

**ADSORCIÓN DE Ni²⁺ PRESENTE EN EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DE
ELECTRORECUBRIMIENTOS MEDIANTE ARCILLAS NATURALES MODIFICADAS**

Ing. JOSÉ ANDRÉS REYES ECHEVERRÍA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE INGENIERÍA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2007**

**ADSORCIÓN DE Ni²⁺ PRESENTE EN EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DE
ELECTRORECUBRIMIENTOS MEDIANTE ARCILLAS NATURALES MODIFICADAS**

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE MAGISTER EN
INGENIERÍA METALÚRGICA**

Ing. JOSÉ ANDRÉS REYES ECHEVERRÍA

DIRECTOR: PhD. Gustavo Neira Arenas

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE INGENIERÍA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2007**

DEDICATORIA

*A mis padres y mi hermana, que me acompañaron en mis momentos de incertidumbres
y alegrías con su apoyo incondicional, cariño y ternura.*

A mi tío Leonel, por su apoyo y compañía en todas las etapas de mi vida.

A mi Lili, por alegrar mi vida.

JOSÉ ANDRÉS

AGRADECIMIENTOS

Como autor del actual trabajo quiero expresar mis mas sinceros agradecimientos a:

Mi Alma Mater, por la oportunidad de desarrollarme profesionalmente y adquirir innumerables conocimientos.

A los profesores del grupo de investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente: Julio Elías Pedraza y Humberto Escalante por sus invaluable aportes a mi formación como profesional y como persona.

Al profesor Gustavo Neira por su ejemplo como profesional y como ser humano; por permitirme hacer parte de su grupo de trabajo, escuchar mis problemas y sueños y brindarme su amistad incondicional.

Gracias a los profesores de la escuela de Ingeniería Metalúrgica, compañeros y amigos de estudios por los intercambios y exposiciones de ideas durante el proceso de la maestría.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	15
2. HIPÓTESIS	17
3. MARCO TEÓRICO	18
3.1 LOS ALUMINOSILICATOS.....	18
3.2 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS MODIFICADAS.....	24
3.2.1 Adsorción de surfactantes	25
3.2.2 Mecanismos de adsorción de surfactantes.....	25
3.3 CARACTERÍSTICAS DEL DODECIL SULFATO DE SODIO.....	26
3.4 QUÍMICA DEL NÍQUEL EN SOLUCIÓN.....	27
3.5 TRATAMIENTOS ACTUALES PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN EFLUENTES INDUSTRIALES.....	28
3.5.1 Precipitación química	29
3.5.2 Recuperación con solventes.....	30
3.5.3 Tecnología de membrana.....	30
3.5.4 Intercambio iónico	31
3.6 EL PROCESO DE ADSORCIÓN.....	32
3.6.1 Parámetros de adsorción	33
3.6.2 Cinética de la adsorción	35
3.6.3 Modelos empíricos de adsorción	36
3.6.3.1 Isoterma de Langmuir	38
3.6.3.2 Isoterma de Freundlich.....	39
3.6.4 Parámetros termodinámicos de adsorción	41
3.6.5 Carga superficial y la doble capa eléctrica	41
4. ANTECEDENTES.....	44
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	46
5.1 ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS VARIABLES DE MODIFICACIÓN Y ADSORCIÓN DE LA ARCILLA CON DODECIL SULFATO DE SODIO.....	47
5.2 CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL TIPO MONTMORILLONITA	49
5.2.1 Composición química y mineralógica	49
5.2.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (A.A),	49
5.2.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	49
5.2.1.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR).....	50

5.2.2	Propiedades fisicoquímicas.....	50
5.2.2.1	Potencial Zeta (ZPC).....	50
5.2.2.2	Capacidad de Intercambio.....	50
5.2.2.3	Superficie específica (BET).....	50
5.2.2.4	Termogravimetría (TG).....	50
5.2.2.5	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	51
5.2.3	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y composición química mediante EDX.....	51
5.3	DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	52
5.3.1	ADSORCIÓN EN ARCILLA MODIFICADA UTILIZANDO SOLUCIONES SINTÉTICAS DE SULFATO DE NIQUEL.....	52
5.3.2	ADSORCIÓN EN ARCILLA MODIFICADA UTILIZANDO EFLUENTES DE LA EMPRESA FANTAXÍAS LTDA.....	52
5.4	DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS DE LA ADSORCIÓN DE Ni ²⁺	53
6.	RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	54
6.1	ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS VARIABLES DE MODIFICACIÓN Y DE ADSORCIÓN DE NIQUEL(II).....	54
6.1.1	Diseño experimental factorial.....	55
6.1.2	Efecto del área disponible para la adsorción.....	57
6.2	CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL TIPO MONTMORILLONITA.....	60
6.2.1	Composición química y mineralógica.....	60
6.2.1.1	Espectrofotometría de absorción atómica (A.A).....	60
6.2.1.2	Difracción de Rayos X (DRX).....	61
6.2.1.3	Espectroscopia de infrarrojo (IR).....	62
6.2.2	Propiedades fisicoquímicas.....	63
6.2.2.1	Potencial Zeta (ZPC).....	63
6.2.2.2	Capacidad de Intercambio Catiónico.....	64
6.2.2.3	Superficie específica (BET).....	64
6.2.2.4	Termogravimetría (TG).....	65
6.2.2.5	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	66
6.2.3	Microscopía electrónica de transmisión y EDX.....	67
6.3	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	70
6.3.1	ADSORCIÓN DE NI(II) EN ARCILLA NATURAL Y MODIFICADA UTILIZANDO SOLUCIONES SINTÉTICAS DE SULFATO DE NÍQUEL.....	70
6.3.1.1	Ajuste al modelo de Langmuir.....	71
6.3.1.2	Ajuste al modelo de Freundlich.....	74

6.3.2.1 Efecto de la cantidad de arcilla en solución.....	76
6.3.2.2 Determinación de los coeficientes de adsorción.....	77
6.4 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS DE LA ADSORCIÓN DE Ni ²⁺	80
6.4.1 Parámetros termodinámicos.....	80
De la anterior gráfica, y según la ecuación	82
6.4.2 Parámetros Cinéticos	82
7. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	85
7.1 RESULTADOS DEL ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS VARIABLES DE MODIFICACIÓN Y DE ADSORCIÓN DE NIQUEL(II)	85
7.1.1 Efecto del área disponible para la adsorción	86
7.2 CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL TIPO MONTMORILLONITA	87
7.2.1 Composición química y mineralógica	87
7.2.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	87
7.2.1.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR).....	87
7.2.2 Propiedades fisicoquímicas.....	89
7.2.2.1 Potencial Zeta (ZPC).....	89
7.2.2.2 Capacidad de Intercambio Catiónico.....	90
7.2.2.3 Termogravimetría (TG).....	90
7.2.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	90
7.2.3 Microscopía electrónica de transmisión y EDX.....	91
7.3 ANÁLISIS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE Ni(II)	93
7.3.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE NÍQUEL EN SOLUCIONES SINTÉTICAS	93
7.3.1.1 Ajuste al modelo de Langmuir	95
7.3.1.2 Ajuste al modelo de Freundlich	96
7.3.2.1 Efecto de la cantidad de arcilla y la presencia de más de un catión metálico.....	97
7.3.2.2 Ajuste de las isothermas de adsorción de níquel de los efluentes.....	97
7.4 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS DE LA ADSORCIÓN DE Ni ²⁺	99
7.4.1 Parámetros termodinámicos.....	99
7.4.2 Parámetros Cinéticos	100
8. CONCLUSIONES	102
BIBLIOGRAFÍA.....	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a: Grupo tetraédrico; b: Lámina tetraédrica; c: Grupo octaédrico; d: lámina octaédrica[2].....	19
Figura 2. Modelo esquemático del acomodamiento estructural de los átomos en una arcilla (a)1:1;(b)2:1 [2].....	19
Figura 3. Clasificación de la montmorillonita y otras arcillas	20
Figura 4. Representación de una molécula de surfactante aniónico, dodecilsulfato de sodio (SDS) ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$)	26
Figura 5. Diagrama de Pourbaix para el níquel [19].....	28
Figura 6. Esquema de la doble capa eléctrica.	42
Figura 7. Efecto del pH de modificación y de la concentración de SDS sobre el porcentaje de adsorción de Ni^{2+} (pH de adsorción 6.5, $R_2 = 4$, concentración inicial $Ni^{2+} = 80ppm$).	54
Figura 8. Resultados del diseño experimental factorial planteado en la metodología experimental (Tabla 3).....	56
Figura 9. Análisis de la significancia de las variables para los rangos de las variables estudiadas con el diseño experimental factorial.....	57
Figura 10. Efecto de la cantidad de arcilla sobre el porcentaje de adsorción de Ni^{2+} (pH de modificación = 10, concentración inicial de níquel 80ppm)	59
Figura 11. Efecto de la cantidad de arcilla sobre la cantidad de Ni^{2+} adsorbido por gramo de arcilla (pH de modificación = 10, concentración inicial de níquel 80ppm)....	59
Figura 12. Patrón de Difracción de Rayos X para la arcilla natural	61
Figura 13. Efecto de la modificación con SDS sobre el pico característico de la montmorillonita.	62
Figura 14. Espectro de IR para la arcilla natural sin modificar y la arcilla modificada con una solución 50mM de SDS.....	63
Figura 15. Curva de potencial Z vs pH para la muestra de (a) arcilla natural y (b) arcilla modificada con SDS 80mM.	64
Figura 16. Curvas de pérdida de peso para la arcilla natural y modificada a tres concentraciones de SDS.	65
Figura 17. Calorimetría diferencial de barrido para (a) arcilla natural y (b) arcilla modificada con SDS 80mM.	67
Figura 18. Imágenes de (a) arcilla natural y (b) arcilla modificada con SDS 80mM, obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión	68

Figura 19. Composición química de la (a) arcilla natural y (b) arcilla modificada con SDS 80mM, obtenidas mediante EDX	69
Figura 20 . Isotermas de adsorción para (a) arcilla natural y (b) arcilla modificada con SDS 80mM	71
Figura 21 . Ajuste al modelo de Langmuir para las Isotermas de adsorción de (a) arcilla natural y (b) arcilla modificada con SDS 80mM	73
Figura 22. Ajuste al modelo de Freundlich para las Isotermas de adsorción de (a) arcilla natural y (b) arcilla modificada con SDS 80mM	75
Figura 23. Efecto de la cantidad de arcilla sobre el porcentaje de adsorción de Ni ²⁺ y Zn ²⁺ en una solución de concentraciones 387 y 485 ppm respectivamente (pH de adsorción = 6) tomada del punto de muestreo M11 de la empresa Fantasías Ltda.	77
Figura 24. Isotermas utilizando soluciones reales del punto de muestreo M5 de la empresa Fantaxias Ltda.(pH _{ads} = 6; R ₂ = 10g/l; concentración máxima de níquel = 110ppm)	78
Figura 25. Ajuste de isotermas utilizando soluciones reales del punto M5 al modelo de Langmuir.	78
Figura 26. Ajuste de isotermas utilizando soluciones reales del punto M5 al modelo de Freundlich.....	79
Figura 27. Isotermas de adsorción a diferentes temperaturas para arcilla modificada con SDS 80mM	80
Figura 28. Ajuste de isotermas a diferentes temperaturas al modelo de Freundlich... 81	
Figura 29. Ajuste termodinámico de isotermas con base en el modelo de Freundlich.82	
Figura 30. Concentración en la fase sólida en función del tiempo (R ₂ = 12g/l, concentración inicial de Ni ²⁺ = 108 ppm, pH _{ads} = 6).....	82
Figura 31. Ajuste de las cinéticas de adsorción al modelo de pseudo-primer orden o modelo de Lagergren.....	83
Figura 32. Ajuste de las cinéticas de adsorción al modelo de Elovich.....	83
Figura 33. Ajuste de las cinéticas de adsorción al modelo de seudo-segundo orden .84	
Figura 34. Formación del ácido dodecil-sulfónico a partir del dodecil-sulfato de sodio y el ácido clorhídrico.....	85
Figura 35. Delaminación de los cristales de montmorillonita en dispersiones acuosas [40].	86
Figura 36. Molécula de HDTMA-Br	88
Figura 37. Efecto de la modificación con HDTMA sobre el espectro de IR de una arcilla (a) Arcilla natural (b) Arcilla modificada [28].	88
Figura 38. Posibles formas de adsorción de un surfactante en una interfase sólido-líquido.....	89

