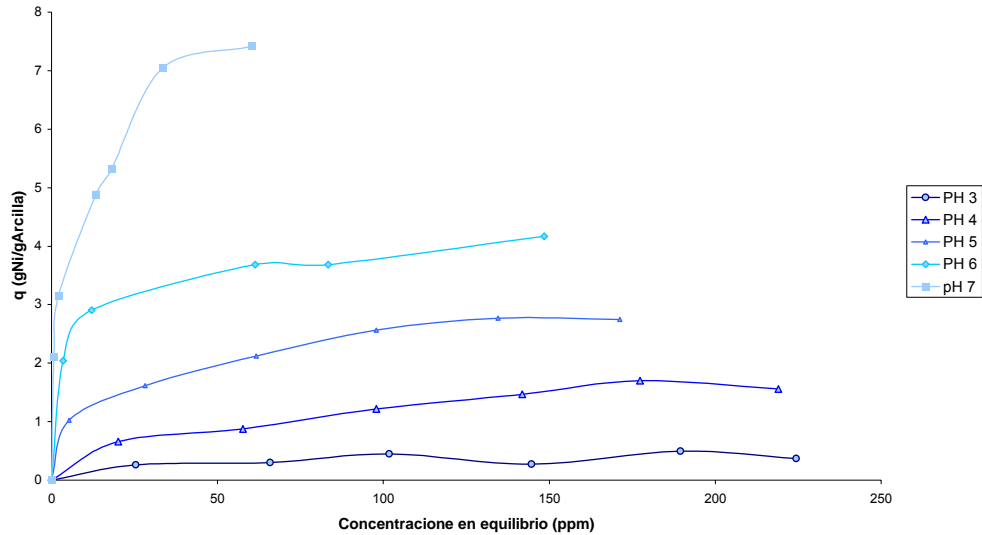
Figura 7. Curva de precipitación para el níquel a 25°C



En la figura 7 se observa que el níquel, cuando se encuentra como catión (Ni^{+2}), a una concentración de 300 ppm y una temperatura de 25°C puede llegar a precipitar a valores de pH cercanos a 8. Los anteriores resultados, así como la información suministrada por los diagramas de Pourbaix (anexo A) y de solubilidad (anexo B), permiten determinar que en el rango de pH entre 3 y 7,5 es posible llevar a cabo la adsorción del metal sin que esté llegue a precipitar en forma de hidróxido ($\text{Ni}(\text{OH})_2$).

3.2. ISOTERMAS DE ADSORCION

Figura 8. Isotermas de adsorción arcilla natural. (Caolín de Oiba)



En la figura 8 se observa que a medida que el pH aumenta, la adsorción del níquel en el caolín se favorece, debido al aumento en la carga superficial de la arcilla. Para pH 7.0 el % de adsorción aumento en forma considerable esto puede ser debido a la formación de una microprecipitación en la capa superficial de la arcilla como lo describió Brümmer et al (1984). Debido a este fenómeno y al hecho de que los metales (Ni, Cu, Zn) pueden llegar a estar mezclados en los efluentes se determino un valor de 5.0 como pH optimo para adsorción de níquel debido a estudios anteriores [4, 9, 15, 26] que concluyen que tanto el cinc como el cobre precipitan por encima de un pH mayor a este.