Figura 39. Tipos de isothermas de adsorción [37]	93
Figura 40. Clasificación de isothermas según Giles et al. para adsorción de líquidos en sólidos [37]	94

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Área específica de algunos aluminosilicatos determinada por el método BET [2].	21
Tabla 2. Capacidad de intercambio catiónico de algunos aluminosilicatos determinada por el método directo de saturación con catión amonio [2].	22
Tabla 3. Niveles de las variables para el diseño de experimentos, establecidos a partir de la experimentación preliminar y la bibliografía.	48
Tabla 5. Coeficientes de Langmuir ajustados para las isotermas de adsorción de arcilla natural y modificada	72
Tabla 6. Coeficientes de Freundlich ajustados para las isotermas de adsorción de arcilla natural y modificada.	74
Tabla 7. Caracterización fisicoquímica de los efluentes obtenidos de los puntos de muestreo M11 y M5.	76
Tabla 8. Coeficientes de Langmuir ajustados para las isotermas de adsorción de arcilla natural y modificada utilizando soluciones reales del punto M5	78
Tabla 9. Coeficientes de Freundlich ajustados para las isotermas de adsorción de arcilla natural y modificada utilizando soluciones reales del punto M5	79
Tabla 10. Cálculo de la energía libre de Gibbs a partir del modelo de Freundlich.....	81
Tabla 11. Constantes cinéticas obtenidas mediante el ajuste al modelo de pseudo-segundo orden.....	84
Tabla 12. Características de la adsorción física y química [41].....	100
Tabla 13. Constantes cinéticas obtenidas mediante el ajuste al modelo de pseudo-segundo orden.....	100

TÍTULO: ADSORCIÓN DE Ni²⁺ PRESENTE EN EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DE ELECTRORECUBRIMIENTOS MEDIANTE ARCILLAS NATURALES MODIFICADAS*

AUTOR: José Andrés Reyes Echeverría**

PALABRAS CLAVE: adsorción, níquel, metales pesados, contaminación, arcilla, montmorillonita, bentonita, dodecil sulfato de sodio, intercambio catiónico, isothermas

RESUMEN: En el presente trabajo se estudió la remoción de iones níquel disueltos en soluciones sintéticas y en algunos vertimientos de la empresa de electrorrecubrimientos Fantaxías Ltda., mediante una arcilla sódica montmorillonítica proveniente del Valle del Cauca (Colombia). Con el fin de aumentar la capacidad de captación, la arcilla fue modificada utilizando un surfactante aniónico en solución, el dodecil-sulfato de sodio (SDS). Posteriormente se evaluaron los cambios fisicoquímicos y mineralógicos producidos en la arcilla por efecto de las variables de dicho tratamiento mediante diversas pruebas de caracterización. También se estudió su efectividad en la eliminación de iones níquel a través de la elaboración y ajuste de isothermas de adsorción a modelos conocidos, comparando el nivel de adsorción tanto en la arcilla modificada como en la arcilla natural.

Finalmente, se hizo un importante aporte al estudio de los sistemas de adsorción, calculando a partir de isothermas, el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG^0), el cambio en la entalpía estándar (ΔH^0) y el cambio de entropía estándar (ΔS^0) para la adsorción de Ni²⁺, así como la constante cinética y la velocidad inicial de adsorción sobre la arcilla natural y modificada.

* Trabajo de Investigación

** Maestría en Ingeniería - Área Metalurgia. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas.
Director: Ph.D. Gustavo Neira Arenas

TITLE: SORPTION OF Ni^{2+} FROM ELECTROPLATING INDUSTRY WASTEWATERS USING NATURAL MODIFIED CLAYS *

AUTOR: José Andrés Reyes Echeverría **

KEYWORDS: sorption, nickel, heavy metals, pollution, clay, montmorillonite, bentonite, sodium dodecyl sulfate, cation exchange, isotherms

ABSTRACT: Sorption of nickel cations using synthetic solutions and industrial effluents from the electroplating industry Fantaxias Ltda. by means of a montmorillonite clay from Valle del Cauca (Colombia) was studied in the present work. In order to increase its sorption capacity, the natural montmorillonite was modified using an anionic surfactant in solution, sodium dodecyl-sulfate (SDS). Afterwards, the physical-chemistry and mineralogical changes produced on the clay by effect of the modification process variables were evaluated using a wide variety of characterization techniques. The nickel sorption effectiveness of the clay was also studied elaborating and adjusting sorption isotherms to recognized models, comparing then the level of sorption in the natural clay as well as in the SDS-modified clay.

Finally, an important contribution to the understanding of sorption systems was made; free energy change (ΔG^0), enthalpy change (ΔH^0) and entropy change (ΔS^0), as well as the kinetic constant and the initial rate of sorption for the Ni^{2+} sorption in the natural and modified clays were calculated.

* Research work

** Master in Metallurgy. Physical-chemical engineering faculty. Director: Ph.D. Gustavo Neira Arenas

1. INTRODUCCIÓN

En el acabado final de hebillas, herrajes y otras piezas metálicas procesadas por la industria de electrorecubrimientos se generan efluentes acuosos contaminados con metales pesados, los cuales deben ser tratados antes de su descarga final, la cual es generalmente realizada a la red urbana de alcantarillado. Básicamente, dos etapas del proceso productivo llevado a cabo generan grandes volúmenes de vertimiento: el pulimento por vibración y el recubrimiento metálico. Los tratamientos de purificación empleados buscan disminuir la carga contaminante presente en estos efluentes hasta niveles que estén dentro de los límites permitidos por la legislación ambiental, previniendo así los graves problemas ambientales y de salubridad pública originados por la presencia de iones metálicos tales como níquel, cobre y zinc.

Debido al crecimiento de la población mundial, la necesidad de controlar las emisiones de metales pesados al medio ambiente es cada vez más importante. Es mejor evitar el problema desde la fuente de emisión, antes que los metales tóxicos entren en la complejidad de los ecosistemas ya que es difícil seguir la trayectoria de las especies metálicas una vez han penetrado en el entorno, dispersando la amenaza. Además, los metales pesados se acumulan en los tejidos a través de la cadena alimentaria, la cual tiene a los seres humanos como último destino. El peligro se multiplica constantemente y las personas tienden a sufrir sus efectos reflejados en problemas de salud.

Algunos minerales del tipo aluminosilicato han sido recientemente propuestos como materiales útiles para la remoción de metales pesados debido a su bajo costo en comparación con otros como las resinas sintéticas que, aunque presentan una mayor capacidad de eliminación, no son atractivas debido a su elevado precio. Colombia posee en varias zonas de su territorio amplias reservas de minerales tipo aluminosilicato –arcillas- cuyo uso final va dirigido en su mayoría a la fabricación de productos cerámicos a nivel industrial y artesanales, y al procesamiento de papel; sin embargo hasta el momento el uso de las arcillas nacionales como material potencial para filtración de contaminantes en solución ha sido escasamente estudiado.

La adsorción sobre un sustrato adecuado, tal como las arcillas, puede llegar a ser un método eficiente para la limpieza de aguas contaminadas; el adsorbente debe poseer una alta selectividad con respecto a los iones de metales pesados, ser relativamente económico y fácilmente disponible. Con el fin de mejorar la capacidad de remoción de los metales pesados, las arcillas son sometidas a un tratamiento con compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos, ácidos, bases o tratamiento térmico, entre otros, con el fin de incrementar la capacidad adsorbente natural de estos minerales. Según el tratamiento empleado se producirá un efecto distinto sobre las propiedades físico-químicas y mineralógicas del aluminosilicato, dando lugar a lo que se denomina una arcilla modificada.

En el presente trabajo, se estudió la remoción de iones níquel disueltos en soluciones sintéticas y en algunos vertimientos de la empresa de electrorrecubrimientos Fantaxías Ltda., mediante una arcilla sódica montmorillonítica proveniente del Valle del Cauca. Para la modificación de la arcilla se empleó un surfactante aniónico, el dodecil-sulfato de sodio, y se evaluaron los cambios fisicoquímicos y mineralógicos producidos en la arcilla por efecto de las variables de dicho tratamiento. También se estudió su efectividad en la eliminación de iones níquel a través de la elaboración y ajuste de isothermas de adsorción a modelos conocidos, comparando el nivel de adsorción de Ni^{2+} tanto en la arcilla modificada como en la arcilla natural.

Finalmente, se hizo un importante aporte al estudio de estos sistemas de adsorción, calculando a partir de los resultados el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG^0), el cambio en la entalpía estándar (ΔH^0) y el cambio de entropía (ΔS^0) para la adsorción de Ni(II), así como las propiedades cinéticas del proceso, como son la constante cinética y la velocidad inicial de adsorción de Ni^{2+} sobre la arcilla natural y modificada.

El trabajo aquí presentado fue posible gracias al auspicio de Colciencias, la Universidad Industrial de Santander y la empresa de electrorrecubrimientos Fantaxías Ltda. de la ciudad de Bucaramanga, a través del proyecto de investigación titulado *“Desarrollo de materiales adsorbentes como una alternativa tecnológica para la reducción de la carga contaminante para vertimientos generados en el sector industrial de los electrorrecubrimientos”* (Código Colciencias No. 8484), y también con el apoyo de la Dirección de Investigación y Extensión (DIEF) de la Facultad de Ingenierías Físicoquímicas de la UIS, con el proyecto titulado *“Producción de arcillas modificadas (Tipo montmorillonita) a partir de bentonitas colombianas”* (Código 5422).

2. HIPÓTESIS

- El dodecil sulfato de sodio aumenta la afinidad de la arcilla natural por el níquel en solución (Ni^{2+}), mejorando la capacidad de remoción de este metal en efluentes de una industria de electrorrecubrimientos.
- El proceso de adsorción de níquel en arcillas bentoníticas modificadas con dodecil sulfato de sodio posee características termodinámicas y cinéticas favorables para su aplicación en la purificación de efluentes industriales.

3. MARCO TEÓRICO

Los minerales arcillosos poseen innumerables aplicaciones y su diversidad de usos se encuentra todavía en crecimiento. La razón para esto es la gran variedad de arcillas y la facilidad con que estos minerales pueden ser modificados. Propiedades de las arcillas, tales como el hinchamiento, el intercambio iónico, y los fenómenos coloidales y reológicos, pueden ser optimizadas y ajustadas a los usos deseados. Así, además de las aplicaciones tradicionales, se han encontrado nuevos usos y tipos de estos materiales. Uno de los hechos que recientemente ha dado impulso al uso de las arcillas es la necesidad de remover compuestos tóxicos del ambiente y reducir la dispersión de contaminantes en el suelo, agua y aire.

3.1 LOS ALUMINOSILICATOS

Los denominados aluminosilicatos son minerales cuya estructura básica y composición es $AlSiO_4$. Los principales integrantes de este grupo son las arcillas y las zeolitas. Debido a que el aluminio presenta una valencia (3+) menor que la del silicio (4+), la estructura del aluminosilicato presenta una carga negativa por cada átomo de aluminio. Esta carga es balanceada por cationes alcalinos o alcalino-terreos, llamados cationes de compensación, intersticiales o intercambiables, generalmente Na^+ , K^+ o Ca^+ , que poseen libre movimiento dentro de la red y pueden ser intercambiados por otros cationes provenientes de las soluciones.

En los últimos años, el interés por el estudio de las arcillas ha ido en aumento debido a su bajo costo y su amplio espectro de aplicaciones derivadas de su estructura principalmente [2]. Las estructuras de los minerales arcillosos están constituidas por capas tetraédricas de silicio (tetraordinado) y octaédricas de aluminio (hexacoordinado). Los vértices de los grupos tetraédricos y octaédricos están compuestos por átomos o iones de oxígeno y por iones hidroxilo que están alrededor de cationes pequeños, principalmente Si^{4+} y Al^{3+} , en ocasiones Fe^{3+} y Fe^{2+} , en los grupos tetraédricos (ver Figura 1a) y Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , u ocasionalmente Cr^{3+} , Zn^{2+} , Li^+ , en los grupos octaédricos (ver Figura 1c), generalmente con un cierto

grado de sustitución isomórfica. Esas sustituciones isomórficas son responsables del exceso de cargas eléctricas negativas en la superficie de las láminas de arcilla [2].

Figura 1. a: Grupo tetraédrico; b: Lámina tetraédrica; c: Grupo octaédrico; d: lámina octaédrica[2]

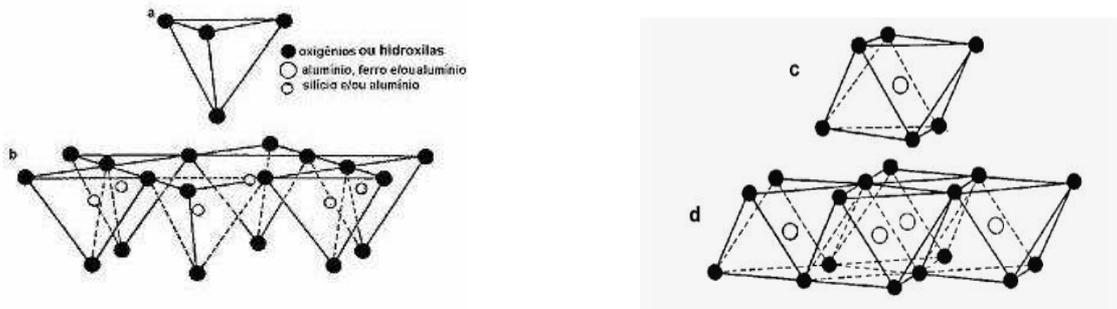
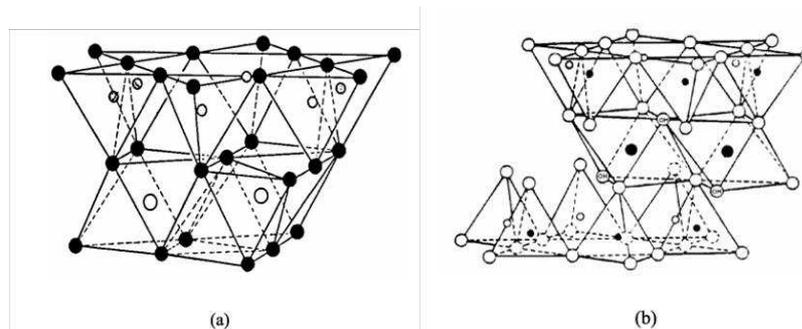


Figura 2. Modelo esquemático del acomodamiento estructural de los átomos en una arcilla (a)1:1;(b)2:1 [2]



Los grupos tetraédricos están unidos entre si para formar capas hexagonales continuas al igual que los grupos octaédricos para formar capas octaédricas (ver Figuras 1b y 1d).

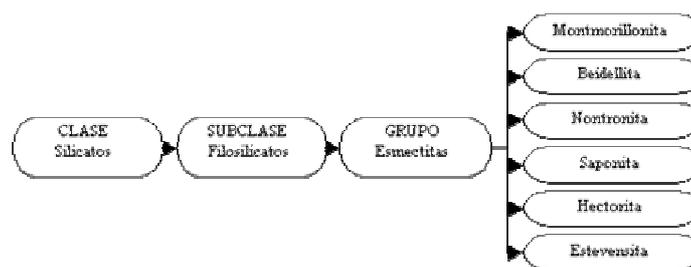
Las láminas tetraédricas y octaédricas pueden unirse para formar láminas compuestas por dos o más láminas de varias maneras dando origen a las estructuras de los minerales arcillosos. La Figura 2 muestra la estructura de un mineral perteneciente a la familia 1:1 (una lámina tetraédrica unida a otra octaédrica) y la de un mineral del tipo 2:1 (dos láminas tetraédricas y una octaédrica). A esta última familia pertenece la montmorillonita.

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas, como su carga negativa superficial y capacidad de intercambio catiónico. Dichas propiedades se derivan, principalmente de su pequeño tamaño de partícula, su morfología laminar y las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar. Como consecuencia de estos factores presentan, por una parte, un valor elevado de área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa con enlaces no saturados. Por ello pueden interactuar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido, y son capaces en algunos casos de mostrar hinchamiento, dando así gran variedad de propiedades reológicas en suspensiones acuosas [6].

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante el contacto de la arcilla con una solución saturada de otros cationes.

En conclusión, puede decirse que la montmorillonita es un filosilicato trilaminar octaédrico y es un mineral que pertenece la clase silicatos, la subclase de los filosilicatos y al grupo de las esmectitas, según se observa en la Figura 3.

Figura 3. Clasificación de la montmorillonita y otras arcillas



Algunas propiedades importantes de las arcillas son:

- **Superficie específica**

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m²/g. La interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad [2].

A continuación se muestran algunos ejemplos de superficies específicas de arcillas:

Tabla 1. Área específica de algunos aluminosilicatos determinada por el método BET [2].

Aluminosilicato	Área específica (m ² /g)
Caolinita de elevada cristalinidad	> 15
Caolinita de baja cristalinidad	> 50
Bentonita	74.5
Haloisita 2H ₂ O	> 60
Ilita	50-100
Montmorillonita	150-800
Mordenita	340
Zeolita	300-800

o **Capacidad de Intercambio catiónico**

Es una propiedad fundamental de las esmectitas. Son capaces de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes [14]:

- Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos varían en función del pH y de la actividad iónica; corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina. En la Tabla 2 se presentan las capacidades de intercambio catiónico de algunas arcillas utilizadas como materiales absorbentes.

Tabla 2. Capacidad de intercambio catiónico de algunos aluminosilicatos determinada por el método directo de saturación con catión amonio [2].

Arcilla	CIC (meq/100g de arcilla)
Caolinita	3-15
Haloisita 2H ₂ O	5-10
Haloisita 4H ₂ O	10-40
Illita	10-40
Clorita	10-40
Sepiolita-ataulgita	20-35
Esmectita	80-150
Montmorillonita	80-200
Vermiculita	100-150

En un trabajo de investigación anterior [27], se encontró que la montmorillonita a utilizar en el presente proyecto tiene una capacidad de intercambio catiónico de 66 meq/100g. El método utilizado fue el de saturación con acetato de amonio.

o **Capacidad de absorción**

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes ya que pueden adsorber agua, cationes, complejos u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmeclitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita). La capacidad de absorción 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). La capacidad de absorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate. La absorción de agua de arcillas absorbentes es mayor del 100% con respecto al peso [2, 6].

o **Hidratación e hinchamiento**

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmeclitas, y su importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del

cación interlaminar y a la carga de la lámina. La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es un complejo del ión sodio (ión Na ó Na⁺), las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen complejos de Ca²⁺ o Mg²⁺ como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida [2].

- **Plasticidad**

Esta propiedad se debe, a que el agua forma una capa sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento [6]. Generalmente, la plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los índices de Atterberg (Límite Líquido, Límite Plástico y Límite de Retracción). Estos límites marcan una separación arbitraria entre los cuatro estados o modos de comportamiento de un suelo sólido, semisólido, plástico y semilíquido o viscoso (Jiménez Salas, et al. , 1975). La relación existente entre el límite líquido y el índice de plasticidad ofrece una gran información sobre la composición granulométrica, comportamiento, naturaleza y calidad de la arcilla. Existe una gran variación entre los límites de Atterberg de diferentes minerales de la arcilla, e incluso para un mismo mineral arcilloso, en función del catión de cambio. En gran parte, esta variación se debe a la diferencia en el tamaño de partícula y al grado de perfección del cristal. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material [1],[2].

- **Tixotropía**

La tixotropía se define como el fenómeno consistente en la pérdida de resistencia de un coloide, al amasarlo, y su posterior recuperación con el tiempo. Las arcillas

tixotrópicas cuando son amasadas se convierten en un verdadero líquido. Si, a continuación, se las deja en reposo recuperan la cohesión, así como el comportamiento sólido.[1].

3.2 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS MODIFICADAS

Existen varias formas de modificar un mineral arcilloso del tipo 2:1: (1) adsorción, (2) intercambio iónico con cationes inorgánicos y cationes complejos, (3) intercambio iónico con cationes orgánicos, (4) unión aniones orgánicos e inorgánicos, principalmente en los bordes, (5) unión de compuestos orgánicos, (6) reacción con ácidos, (7) pilarización por diferentes tipos de poli-cationes (hidroximetil), (8) polimerización interlaminar, (9) dehidroxilación y calcinación, (10) delaminación y readición de minerales arcillosos tipo esmectita, y (11) tratamientos físicos tales como liofilización, ultrasonido, y plasma [6]. Cada uno con un fin específico y con una forma particular de afectar o modificar, ya sea la estructura interlaminar o la superficie de la arcilla de estudio.

La modificación con reactivos (generalmente surfactantes) del tipo orgánico, la cual será objeto de estudio en el presente proyecto, busca aumentar la carga superficial de la arcilla para la adsorción de iones en solución de carga específica, ya sean aniones o cationes, o en otros casos, por ejemplo, proveer de cargas positivas a una arcilla que por naturaleza tiene una carga negativa, para así aumentar su versatilidad y tener la capacidad de adsorber simultáneamente varios tipos de contaminantes (aniones, cationes y compuestos orgánicos) [2, 9,12, 14, 25].

La modificación con ácidos o bases busca en general aumentar el área superficial y de los canales de la arcilla mediante el ataque químico y a su vez, en algunos casos, generar una estructura cristalina con propiedades más favorables para la adsorción de cationes metálicos [2, 5].

Cuando se desea depurar soluciones a temperaturas por encima de 200°C la estructura de la arcilla colapsa disminuyendo la zona de adsorción, de forma que no se tiene suficiente espacio interlaminar donde acomodar los cationes o moléculas que se desean eliminar de la solución. El proceso denominado “pilarización” que, como su nombre sugiere, consiste en intercalar “pilares” de compuestos como el

hidroxialuminio entre las capas tetraédricas, tiene como fin evitar el colapso estructural del mineral a temperaturas por encima de 200°C [30].

Finalmente el tratamiento térmico se utiliza con el fin de cambiar la estructura cristalina de la arcilla mediante la aplicación de altas temperaturas y además eliminar el agua superficial y de constitución para así aumentar el espacio interlamilar para la adsorción del ión contaminante que se desea adsorber [6, 16].