3.2.1 Modelamiento Matemático

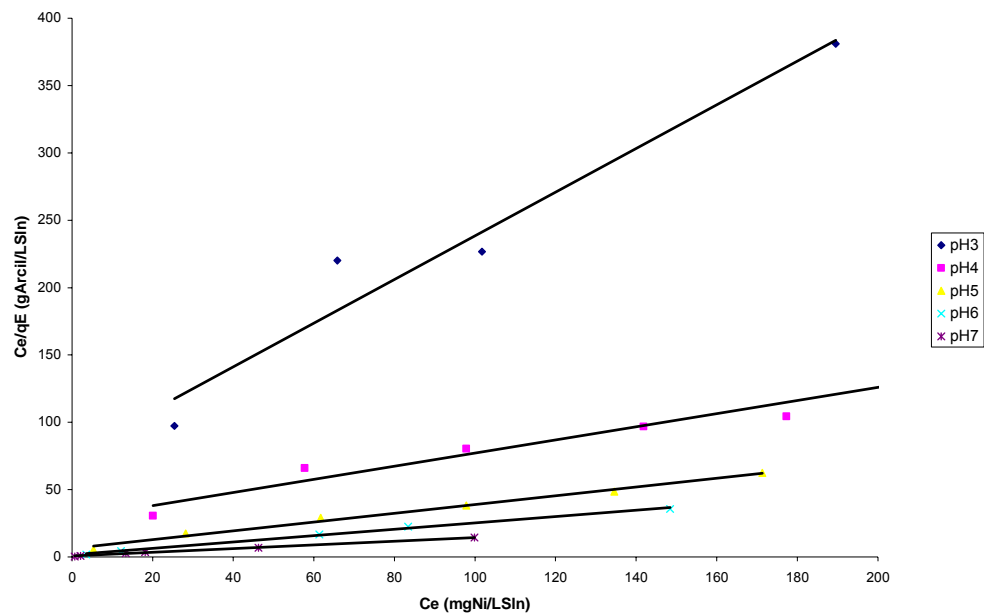
Tabla 9. Valores del ajuste con el método de LANGMUIR, FRENDLUICH y DUBININ-RADUSHKEVICH

pH	Modelo Langmuir				Modelo Freundlich			Dubinin-Radushkevich	
	Xm mgNi/gArc i-lla	B Lsln/mgN i	R _L	R ²	1 / n	K _f l/g	R ²	Xm mol/g	R ²
3	0.6169	123.6633	0.00013 9	0.950 4	0,2004	7,244 4	0,363 6	6.44E-06	0.314 6
4	2.0479	13.8545	0.00124 4	0.955 8	0,4107	5,433 8	0,956 4	2.83E-05	0.941 7
5	3.0694	2.0830	0.00823 6	0.990 0	0,3011	1,628 9	0,990 2	4.56E-0.5	0,905 6
6	4.2445	0.3772	0.04424 4	0.995 2	0,1587	1,826 4	0,764 1	7.01E-05	0,092 9
7	7.1480	0.0764	0.19414 5	0.997 5	0,2578	2,485 4	0,960 8	57621994	0,976 2

En los modelos matemáticos, para la descripción del equilibrio, el valor R^2 es la correlación del ajuste lineal, en Langmuir R_L es un factor de separación o parámetro de equilibrio; si los valores encontrados de R_L se encuentran entre 0 y 1 indica adsorción favorable, X_m es la capacidad máxima de adsorción y también aumenta a medida que aumenta el pH.

Como se observa en la tabla 9 el modelo que mejor describe el equilibrio del níquel, al ser adsorbido por el caolín de Oiba, es el modelo de Langmuir ya que los valores de R^2 fueron muy cercanos a 1 esto indica que la adsorción ocurre en zonas localizadas según la teoría de Langmuir de la monocapa [27 28], a diferencia de los otros dos modelos cuyos valores difieren.