3.2.1 Adsorción de surfactantes

La adsorción de un surfactante es un proceso de transferencia de moléculas de surfactante desde la fase líquida cargada hacia la interfase líquido/sólido. La adsorción de surfactante en la interfase líquido/sólido juega un rol importante en numerosas aplicaciones industriales tales como: la industria de los detergentes, la flotación de minerales, los inhibidores de corrosión, la dispersión de sólidos y, en menor medida, en la modificación de aluminosilicatos. Una de las características de los surfactantes es su tendencia a ser adsorbidos en la superficie del sólido en una orientación específica. El fenómeno de la adsorción de surfactantes se estudia generalmente para determinar [17]:

- (1) El cubrimiento de la superficie del sólido por el surfactante, lo cual determina su eficiencia en muchos procesos.
- (2) La orientación de las moléculas de surfactante en la superficie/interfase que en cierta medida determina el modo en que la superficie será afectada por la adsorción, es decir si esta tiende a ser más hidrofóbica o más hidrofílica.

Estas propiedades pueden dar información acerca del tipo y el mecanismo de las interacciones entre las moléculas de surfactante y la superficie.

3.2.2 Mecanismos de adsorción de surfactantes

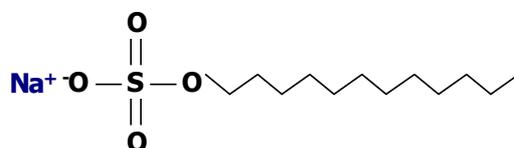
Existen varios mecanismos por los cuales las moléculas pueden ser adsorbidas en sustratos sólidos a partir de soluciones acuosas [17], como se explica a continuación.

- *Intercambio iónico.* Es el reemplazo de los contra-iones adsorbidos en la superficie a partir de la solución por iones de surfactante de carga similar.
- *Unión de iones por pares.* Adsorción de iones de surfactante desde la solución en sitios de carga opuesta no ocupados por los contra-iones.
- *Unión hidrofóbica:* La adsorción ocurre por este mecanismo cuando existe una atracción entre el grupo hidrofóbico de la molécula de surfactante y una sustancia hidrofóbica presente en la solución.
- *Adsorción por polarización de electrones π :* Cuando el surfactante contiene núcleos aromáticos ricos en electrones; el adsorbente sólido tiene sitios fuertemente positivos, la atracción entre los núcleos aromáticos del adsorbato y los sitios positivos del adsorbente da lugar a la adsorción.
- *Adsorción por fuerzas de dispersión:* La adsorción por fuerzas de Van der Waals entre el adsorbato y el adsorbente aumenta con el incremento del peso molecular del adsorbato

3.3 CARACTERÍSTICAS DEL DODECIL SULFATO DE SODIO

Los compuestos químicos conocidos como surfactantes han sido considerablemente utilizados (especialmente los catiónicos) para alterar las propiedades de superficie de materiales arcillosos con el fin de aumentar su capacidad de adsorción [7]. Estas sustancias se caracterizan por modificar la tensión superficial de las interfaces líquidos. Son usualmente compuestos orgánicos que son "anfipáticos", es decir, que poseen grupos hidrofóbicos (sus colas de hidrocarburos) y grupos hidrofílicos (sus cabezas polares), como se observa en la Figura 4. Un surfactante puede ser clasificado por la presencia o ausencia de grupos cargados en su cabeza. Así, un surfactante no iónico no posee grupos cargados en su cabeza pero un surfactante iónico posee una carga neta. Si la carga es negativa el surfactante es más específicamente llamado aniónico; si la carga es positiva, es llamado catiónico. Dichos compuestos en su mayoría además tienen la propiedad de ser biodegradables, lo cual ofrece una ventaja adicional en el campo ambiental.

Figura 4. Representación de una molécula de surfactante aniónico, dodecilsulfato de sodio (SDS) ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$)



La mayoría de los estudios previos han sido encaminados al uso de surfactantes catiónicos para adsorber materia orgánica o metales en solución [13, 17, 18]. Sin embargo, no son muchos [12] ni muy profundos los estudios que se han realizado acerca de la adsorción de cationes de metales pesados en arcillas modificadas mediante surfactantes aniónicos.

El dodecil sulfato de sodio (también conocido como lauril-sulfato de sodio o SDS por sus siglas en inglés) es un surfactante aniónico que es usado en productos como pastas dentales y shampoos debido a su capacidad de espumación y es utilizado tanto industrialmente como en productos de hogar. La molécula tiene una cola (cadena) con doce átomos de carbono unida a un grupo sulfato, proporcionándole propiedades de naturaleza tanto hidrofílica (cabeza polar) como hidrofóbica (cola apolar). Es preparada por la desulfonación del dodecanol ($C_{12}H_{25}OH$) seguida por la neutralización con carbonato de sodio.

Durante el proceso de modificación, debido a que las arcillas bentoníticas se hinchan por naturaleza, especies de estructuras moleculares largas del tipo surfactante pueden fijarse en la superficie o la región interlaminar, por ejemplo de la montmorillonita. El resultado es una arcilla modificada que posee características de intercambio mejoradas para su uso en la captación de cationes en solución [12].

3.4 QUÍMICA DEL NÍQUEL EN SOLUCIÓN

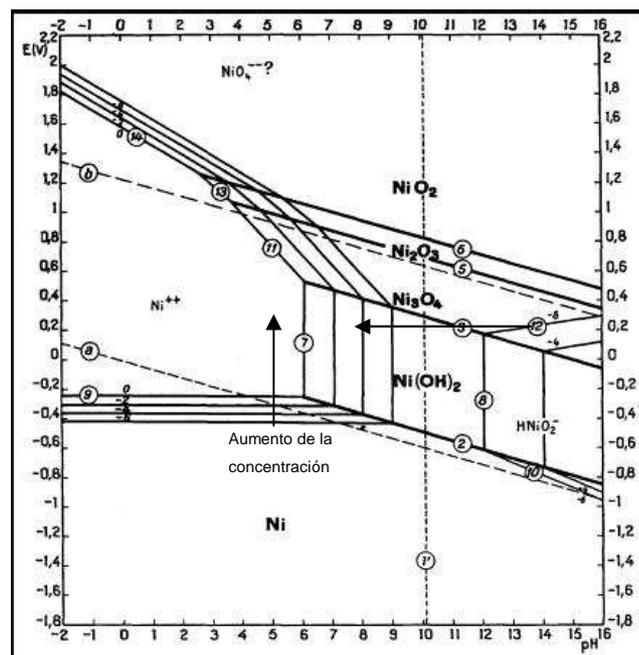
La configuración electrónica del níquel es $[Ar]3d^84s^2$, es decir, que posee diez electrones adicionales a la configuración del Argón. La relativa baja energía en los niveles *s* y *d* permiten que el níquel forme compuestos con números de oxidación de 0 a IV. Sin embargo el número de oxidación más importante del níquel es 2+, y por lo tanto, la química del níquel en soluciones acuosas es en principio la del Ni^{2+} y sus especies relacionadas. Los complejos del Ni^{3+} muestran baja estabilidad y son fuertes agentes oxidantes, lo cual causa oxidación rápida del agua y por lo tanto son inestables en soluciones ácidas. Las especies con número de oxidación IV son agentes oxidantes muy fuertes [19].

En el estado de oxidación 2+ el níquel en solución puede existir en dos formas de $Ni(OH)_2$, llamadas la fase hidratada α - $Ni(OH)_2$ y la no hidratada β - $Ni(OH)_2$, siendo

esta última el hidróxido estable. La deshidratación de la fase α , esto es, su transformación en fase β , puede ocurrir por medios electroquímicos [19].

Según el diagrama de estabilidad de Pourbaix para el níquel (Figura 5), el catión Ni^{2+} es estable en el rango de pH ácido dependiendo de la concentración. Las soluciones provenientes de las empresas de electrorecubrimientos se caracterizan por su bajo pH, ya que el níquel debe estar en su forma catiónica para poder ser utilizado en el proceso electrolítico. Además en este diagrama, se observa que el aumento de la concentración del metal conlleva a una disminución de la zona de estabilidad del catión metálico (ver flechas); esto es de importancia en el proceso de adsorción ya que a pH alto se podría presentar la precipitación de óxidos o hidróxidos de níquel y no precisamente la adsorción del metal en su forma catiónica sobre la superficie de la arcilla.

Figura 5. Diagrama de Pourbaix para el níquel [19]



3.5 TRATAMIENTOS ACTUALES PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN EFLUENTES INDUSTRIALES

Si se tienen en cuenta los efectos negativos que tienen los metales pesados cuando están presentes en el agua, es evidente que se hace necesaria su eliminación. Las industrias se ven obligadas a reducir la cantidad y la peligrosidad de sus vertidos al

medio ambiente, a causa de las presiones legales, sociales y económicas. Este hecho ha conducido a que dichas industrias concentren sus esfuerzos en evacuar vertidos más limpios y en reciclar o reutilizar su contenido en proporciones significativas. Un proceso que se lleve a cabo en ciclo cerrado es el máximo objetivo, donde todos los desechos serían reciclados y la única salida de este ciclo serían productos que pudieran venderse.

Los efluentes industriales se han tratado tradicionalmente mediante una combinación de procesos físico-químicos, como floculación, precipitación y filtración, y procesos biológicos. Sin embargo estos procesos fallan en que no consiguen reducir la concentración de los metales pesados hasta niveles inferiores a los límites permitidos por la legislación [21].

En general las plantas de tratamiento de aguas residuales no están diseñadas para manejar residuos tóxicos. Los metales y su toxicidad persisten incluso en los lodos después del tratamiento, por esto se debe eliminar en la fuente emisora, con un pretratamiento especial diseñado para tal efecto.

Algunas de las tecnologías utilizadas en la separación de metales de los efluentes líquidos, para su posterior reutilización son la precipitación química, la recuperación con disolvente, las técnicas de adsorción y de intercambio iónico y procesos basados en tecnología de membrana. A continuación se describen brevemente.

3.5.1 Precipitación química

La precipitación química se considera el tratamiento estándar para la eliminación de metales de todo tipo de aguas. La posibilidad de eliminación de los metales de la disolución depende principalmente de dos factores [23]:

a) La solubilidad de la especie (complejo) más soluble del metal que puede formarse, la cual es función del producto de solubilidad, del pH del medio y de la concentración de las especies precipitantes.

b) La separación del sólido de la disolución acuosa.

Estos factores hacen que la precipitación sea poco efectiva cuando el metal se encuentra en concentraciones muy bajas, ya que se necesita un exceso de agente

precipitante para llegar a formar un precipitado, y en muchos casos la partícula sólida formada no tiene la estabilidad suficiente para separarse de la solución [21].

Para superar estas dificultades suele utilizarse un tratamiento de coprecipitación [21]. La coprecipitación consiste en añadir hidróxido de hierro o de aluminio con el agente precipitante, con el fin de que estos actúen como coagulantes o bien para que adsorban los metales que no han precipitado en las voluminosas estructuras que forman los hidróxidos metálicos.

3.5.2 Recuperación con solventes

Es una de las tecnologías de separación más establecidas para la eliminación de metales contaminantes en efluentes industriales . Este proceso se utiliza sobre todo en operaciones a gran escala, donde las concentraciones del contaminante son elevadas. Los solventes utilizados son cada vez más selectivos, lo que permite separar moléculas específicas de la fase acuosa, mientras que el resto quedan retenidas. La recuperación con solventes tiene una gran aplicación comercial en aquellos casos en los que se requiera una separación selectiva de iones metálicos [24]. Este procedimiento consiste en poner en contacto un disolvente orgánico (no polar) con la corriente de agua residual y los iones metálicos se transfieren a la fase orgánica formando un complejo metálico insoluble en agua. Cuando la fase orgánica está cargada se vuelve a poner en contacto con otra fase acuosa extractante, así los iones metálicos vuelven a transferirse a esta nueva disolución acuosa que será devuelta de nuevo al proceso (reextracción). Esta tecnología requiere el empleo de grandes volúmenes de agentes orgánicos extractantes, lo cual hace aumentar los costos. Cuando las concentraciones de contaminante se encuentran por debajo de los 5 g.L^{-1} , este proceso no resulta económicamente viable [24].

3.5.3 Tecnología de membrana

Una membrana es una barrera semipermeable, a través de la cual sólo pueden difundirse determinadas especies químicas. Históricamente la tecnología de membrana ha tenido una vasta aplicación en el tratamiento y desalinización a través de la osmosis inversa. En este proceso se aprovecha una diferencia de presión a través de la membrana para superar el gradiente de presión osmótica. Bajo estas condiciones los iones no pueden atravesar la membrana y así son separados del disolvente [23].

3.5.4 Intercambio iónico

Cuando las concentraciones de metal en los efluentes son bajas, el uso de membranas o la recuperación con disolvente, pierden sus ventajas y no son efectivos. En este caso, se requiere otra tecnología alternativa: el intercambio iónico. Se trata de un mecanismo de interacción electrostática, debido a las fuerzas de atracción de coulomb que tienen lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil.

La mayoría de los materiales geológicos presentan una carga negativa inherente sobre su superficie por lo que la interacción aparece fundamentalmente con cationes en solución. Normalmente se trata de un proceso rápido y reversible, y depende en gran medida de la fuerza iónica del agua. Bajo condiciones de fuerza iónica alta, existe una gran competencia entre los cationes solubles en solución por los sitios de intercambio sobre la superficie del sólido [24].

3.6 EL PROCESO DE ADSORCIÓN

La adsorción consiste en la migración de algunas sustancias de una fase gaseosa o líquida hacia la superficie de un sustrato sólido. El fenómeno de adsorción se da de forma natural en sistemas físicos, biológicos y químicos. Además, las operaciones de adsorción que emplean sólidos como el carbón activado y las resinas sintéticas son muy utilizadas en aplicaciones industriales y en la purificación de aguas residuales.

El proceso de adsorción implica la transferencia de una sustancia de una fase a la acumulación o concentración en la superficie de otra. La superficie donde queda acumulada la sustancia es el adsorbente, y el material concentrado o adsorbido es el adsorbato. El fenómeno de adsorción es distinto del de absorción, proceso en el cual la sustancia transferida de una fase a otra (por ejemplo líquida), penetra en la segunda fase para formar una “disolución” y/o mezcla. El término general “sorción”, engloba ambos procesos. [23]

Mediante el proceso de adsorción física las especies pueden adsorberse en varias capas consecutivas de una forma rápida y reversible, dependiendo básicamente del pH de la disolución y de la naturaleza química de la especie adsorbida. La adsorción física está causada principalmente por las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas, dándose éstas entre las moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. Estos adsorbentes están caracterizados principalmente por las propiedades de la superficie, como su área superficial y polaridad. El ión es adsorbido por el sólido dependiendo de la carga relativa entre ambos. Este proceso puede ser lento o rápido, dependiendo de otros factores como la composición del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura [21].

La adsorción química o quimisorción es debida a fuerzas o enlaces de naturaleza química, como por ejemplo compartición de electrones entre el contaminante y el sólido (tipo iónico). Fundamentalmente es un proceso que depende del pH, de la temperatura, de la naturaleza química del sólido y de la concentración de la especie [21].

Los diferentes tipos de adsorción no tienen porqué darse de una forma independiente unos de otros. De hecho es sabido que en sistemas naturales se dan diversas formas de adsorción en la misma superficie sólida.

El volumen del material adsorbente requerido aumenta con la carga de soluto o adsorbato.. El carbón activado es el adsorbente más utilizado para eliminar impurezas de naturaleza orgánica en las aguas residuales. Su superficie no polar y su bajo costo han hecho de él el adsorbente elegido para eliminar una amplia gama de contaminantes como los aromáticos o los pesticidas. Sin embargo, como es no-selectivo, algunos compuestos orgánicos que son típicamente inocuos, y que con frecuencia se encuentran a concentraciones más elevadas que otros contaminantes más peligrosos, pueden interferir en la eliminación de dichos contaminantes más perjudiciales. Debido a su bajo costo y excelente capacidad de retención de contaminantes las arcillas de bentonita modificadas se han presentado como una alternativa que ofrece más selectividad [2].

3.6.1 Parámetros de adsorción

La eliminación de sustancias mediante los procesos de adsorción sobre sólidos requiere un conocimiento previo de las condiciones más favorables en las que se produce este fenómeno. Los procesos de adsorción dependen de la naturaleza de la sustancia que se va a recuperar del medio (adsorbato) y de la estructura o las características del sólido adsorbente. Si se considera que el adsorbato es un metal, el proceso de adsorción depende de las condiciones experimentales como el pH, la concentración de metal y adsorbente, competencia con otros iones y del tamaño de la partícula [2].

Para conocer la posibilidad que un material tiene para ser utilizado como adsorbente, es necesario conocer cuáles son las condiciones óptimas para conseguir la máxima recuperación de metal, por lo tanto es preciso determinar los principales parámetros que afectan al sistema adsorbato-adsorbente. Los parámetros más habituales en este tipo de estudio son [21]:

- **Tiempo de equilibrio**

La adsorción es un proceso en que intervienen diversas etapas: difusión externa, difusión interna, fijación superficial y transferencia de materia en el sistema [21]. Por lo tanto para cada sistema metal-adsorbente se establecen unos equilibrios determinados y la velocidad de adsorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de estas relaciones. En todos los procesos de adsorción es necesario conocer el tiempo que el sistema tarda en alcanzar el equilibrio, es decir el momento a

partir del cual, por más que se mantenga el contacto entre el adsorbato y el metal no se producirá más adsorción.

- **Efecto del pH**

La concentración de iones H^+ es uno de los factores más importantes que afectan en la adsorción. Los metales en disolución acuosa se encuentran en forma de diferentes especies químicas en función del pH de la solución acuosa. Este hecho es un indicativo de la fuerte dependencia que existirá entre el pH de la disolución y la posibilidad de recuperación del metal, ya que si varían las características de las especies, sobretodo volumen y carga total, también varían las posibles interacciones entre el metal y la superficie del material adsorbente [21].

Además, cabe considerar que la superficie del material se puede ver afectada al ponerse en contacto con soluciones ácidas o básicas, provocando reacciones con su superficie que modifiquen la capacidad de establecer interacciones con el metal. Una variación del pH provoca modificaciones en los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del material, pudiendo alterar la capacidad de interacción con las especies metálicas.

- **Efecto del medio iónico**

Otro de los efectos importantes a considerar cuando se quieren eliminar metales de los efluentes industriales, es el medio en el que se encuentra la disolución metálica, ya que la presencia de otras especies orgánicas e inorgánicas en la disolución puede interferir en la recuperación del metal. Por este motivo, es necesario estudiar qué efecto puede provocar la presencia de los residuos de los reactivos más habituales, que pueden encontrarse junto al el metal en las aguas residuales [21].

Los cationes como el Na^+ y el H^+ (que a su vez son iones determinantes de potencial) pueden competir con el metal para ocupar ciertos sitios del material adsorbente. A su vez, iones como el Cl^- pueden formar clorocomplejos, especies neutras o con carga con características físicas y químicas diferentes que hacen variar las condiciones de disponibilidad del metal para ser adsorbido por el adsorbente.

- **Efecto de la concentración inicial de soluto**

Uno de los parámetros más importantes de los estudios de adsorción es el efecto de la concentración inicial del metal, ya que normalmente un aumento del potencial

químico del metal permite aumentar su recuperación hasta cierto punto de concentración. Este aumento es causado porque el gradiente de concentración entre el metal en el seno de la solución y el metal adsorbido en la interface es una fuerza motriz de la adsorción y por lo tanto el desplazamiento del equilibrio favorece esta condición [21].

Para conocer la efectividad de un adsorbente es necesario conocer cuál es la cantidad máxima de metal (capacidad máxima) que puede adsorber. Los materiales adsorbentes establecen diferentes equilibrios de recuperación de metal cuando se ponen en contacto con disoluciones de diferente concentración de metal. Estos equilibrios dependen en todos los casos de las condiciones experimentales y son diferentes para cada temperatura. 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.

3.6.2 Cinética de la adsorción

La cinética del proceso de adsorción puede ser estudiada llevando a cabo una serie de experimentos a temperatura constante y monitoreando en el tiempo la cantidad de adsorbato remanente en la solución. La cinética de adsorción normalmente comprende dos fases: una etapa de adsorción rápida seguida por una etapa mucho más lenta antes de que se alcance el equilibrio. Asumiendo una cinética de pseudo-primer orden, la velocidad de las interacciones de adsorción puede ser evaluada por la ecuación simple de Lagergren [25]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde q_e y q_t son la cantidad de adsorbato por unidad de masa en el equilibrio y a cualquier tiempo t , respectivamente, y k_1 es la constante cinética de adsorción de pseudo-primer orden. Los valores de k_1 pueden ser obtenidos a partir de la pendiente en un plano semilog de la figura $(q_e - q_t)$ vs t .

Si el modelo de pseudo-primer orden no se ajusta de forma adecuada a la cinética del proceso de adsorción, usualmente se encuentran dos discrepancias: (1) $k_1(q_e - q_t)$ no

representa el número de sitios disponibles, y (2) $\ln q_e$ no es igual al intercepto de la curva de $\ln(q_e - q_t)$ vs t . En tales casos, pueden experimentarse cinéticas de pseudo-segundo orden representadas por la ecuación lineal

$$t / q_t = 1 / k_2 q_e^2 + (1 / q_e) t \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde k_2 es la constante cinética de segundo orden y $k_2 q_e^2$ es conocida como la velocidad inicial de adsorción. Las gráficas de t/q_t vs t permiten el cálculo de q_e , k_2 y la velocidad inicial.

La ecuación de Elovich [25] es también utilizada con éxito en algunos casos para describir cinéticas de segundo orden asumiendo que las superficies sólidas reales son energéticamente heterogéneas. La forma lineal de esta ecuación está dada por

$$q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln t \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde α y β , conocidos como los coeficientes de Elovich, representan la velocidad inicial de adsorción (mg/(g.min)) y la constante de desorción (g/mg), respectivamente. Los coeficientes de Elovich pueden ser calculados a partir de la gráfica de q_t vs $\ln t$

3.6.3 Modelos empíricos de adsorción

El proceso de adsorción puede representarse por una reacción de la forma [21]:



en la cual $\equiv \text{SOH}$ representa la cantidad de sitios de adsorción de la superficie del sólido no ocupados; R es la cantidad del ión que es adsorbido; y $\equiv \text{SOHR}$ es la cantidad de sitios ocupados por el ión adsorbido en la superficie del sólido [21].

El parámetro K_d^m se define como un coeficiente de reparto del ión R entre las fases sólida y líquida de modo que:

$$K_d^m = \frac{[\equiv SOHR]}{[R]} \quad (\text{Ecuación 5})$$

donde $[\equiv SOHR]$ es el número de moles de R adsorbidos por el sólido y $[R]$ el número de moles de R que permanecen en equilibrio con la solución acuosa.

Generalmente, la adsorción se define por el coeficiente de distribución de las concentraciones:

$$S = K_d * C \quad (\text{Ecuación 6})$$

donde S es la concentración analítica del ión adsorbido en la fase sólida y C es la concentración analítica del sorbato en la solución.

El concepto de K_d define un modelo de adsorción lineal, e implica que se cumplen las condiciones siguientes:

- Existe una infinita oferta de sitios de adsorción en la superficie de los sólidos ($\equiv SOH \gg \equiv SOHR$).
- Todas las superficies del sorbente tienen igual afinidad por las diferentes especies químicas del sorbato.