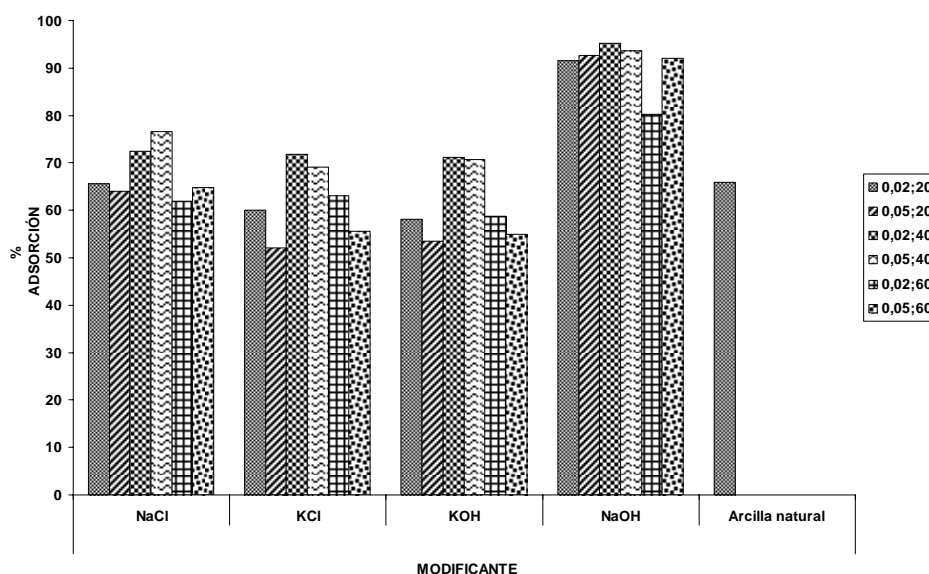
Figura 9. Isotermas de Langmuir



3.3. SELECCIÓN DEL MODIFICANTE PARA LA ARCILLA

En la figura 10 se representa el porcentaje de adsorción de níquel mediante caolín modificado con diferentes compuestos.

Figura 10. Selección de agente modificante.



Se puede observar, que el % adsorción de níquel se ha incrementado con respecto al obtenido con la arcilla natural, debido a que los agentes modificantes aumentan la carga negativa del caolín aumentando así los sitios donde se depositan los iones de níquel mediante el intercambio catiónico en la adsorción.

Con respecto a la captación del metal con arcilla natural, se observó que el mejor modificador fue el NaOH. Los incrementos en el porcentaje de adsorción del metal, con caolín modificado con KOH, NaCl y KCl en promedio fueron muy similares y cercanos al 75 %; mientras que al modificar el mineral con NaOH la adsorción alcanza porcentajes cercanos al 90%.

Al modificar el caolín con el NaCl se observó que la mejor adsorción se obtuvo para un valor de concentración de modificante de 0.05N y una relación R2 de 40, llegando a una capacidad de adsorción de 76.6%. Para el KCl el mejor resultado se obtuvo con el mismo valor de R2 pero para una concentración de la solución modificante de 0.02N, alcanzando una adsorción del 71.9%.

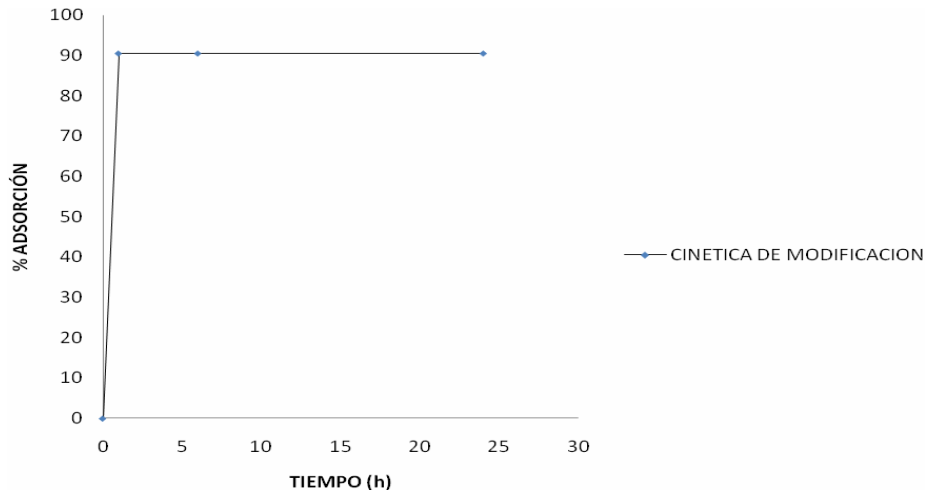
En el caso del KOH se obtuvo resultado muy cercano para R2=40 y concentraciones de modificante de 0.02 y 0.05 N con porcentajes de adsorción de 71.3 y 70.7 respectivamente. Con el NaOH se alcanzó el mejor resultado de todos los agentes modificantes obteniendo una adsorción superior al 90% para casi todas las relaciones de concentración y R2 excepto para 0.02 N y R2=60 que se obtuvo solo un 80.3%. Se podría afirmar que cualquier relación que se utilice será favorable, pero cabe resaltar que la mejor adsorción se obtuvo para R2=40 y concentración de 0.02 N de NaOH.

3.4. CINÉTICA DE LA ADSORCIÓN DE NIQUEL CON CAOLÍN MODIFICADO CON NaOH.

Partiendo de los resultados reportados en la bibliografía [9 26] se realizaron los ensayos de cinética de modificación, los cuales se representan en la figura 11 donde se observa la evolución con el tiempo, de la adsorción, cuando el proceso se realizó empleando caolín modificado con NaOH (0,02) y a una relación arcilla disolución igual a 40.

Se observa, que después de la primera hora, el tiempo de contacto en la modificación, no aumenta ni disminuye la capacidad de adsorción que adquiere la arcilla natural, es decir que las muestras que se modificaron durante 6 y 24 horas aumentaron esta propiedad en igual proporción que lo hizo la muestra que tan solo duró una hora en contacto con la solución modificante.

Figura 11. Cinetica de modificacion.

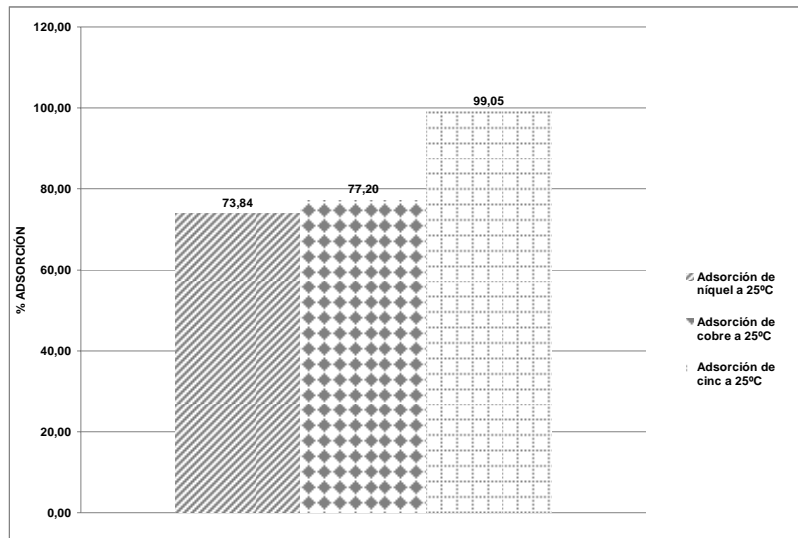


3.5. SELECTIVIDAD DE LA ARCILLA MODIFICADA PARA LA CAPTACIÓN DE METALES

En la figura 12 se representa los porcentajes de adsorción de los metales Cu, Ni y Zn, presentes en una disolución acuosa, 25 mL de esta mezclados con 1,0002 g de arcilla modificada, ajustando el pH cerca de 5, con velocidad de agitación entre 200 y 300 rpm, a temperatura ambiente.

Se observa que la selectividad del caolín modificado con una solución de hidróxido de sodio 0,02 N y $R_2 = 40$ tuvo mayor afinidad para los iones de zinc siguiendo al cobre y por último al níquel esto puede deberse a que los metales poseen diferente radio atómico y electronegatividad y esto puede influir en el momento de la adsorción según lo afirmado por Harvey N W [17]. Según esto la selectividad de los metales está dada de la siguiente manera, $Zn > Cu > Ni$ para las condiciones antes mencionadas con arcilla caolín modificada.

Figura 12. Selectividad de la arcilla modificada con respecto a Ni, Cu y Zn



Este experimento, se realizo con el fin de observar, el comportamiento de los tres metales en el proceso de adsorción con arcilla modificada y poder definir si es necesario la ubicación de varios sistemas de adsorción, en serie o en paralelo para retener mas del 90% de cada uno de los metales. ademas se muestran en la tabla 11 las mejores condiciones de obtenidas en el presente estudio.

Tabla 10. Condiciones de adsorción de níquel en arcilla caolin de Oiba.