Adicionalmente, se ignoran los efectos químicos en la solución, la formación de complejos y la fuerte dependencia del pH.

Este es un caso particular de adsorción en el que hay una relación constante entre la cantidad de soluto fijado sobre el sólido y la concentración de la solución.

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) [2]. Los dos modelos describen una amplia gama de equilibrios de adsorción y permiten una interpretación física sencilla de cómo se producen las interrelaciones entre una sustancia adsorbida (adsorbato) y una fase que adsorbe (adsorbente). Estos modelos de equilibrio que se establecen son válidos únicamente para las condiciones que se modelan, y los resultados no pueden ser extrapolables cuando se varían las condiciones del medio.

3.6.3.1 Isoterma de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir se desarrolló originalmente para la adsorción de la fase gas-sólido del carbón activo. Este modelo se basa en las interacciones adsorbente-adsorbato y no tiene en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el adsorbente. Para aplicar la isoterma de adsorción de Langmuir hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis [23]:

- La adsorción del soluto está confinada en una capa monomolecular.
- La energía de adsorción es constante.
- La superficie es homogénea y la afinidad de cada lugar de interacción por las moléculas de soluto es la misma
- No se tienen en cuenta las interacciones entre las moléculas adsorbidas
- Las moléculas de soluto adsorbidas están localizadas, no se mueven por la superficie.

Si se acepta sólo la condición de igual afinidad de la superficie del sólido por el adsorbato, la ley de acción de masas aplicada a la reacción general de adsorción define una constante de equilibrio de la forma:

$$b = \frac{[\equiv SOHR]}{[R][\equiv SOH]} \quad (\text{Ecuación 7})$$

donde b es la constante de Langmuir.

Al mismo tiempo se puede suponer que el número total de sitios de adsorción es constante $[\equiv SOH_T]$ y que R es el único adsorbato de la solución. Por tanto el balance de masas de sitios de adsorción aplicado a la misma reacción conduce a la igualdad:

$$[\equiv SOH_T] = [\equiv SOH] + [\equiv SOHR] \quad (\text{Ecuación 8})$$

que introducida en la ecuación anterior define la cantidad de R absorbida por el sólido:

$$[\equiv SOHR] = [\equiv SOH_T] \frac{b[R]}{1 + b[R]} \quad (\text{Ecuación 9})$$

Esta ecuación expresada en términos de concentraciones es conocida como la isoterma de Langmuir:

$$q_e = q_{\max} \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde q_{\max} es la capacidad máxima de retención del adsorbente o capacidad de monocapa y b es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción y que refleja cuantitativamente la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato; q_e y C_e son la cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente (concentración en la fase sólida) y concentración de adsorbato en la disolución (concentración en la fase líquida), respectivamente, en las condiciones de equilibrio para cada concentración.

Para poder determinar los valores de q_{\max} y b se linealiza la ecuación anterior, quedando la siguiente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (\text{Ecuación 11})$$

3.6.3.2 Isotherma de Freundlich

Generalmente los valores experimentales de adsorción de cationes inorgánicos no cumplen la condición de que todas las superficies del material adsorbente tienen la misma afinidad por las diferentes especies químicas del adsorbato, por lo que describen una curva en lugar de la recta esperada por la isoterma linealizada de Langmuir. De hecho, los sitios de adsorción no son nunca energéticamente homogéneos y tienen una afinidad variable, pues se hacen menos negativos a medida que aumenta la densidad de adsorción, de modo que los primeros sitios son más favorables. En estos casos se supone que en el intervalo proporcional de la isoterma, la probabilidad de que un sitio tenga una energía libre de adsorción determinada (afinidad) es una función exponencial, la cual puede ser descrita por la isoterma de Freundlich [23].

La diferente afinidad de los sitios de adsorción puede considerarse proporcional a la actividad relativa del adsorbato en la solución. Esta modificación se consigue mediante la introducción de un coeficiente estequiométrico ($1/n$), que controla la concentración efectiva del contaminante R . La reacción de adsorción será, por tanto:



Aplicando la ley de acción de masas se obtiene:

$$K = \frac{[\rightleftharpoons SOHR]}{[R]^{\frac{1}{n}}} \quad (\text{Ecuación 13})$$

donde K es la constante de adsorción de Freundlich, cuya isoterma suele escribirse en forma de concentraciones analíticas de la forma:

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Ecuación 14})$$

De linealizar esta ecuación se obtiene:

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Ecuación 15})$$

El valor de K se obtiene a partir de la ordenada en el origen, y el de n a partir de la pendiente de la recta, estos parámetros son empíricos.

La expresión de Freundlich es un caso especial para energías superficiales heterogéneas en que el término b de la ecuación de Langmuir cambia en función de la superficie cubierta, a causa de variaciones de la energía de adsorción. Por lo tanto, en estos casos se considera que la superficie de adsorción es heterogénea y las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente no siempre son iguales. Esta isoterma se puede aplicar cuando se cumplen las hipótesis siguientes:

- No hay asociación o disociación de moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del adsorbente
- No hay quimisorción

Por consiguiente, la isoterma de Freundlich será válida cuando la adsorción sea sólo un proceso físico y no haya un cambio en la configuración de las moléculas que han sido adsorbidas [21].

3.6.4 Parámetros termodinámicos de adsorción

La cantidad de metal adsorbido por la arcilla natural o modificada puede ser medida a diferentes temperaturas con el fin de determinar el cambio en los valores de los parámetros termodinámicos debidos a la adsorción [12].

Parámetros termodinámicos como el cambio de la energía libre de Gibbs (ΔG°), el cambio en la entalpía estándar (ΔH°) y el cambio de entropía (ΔS°) pueden ser determinados utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G^\circ = -nRT \quad (\text{Ecuación 16})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad (\text{Ecuación 17})$$

donde n puede ser asumida como la constante estequiométrica de Freundlich ya que esta se encuentra directamente relacionada con el equilibrio de adsorción según este modelo empírico explicado anteriormente [25]; R la constante de la ley de los gases (J/molK) y T la temperatura absoluta. Los valores de (ΔH°) y (ΔS°) se pueden calcular del intercepto y la pendiente de la curva de (ΔG°) vs T , respectivamente.

3.6.5 Carga superficial y la doble capa eléctrica

El proceso de adsorción desde una solución acuosa está relacionado con fenómenos de carga superficial y de la interfase sólido-líquido, razón por la cual es importante hacer una breve mención de esos efectos.

En cualquier interfase existe siempre una distribución desigual de cargas eléctricas entre las dos fases. Esta distribución ocasiona que una cara de la interfase adquiera una carga de un signo particular y la otra cara una carga neta de signo opuesto, dando lugar a una diferencia de potencial en la interfase denominada la *doble capa*

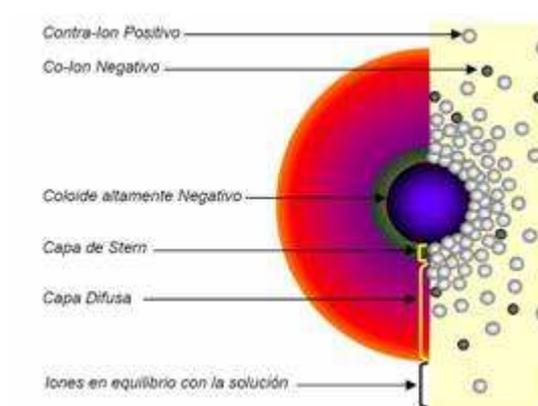
eléctrica. Debido a que la neutralidad eléctrica de todo el conjunto debe mantenerse, la carga neta en una cara de la interfase debe ser balanceada por una carga neta exactamente igual pero de signo opuesto en el otro lado de la interfase como se observa en la Figura 6.

Se observa primero el efecto del coloide sobre el ion positivo (llamado contra-ion) en la solución. Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contra-iones es conocida como la capa de Stern.

Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contra-iones. Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide [6].

Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos llamaremos la doble capa. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución [6].

Figura 6. Esquema de la doble capa eléctrica.



Los fenómenos asociados con la carga superficial pueden ser cuantificados mediante la medición del potencial zeta. El potencial zeta se define como la diferencia de

potencial de corte en la parte exterior de la capa de Stern y el seno de la solución, el cual se toma como potencial cero. El potencial zeta puede ser cuantificado al medir la velocidad de las partículas coloidales de arcilla en una dispersión sometida a una diferencia de potencial eléctrico a través de un microscopio.

4. ANTECEDENTES

La literatura reporta una considerable cantidad de estudios realizados sobre arcillas modificadas con surfactantes catiónicos como las sales de alquilamonio para adsorción de múltiples sustancias que van desde complejos de metales en solución hasta sustancias orgánicas. Sin embargo se han realizado relativamente pocos estudios acerca de la adsorción de cationes metálicos sobre arcillas modificadas con surfactantes del tipo aniónico.

Su-Hsia Lin y Ruey-Shin Juang (2002) [12] analizaron la adsorción de Cu^{2+} en arcillas modificadas con dodecil sulfato de sodio encontrando un aumento en la capacidad de adsorción en algunos casos de 10mmol/Kg a 210mmol/Kg. A partir de sus resultados, calcularon los valores de calor de adsorción y la entropía generada por la modificación de la arcilla.

Günister et al. (2004) [1] estudiaron propiedades electrocinéticas, como el potencial zeta y la movilidad electroforética, y reológicas, como la viscosidad y los esfuerzos de corte?? , de una bentonita cálcica modificada con dodecilsulfato de sodio.

Minwen y Roy [10] estudiaron las interacciones del dodecil sulfato de sodio (SDS) con un suelo arcilloso mediante pruebas en columna y pruebas discontinuas con el fin de determinar las causas de la disminución en la conductividad hidráulica en procesos de limpieza de suelos. Se encontró que factores tales como la concentración micelar crítica (CMC) y la concentración de electrolito (NaCl) afectan la cantidad de surfactante adsorbido.

Pavan et al [11] 11. estudiaron la adsorción del surfactante aniónico (SDS) en hidróxidos laminados tipo hidrotalcita, concluyendo mediante medidas de potencial zeta que la adsorción se rige por el modelo de Langmuir.

B.S. Krishna et al [8] estudiaron el efecto de un surfactante catiónico (Bromuro de Hexadecil trimetilamonio, HDTMA-B) en la adsorción de complejos de cromo del

tipo cromato para tratamiento de aguas cargadas con bajas concentraciones de cromo. Se concluyó que el proceso de adsorción se ajusta al modelo de Langmuir; además se definieron los mecanismos y la cinética de adsorción sobre la montmorillonita modificada.

Elzinga y Sparks [20] estudiaron la adsorción de Ni^{2+} en mezclas de pirofilita y montmorillonita, encontrando adsorción en la pirofilita y precipitación en la superficie de la montmorillonita. Las pruebas se realizaron con arcillas naturales, sin alguna modificación.

Aunque en los artículos revisados se mencionan algunos mecanismos de adsorción del surfactante aniónico en suelos y otros materiales absorbentes no se encontró un estudio que contemplara pruebas de adsorción de Ni^{2+} sobre montmorillonita modificada, que constituye el tema de estudio de este proyecto.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La contaminación por metales pesados es un tópico de actual preocupación debido a que se han entendido sus potenciales efectos nocivos sobre el medio ambiente y los seres vivos. Durante los últimos años, cantidades en aumento de níquel se han depositado en los suelos en especial debido a los desechos de los alcantarillados municipales, causando su absorción en las plantas y a su vez efectos en el ecosistema y la salud humana.