Temperatura de adsorción	25°C
pH de adsorción	5.0
Tiempo de adsorción (horas)	1
Tiempo de modificación (horas)	1
R1	40
R2	40
Modificante	NaOH
Concentración del modificante	0,02 N
Agitación (rpm)	200-300

4. CONCLUSIONES

- El pH del medio de adsorción influye directamente en la cantidad de níquel adsorbido por la arcilla natural.
- Las isothermas de adsorción de níquel en arcilla natural se ajustan mejor al modelo de LANGMUIR, obteniendo una correlación de $R^2= 0.9504-0.9952$, lo cual indica que la adsorción ocurre en puntos localizados.
- El aumento en la capacidad de adsorción que posee la arcilla depende de varios aspectos, como el tipo de modificante, la concentración de la solución modificante y la relación de gramos de arcilla natural a modificar y litros de solución modificadora (R_2).
- Después de pasada la primera hora, el tiempo de contacto de la arcilla natural y solución modificante no varía la capacidad de adsorción de la arcilla modificada.
- Solución de NaOH de concentración 0.02 N y $R_2=40$ son las mejores condiciones para modificar arcilla y obtener % de adsorción cercanos y superiores al 90.

BIBLIOGRAFIA

1. GARCÍA ROMERO Emilia, SUÁREZ BARRIOS Mercedes. “Las arcillas: propiedades y usos” Universidad Complutense y Universidad de Salamanca, Madrid España.
2. GUPTA Susmita S., BHATTACHARYYA Krishna G. “Adsorption of Ni (II) on clays. Department of chemistry Dhubri, Assam India, department of chemistry, Gauhati University 27 July 2005.
3. SURAJ G., C.S.P. IYER, LALITHAMBIKA. “Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites”, Regional Research Laboratory, Industrial Estate. Kerala, India 22 July 1998
4. J. ECHEVERRIA, J. INDURAIN, E. CHURRIO, J. GARRIDO. “Simultaneous effect of pH, temperatura, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite”, Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, Campus Arrosadia, Pamplona España. 6 de diciembre 2002
5. CABRERA LA ROSA Augusto. “Minerales no metálicos”. Instituto Nacional de Investigación y Fomento Mineros” Lima, Perú 1965.
6. YAVUZ Ömer, ALTUNKAYNAK Yalcin, GÜZEL Fuat. “Removal of copper, níkel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite”, Department of chemistry, faculty of sciences & arts, Dicle university Diyarbakir Turkey. 18 July 2002.

7. ALVARADO CADENA Jairo, CARDOZO OJEDA Javier M. "Análisis del comportamiento de una arcilla bentonítica tipo montmorillonita en la adsorción de los iones cobre, níquel y zinc de soluciones acuosas". Trabajo de grado Universidad Industrial de Santander Facultad de Físico Químicas 2006.
8. ARIAS Jhon E, ROMERO Manuel, GUERRERO Andrés "Diseño de una herramienta matemática para evaluar la carga contaminante generada por los vertimientos líquidos de una empresa de recubrimientos metálicos". Trabajo de grado Universidad Industrial de Santander Facultad de Físico Químicas 2006.
9. ESPINOSA Mónica, PICO Sandra "Modificación de arcilla caolinítica de la región de Oiba (Santander) con bases y sales para aumentar la capacidad de adsorción de cobre en efluentes industriales". Trabajo de grado Universidad Industrial de Santander Facultad de Físico Químicas 2006
10. TREYBAL Robert E. Operaciones de Transferencia de Masa. Editorial McGraw-Hill. Segunda Edición. México (2002). pp. 629-633.
11. SCHINITMAN Norberto I, "Metales Pesados, Ambiente y Salud", Ecoportal.Net, 20-11-04, <http://www.ecoportal.net/content/view/full/37424>.
12. SELINUS Olle, "Geología Médica: Una especialidad emergente", Geological Survey of Sweden, Uppsala, Sweden, TERRÆ, Vol. 1 (1), 2004 (A1-A8), <http://www.medicalgeology.org/wordfiler/Geolog%EDa%20M%E9dica-O.htm>
13. SANTIBAÑEZ Puentes Luis, "Precipitación química y adsorción en el tratamiento de efluentes conteniendo metales disueltos", <http://www.scielo.org.pe/pdf/iigeo/v5n9/a10v5n9.pdf>

14. CARREÑO MENESES Jorge I, GALVAN MUÑOZ Diego F, “Propuesta de un sistema de beneficio por vía húmeda para la concentración de illita y caolinita en una arcilla del departamento de Santander”. Trabajo de grado Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2006

15. MIRANDA Jorge, COLES Cynthia, “Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH” Faculty of Engineering and Applied Science, Memorial University of Newfoundland, St. John's, Newfoundland, Canada A1B 3X5 14 de junio 2003.

16. OLSON Delmar, COSTALES Federico, “Caracterización física-fisicoquímica de las arcillas en general de uso de uso industrial” Universidad Mayor de San Simón, facultad de ciencias y tecnología, departamento de química 1976.

17. N. W. HARVEY, V. CHANTAWONG. “Adsorption of Heavy Metals by Ballclay: their Competition and Selectivity”. Tokyo university of information sciences (□□□□□□□□□□) 2001. <http://www.iic.tuis.ac.jp/edoc/journal/ron/r5-1-9/r5-1-9f.html>

18. Hidalgo H, Soraya. “Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos”. (Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona-España) 2004.
http://biblioteca.upc.es/PFC/mostrar_dades_PFC.asp?id=31244

19. K.O. Adebawale, I.E. Unuabonah, B.I. Olu-Owolabi “Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin” Department of Chemistry, University of Ibadan, Ibadan—Nigeria 30 de septiembre del 2004.

20. A. MELLAH, S. CHEGROUCHE “The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite” Centre de Développement des matériaux, laboratoire de traitement des minerais, Draria Algeria September de 1995.
21. Yu.I. Tarasevich), G.M. Klimova “Complex-forming adsorbents based on kaolinite, aluminium oxide and polyphosphates for the extraction and concentration of heavy metal ions from water solutions” Institute of Colloid Chemistry and Chemistry of Water, Ukrainian National Academy of Science, Ucrania noviembre del 2000.
22. Ramazan COSKUN, Cengiz SOYKAN, Mehmet SACAK “Adsorption of copper (II), nickel (II) and cobalt (II) ions from aqueous solution by methacrylic acid/acrylamide monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber” Universidad Ankara, facultad de ciencias, departamento de química. Septiembre, 2005.
23. PRUDENCIO Rafael, BETANCUR Fernando, LARRAIN Francisco, DANUS Osvaldo, “Enfermedad de Wilson” Revista Chilena de Pediatría, Vol. 54 N° 6. Pág. 422-424. <http://www.scielo.cl/pdf/rcp/v54n6/art07.pdf>
24. LONDOÑO, A. O., DIEGO ARAQUE, JAVIER DIAZ, ADSORCIÓN DE NIQUEL SOBRE SUSTRATOS DE ASERRÍN DE PINO In: XXII Interamerican Congress of Chemical Engineering, 2006, Buenos Aires. ASOCIACIÓN ARGENTINA DE INGENIEROS QUÍMIOCS, 2006. v.-. p.348 – 349
25. GIRALDO Liliana, MORENO Juan C, “Relación entre la entalpia de inmersión de un carbón activado en soluciones acuosas de pb+2 y los parámetros de adsorción”. Revista colombiana de química. Vol. 35. Pág. 41-50. Junio 2006.
26. DELGADO B. Elizabeth, QUITIAN R. Nelsy “Modificación de arcillas tipo ball clay, empleando soluciones de electrolitos para mejorar la captación de zinc en