El presente trabajo se ha enfocado hacia cuatro aspectos principales: (i) el estudio de las variables del proceso de modificación, (ii) el análisis de las propiedades químicas, mineralógicas y fisicoquímicas de la arcilla montmorillonita en estudio tanto en su estado natural como después del proceso de modificación con dodecil-sulfato de sodio, (iii) el estudio de las propiedades y capacidad de adsorción de Ni^{2+} mediante la elaboración de isothermas y finalmente, (iv) el cálculo de los parámetros termodinámicos y cinéticos del proceso de adsorción sobre la arcilla modificada.

Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico a excepción de las pruebas de adsorción llevadas a cabo con efluentes provenientes de la empresa Fantaxías Ltda. Reactivos inorgánicos como el $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HCl y NaOH, y orgánicos como el dodecil-sulfato de sodio, fueron suministrados por Merck y Mallinckrodt, respectivamente.

5.1 ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS VARIABLES DE MODIFICACIÓN Y ADSORCIÓN DE LA ARCILLA CON DODECIL SULFATO DE SODIO

Se ha demostrado que la introducción de un compuesto orgánico del tipo surfactante en la estructura de los aluminosilicatos, capaz de acomplejar el metal en el proceso de remoción mejora sustancialmente su capacidad de adsorción. Durante el proceso de modificación, debido a que las arcillas bentoníticas se expanden por naturaleza, especies de estructuras moleculares largas del tipo surfactante pueden entrar y fijarse en la región interlaminar o en la superficie, por ejemplo de la montmorillonita [12]. El resultado es una arcilla modificada que posee características de intercambio mejoradas para su uso en la captación de cationes en solución. Este tipo de modificación depende tanto del tamaño molecular del surfactante como de las características físicas y mineralógicas de la arcilla, su tamaño de partícula, su área específica, y su espaciado interlaminar. La modificación además puede depender del contenido de agua presente en la arcilla [15, 16].

Debido a que no se tenía mayor conocimiento de las variables que influían sobre el proceso de modificación y adsorción, en esta etapa se realizaron una serie de pruebas de laboratorio utilizando como reactivo modificador el dodecil sulfato de sodio (SDS), con el fin de conocer el comportamiento de las variables del proceso, teniendo como variable respuesta el porcentaje de adsorción de níquel sobre la arcilla modificada. Los niveles iniciales de las variables estudiadas fueron establecidos a partir de experimentación preliminar y de la literatura consultada.

La modificación consistió en poner en contacto en un Erlenmeyer la arcilla natural con una solución de dodecil-sulfato de sodio a una determinada relación masa/volumen (denominada relación de modificación $R1$) durante 5 horas y en agitación constante sobre un "shaker". Posteriormente la suspensión fue centrifugada a aproximadamente 8000 rpm durante 20 minutos con el fin de separar la arcilla de la solución. La arcilla modificada se lavó en forma sucesiva cuatro veces con agua desionizada y finalmente secada a temperatura ambiente.

Para la adsorción de Ni^{2+} se pesaron muestras de 0.20 ± 0.005 g de arcilla natural o modificada y concentraciones iniciales de níquel en solución de aproximadamente 80ppm a diferentes relaciones masa de arcilla/volumen de solución (denominada

relación de adsorción R2). Las muestras secas de arcilla fueron puestas en contacto bajo agitación con la solución de níquel durante 5 horas controlando su pH. Posteriormente la fracción arcillosa fue separada de la solución mediante centrifugación a 8000 rpm durante 20 minutos. El líquido sobrenadante se analizó mediante espectrofotometría de absorción atómica para determinar la concentración de níquel y, por diferencia, se calculó la cantidad de metal adsorbido por la arcilla.

Las variables estudiadas y sus rangos de estudio se presentan en la Tabla 3. La variable respuesta estudiada corresponde al porcentaje de níquel adsorbido por la arcilla.

Tabla 3. Niveles de las variables para el diseño de experimentos, establecidos a partir de la experimentación preliminar y la bibliografía.

VARIABLES	(-)	(+)
PROCESO DE MODIFICACIÓN		
Concentración de SDS (Mm)	50	80
Relación de modificación R1 ($W_{arcilla}/V_{SDS}$) (g/L)	8	30
Ph de modificación	9	12
Tiempo de modificación (horas)	5	
Velocidad de agitación (min^{-1})	40	
$T_{agitación}$ ($^{\circ}\text{C}$)	25	
PROCESO DE ADSORCIÓN		
Relación de adsorción R2 ($W_{arcilla}/V_{M^{++}}$)	4	20
Ph de adsorción	6.5	
Concentración de Ni^{++} (ppm)	80	
Tiempo de adsorción (h)	5	
Temperatura de agitación ($^{\circ}\text{C}$)	25	

5.2 CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL TIPO MONTMORILLONITA

La arcilla tipo montmorillonita empleada, con una granulometría de -200 mallas ($75\mu\text{m}$), fue suministrada por la empresa Bentocol Ltda, cuya planta de procesamiento se encuentra en el departamento del Valle del Cauca (Colombia).

La determinación de las propiedades químicas, mineralógicas y fisicoquímicas de la arcilla es de primordial importancia para el éxito y análisis del estudio experimental, y por tal razón se realizaron los ensayos de caracterización que se describen a continuación.

5.2.1 Composición química y mineralógica

5.2.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (A.A),

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380 para determinar la composición química de la arcilla, expresada en forma de óxidos, mediante la norma ASTM C 323-56 (1990).

5.2.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

La determinación de las especies mineralógicas presentes en la arcilla natural se llevó a cabo mediante análisis por Difracción de Rayos X. Esta técnica también fue empleada para medir la distancia interlamina de la arcilla natural y modificada, con el fin de determinar el efecto de la presencia de la molécula sobre la separación de las láminas del aluminosilicato.

Siguiendo el procedimiento normal, las muestras de arcilla fueron montadas en portamuestras de aluminio mediante la técnica de llenado lateral y posteriormente analizadas en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB bajo las siguientes condiciones:

Voltaje		30(Kv)
Corriente		15(Ma)
Rendijas (Slits)	DS	1.0°
	RS	0.3mm

	SS	1.0°
Muestreo		0.02° 2theta
Rango de Medición		2-70° 2theta
Radiación		CuKa1
Monocromador		Grafito
Tipo de barrido		Continuo
Velocidad de Barrido		1.2°/minuto

El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction data (ICDD).

5.2.1.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR).

Se determinaron los espectros de infrarrojo tanto de la arcilla natural como modificada mediante un espectrofotómetro SHIMADZU FT-IR 8400s. Las pastillas se prepararon con un contenido de aproximadamente 2% de arcilla y 98% en peso de KBr.

5.2.2 Propiedades fisicoquímicas

5.2.2.1 Potencial Zeta (ZPC)

El potencial zeta de las suspensiones de arcilla preparadas fue medido con un Zeta-Meter® 3.0+ ajustando el pH de las soluciones con pequeñas cantidades de HCl y NaOH 0.2M.

5.2.2.2 Capacidad de Intercambio

La capacidad de intercambio catiónico se determinó por el método de desplazamiento de cationes con acetato de amonio 1N y posterior titulación con NaOH.

5.2.2.3 Superficie específica (BET)

La muestra fue analizada en el equipo *Nova 1200 High Speed Gas Sorption Analyzer*, con el cual se obtuvo el área superficial y el volumen de poro según el método BET. Se pesaron 0.2458 g de arcilla en un portamuestras el cual se desgasificó por 12 horas para retirar los gases entre los poros.

5.2.2.4 Termogravimetría (TG)

Se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) en un rango-intervalo de temperatura de 30-950°C, con una velocidad de calentamiento de 7°C/min bajo flujo de nitrógeno. El equipo utilizado fue un TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer.

5.2.2.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis de calorimetría diferencial de barrido en muestras de 5 mg de arcilla natural y modificada, se llevó a cabo en un *DSC Q 10 V8.1 build 261* en el rango de temperatura entre 25 y 550°C.

5.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y composición química mediante EDX

El análisis de TEM se llevó a cabo con el fin de tener una confirmación visual de la información obtenida en los distintos ensayos relacionada con los cambios morfológicos y la exfoliación de la arcilla debida a la modificación con dodecil-sulfato de sodio. Las muestras fueron montadas en rejillas de cobre de aproximadamente 2mm de diámetro y analizadas en el microscopio electrónico de transmisión marca *FEI* modelo *Tecnai 20 Twin* (Rango 200KV).

En este mismo equipo se determinó la composición química de la arcilla mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX). Esta técnica analítica se basa en la interacción entre la materia (en este caso la muestra de arcilla) y la luz, analizando los rayos X desprendidos en cada caso en particular. Su capacidad como técnica de caracterización se debe en parte al principio fundamental que cada elemento de la tabla periódica tiene una estructura única y, por lo tanto, una respuesta única a las ondas electromagnéticas.

5.3 DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Esta etapa comprendió la realización de ensayos discontinuos de adsorción de Ni(II) empleando los mejores valores de las variables respuesta obtenidos en la etapa preliminar de modificación con el surfactante estudiado.

5.3.1 ADSORCIÓN EN ARCILLA MODIFICADA UTILIZANDO SOLUCIONES SINTÉTICAS DE SULFATO DE NIQUEL

Inicialmente, se estudió el comportamiento de la adsorción de Ni²⁺ a diferentes valores de pH para la arcilla natural y la arcilla modificada con dodecil-sulfato de sodio 80mM, trazando las correspondientes isotermas.

Las soluciones de Ni²⁺ de concentraciones entre 20 y 240 ppm fueron preparadas con agua desionizada a partir de la sal metálica pura hidratada (NiSO₄·6H₂O) en frascos tipo erlenmeyer de 300mL. Para cada prueba de adsorción fue tomado un peso de 0.25 ± 0.002 g de arcilla el cual fue transferido a los erlenmeyer para el respectivo ajuste de pH con pequeñas cantidades de NaOH o HCl 0.2 M. Una vez ajustado el valor de pH deseado, las suspensiones fueron sometidas a agitación en un “*shaker*” a temperatura ambiente durante tres horas. Posteriormente la fracción arcillosa fue separada de la solución mediante centrifugación a 8000 rpm durante 20 minutos, y el líquido sobrenadante analizado por absorción atómica para determinar la concentración de níquel remanente y, por diferencia, la concentración adsorbida por la muestra de arcilla.

Con los resultados de adsorción, se trazaron las curvas de q_e vs C_e , y se procedió a analizar el ajuste de los modelos de adsorción a los datos. En este proyecto se utilizaron los modelos de Langmuir y Freundlich para expresar la concentración de adsorbato en la fase sólida (q_e) en función de la concentración en la fase líquida (C_e)

5.3.2 ADSORCIÓN EN ARCILLA MODIFICADA UTILIZANDO EFLUENTES DE LA EMPRESA FANTAXÍAS LTDA

Con el fin de observar el comportamiento del sistema de adsorción en situaciones más cercanas al escenario de aplicación final, se recolectaron muestras procedentes del proceso de niquelado de la industria de electrorecubrimientos Fantaxías Ltda. El efluente fue inicialmente caracterizado mediante análisis químico y luego utilizado en las pruebas de adsorción con arcilla tanto natural como modificada con dodecil-sulfato de sodio. El peso de las muestras de arcilla y el procedimiento para las pruebas de adsorción y su posterior ajuste de isothermas fueron los mismos utilizados para el estudio con soluciones sintéticas descrito en la sección 5.3.1.

5.4 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS DE LA ADSORCIÓN DE Ni^{2+}

Se determinaron los calores de adsorción (ΔH°), la energía libre de Gibbs (ΔG°), y el cambio de entropía de adsorción (ΔS°) de níquel debido al proceso de adsorción sobre la arcilla modificada con SDS 80mM. Para tal fin se emplearon isothermas de adsorción en el rango de temperaturas entre 298 y 328K. Los ensayos de adsorción se realizaron en un baño termostataado con control de temperatura y una frecuencia de agitación de 40 min^{-1} . Los procedimientos de preparación y posterior separación de la suspensión son los mismos que fueron descritos en la sección 5.3.1.