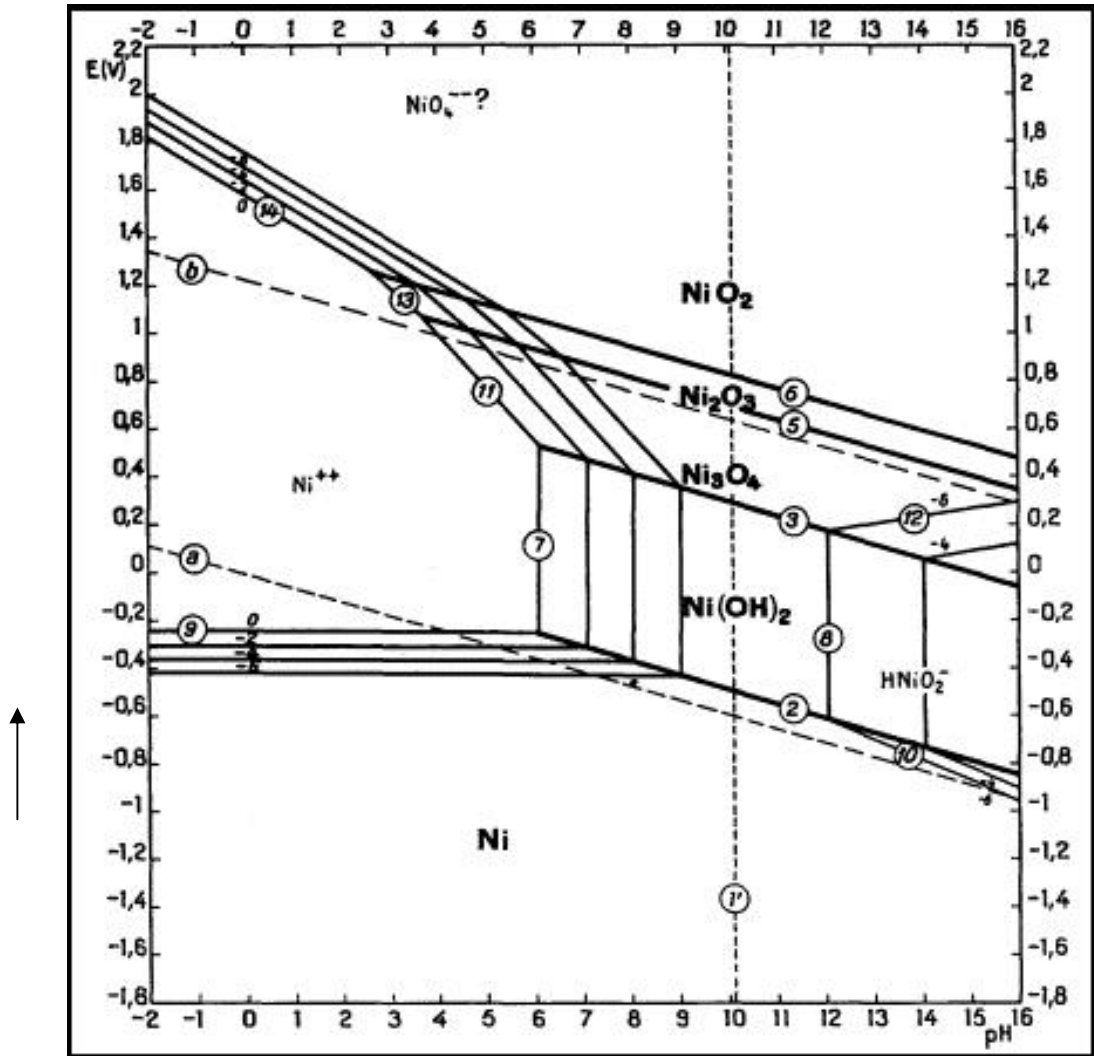
solución acuosa” Trabajo de grado Universidad Industrial de Santander Facultad de Físico Químicas 2005.

27. SON WANG Xue, HUANG Juan, QIONG HU Huai, WANG Jin, QIN Yong “Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni II from aqueous solutions by Na mordenite” Department of chemical engineering, Huaihai Institute of Technology, China, agosto 2006.

28. VENGRIS T, BINKIENE R, SVEIKAUSKAITE A. “Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent” Institute of Chemistry, A. Gos̄tauto 9, 2600 Vilnius, Lithuania. 28 de septiembre del 2000.

ANEXOS

ANEXO A. DIAGRAMA DE POURBAIX



ANEXO B. DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD PARA METALES