Una vez obtenidas las isothermas a diferentes temperaturas, se procedió a su ajuste y a la determinación de los parámetros según el modelo de Freundlich, tal y como se describió en la sección de fundamento teórico (3.6.4).

Adicionalmente, se determinó la constante cinética del proceso de adsorción evaluando el comportamiento de la adsorción con respecto al tiempo. La literatura reporta que la adsorción de cationes metálicos pesados en arcillas alcanza su equilibrio generalmente dentro de los primeros 30 minutos de contacto con la solución [12, 14, 25], y por lo tanto se realizaron pruebas de adsorción con la arcilla natural y modificada a tiempos de adsorción en el rango entre 3 y 180 minutos.

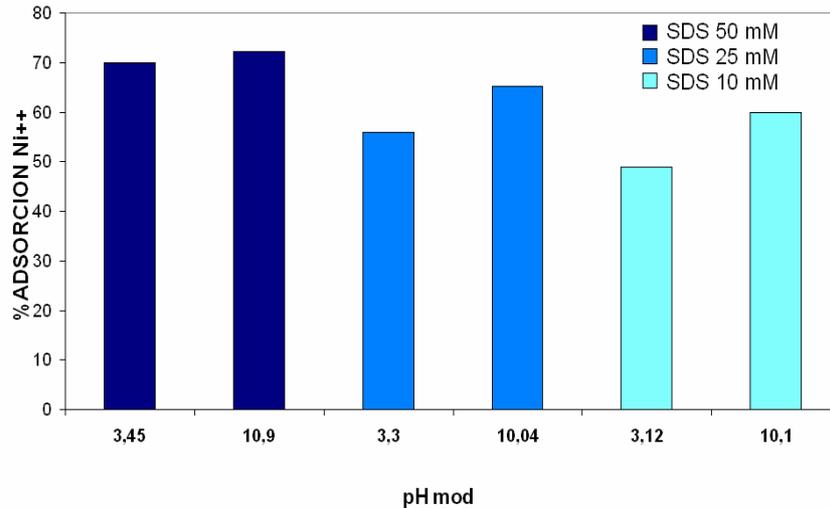
6. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Siguiendo la metodología descrita en el capítulo 5, se presentarán los resultados organizados en cuatro partes principales. La primera corresponde al estudio preliminar y al conocimiento de la influencia de las variables de modificación y adsorción sobre el proceso; la segunda comprende los resultados de caracterización de la arcilla natural y modificada; la tercera, al estudio de las isothermas de adsorción y, por último, se presentarán los resultados del estudio termodinámico y cinético del proceso.

6.1 ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS VARIABLES DE MODIFICACIÓN Y DE ADSORCIÓN DE NIQUEL(II)

Ensayos preliminares de adsorción de níquel con arcilla sin modificar, mostraron que la capacidad natural de adsorción a un pH de 7 y empleando 4 gramos de arcilla por litro de solución (R2), fue de 49.9% para una concentración inicial de 80 ppm de Ni. Teniendo en cuenta este valor, y con el fin de determinar el efecto del pH de la solución modificadora de SDS sobre el porcentaje de adsorción de Ni^{2+} , se realizaron pruebas de adsorción ajustando dicha variable en valores ácidos y básicos (alrededor de 3 y 10, respectivamente) para diferentes concentraciones de surfactante. Los resultados se presentan en la Figura 7, y muestran simultáneamente el efecto del pH de modificación y el efecto de la concentración de SDS sobre el nivel de adsorción de Ni(II) por la arcilla. En general, el nivel de adsorción de níquel es mayor cuando el pH de la solución modificadora es de alrededor de 10, comparado con el valor de la adsorción a un pH de modificación de aproximadamente 3. Así mismo, se puede observar que se presentan mayores niveles de adsorción a medida que aumenta la concentración de SDS en la solución, aunque este aumento es más pronunciado cuando se emplea una concentración de SDS de 10mM, y menor para concentraciones de 50mM. En todos los casos, para un pH de la solución modificadora cercano a 10 se lograron niveles de adsorción superiores al 60%.

Figura 7. Efecto del pH de modificación y de la concentración de SDS sobre el porcentaje de adsorción de Ni^{2+} (pH de adsorción 6.5, R2 = 4, concentración inicial Ni^{2+} = 80ppm).

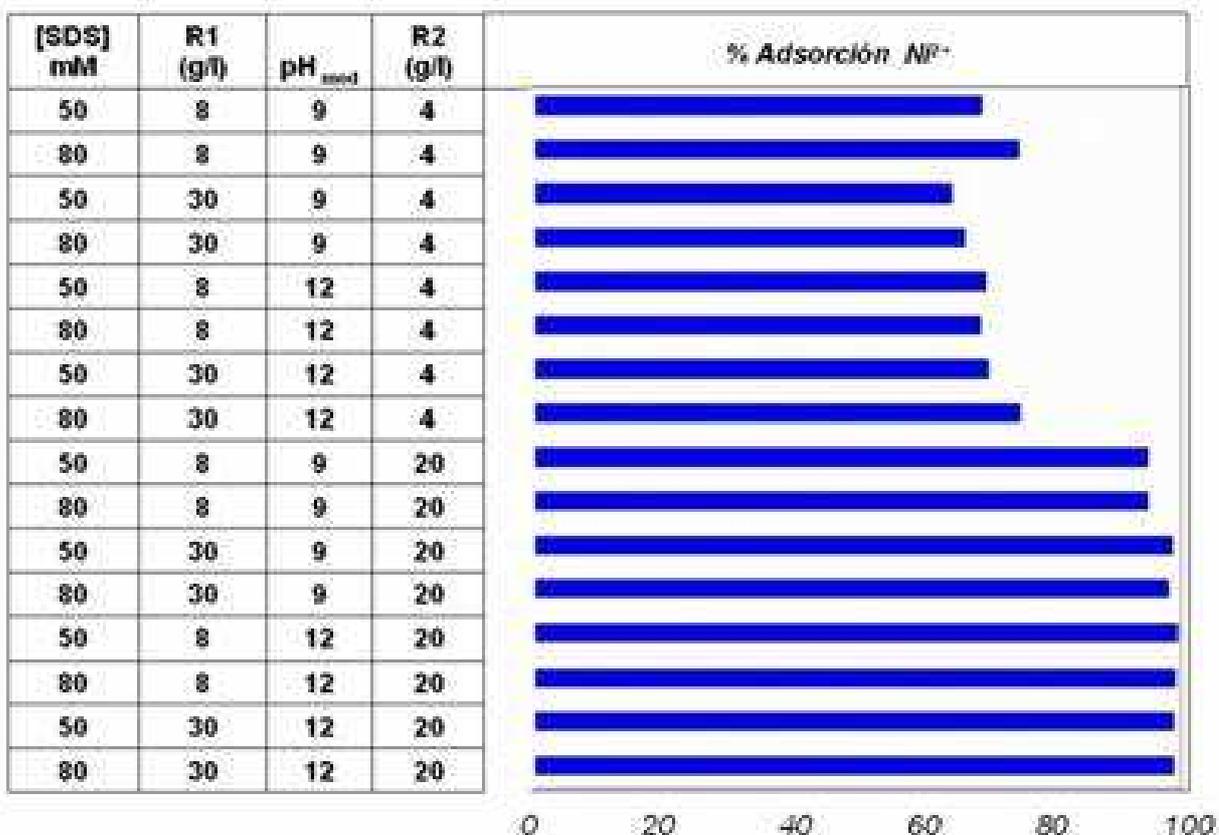


6.1.1 Diseño experimental factorial

Los resultados del diseño experimental propuesto en la Tabla 3 mostraron una gran influencia de la relación de adsorción R2 (gramos de arcilla modificada por litro de solución de Ni²⁺) sobre el porcentaje de adsorción del metal pesado, tal y como se muestra en la Figura 8. Las variables con menor efecto sobre la adsorción fueron R1 (peso de arcilla por litro de solución modificadora), y la concentración de dodecilsulfato de sodio, cuando las otras variables permanecen constantes.

De manera complementaria, se realizaron cinco repeticiones exactas en el centro de los rangos de las variables con el fin de determinar el error experimental y asegurar que la variación en la respuesta era causada por el cambio de las variables y no por errores de medición o laboratorio. La desviación estándar de dichas pruebas fue de 0.56, lo cual da un rango aceptable de confianza sobre los resultados del diseño.

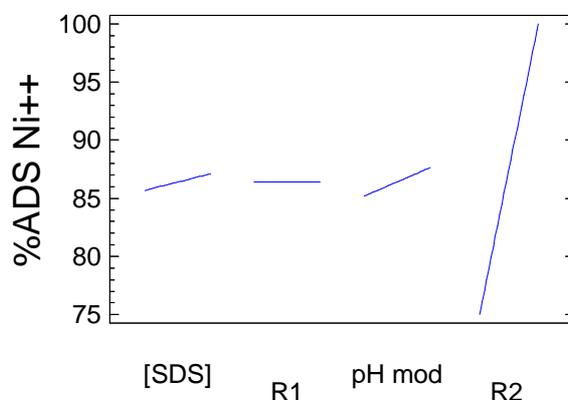
Figura 8. Resultados del diseño experimental factorial planteado en la metodología experimental (Tabla 3)



Los resultados del diseño experimental factorial fueron analizados mediante un software estadístico con el cual se comparó la influencia de las variables. El gráfico de efectos principales presentado en la Figura 9 muestra de forma más clara el fuerte efecto de R2 sobre el proceso de adsorción en los rangos escogidos en el diseño.

Figura 9. Análisis de la significancia de las variables para los rangos de las variables estudiadas con el diseño experimental factorial.

Gráfico de Efectos principales para %ADS Ni⁺⁺



Debido a los anteriores resultados y a la aparente poca influencia de la concentración de SDS se decidió ampliar el intervalo de estudio de la variable R2, que en otras palabras representa el área disponible para la adsorción, y compararlo con la arcilla natural a diferentes concentraciones de reactivo modificador como se muestra en la siguiente sección.

6.1.2 Efecto del área disponible para la adsorción

La Figura 10 muestra el porcentaje de adsorción de Ni²⁺ sobre cantidades variables de arcilla natural y también modificada con diferentes concentraciones de SDS (20, 50 y 80mM, a un pH de modificación de 10 ± 0.5). Como se puede observar, el porcentaje de adsorción aumenta al aumentar el área disponible, y también la concentración de SDS, siendo siempre superior cuando la arcilla se encuentra modificada. El máximo porcentaje de adsorción logrado, alrededor de 99.2% de níquel, corresponde a una arcilla modificada con solución 80 mM de SDS empleando 8 gramos de arcilla por litro de solución de Ni²⁺.

La Figura 11 muestra los resultados de las pruebas de adsorción representados en miligramos de Ni²⁺ adsorbidos por gramo de arcilla. De acuerdo con estos resultados, se podría concluir que es posible emplear menores cantidades de arcilla (menor R2) por litro de solución de níquel cuando se emplean mayores concentraciones de reactivo modificador, lo cual se ve reflejado en mayores cantidades de metal adsorbido. En el caso de la aplicación práctica de este proceso se tendría que

analizar, sin embargo, si el costo adicional de reactivo sería conveniente, con relación a los niveles de adsorción de níquel requeridos.

Figura 10. Efecto de la cantidad de arcilla sobre el porcentaje de adsorción de Ni^{2+} (pH de modificación = 10, concentración inicial de níquel 80ppm)

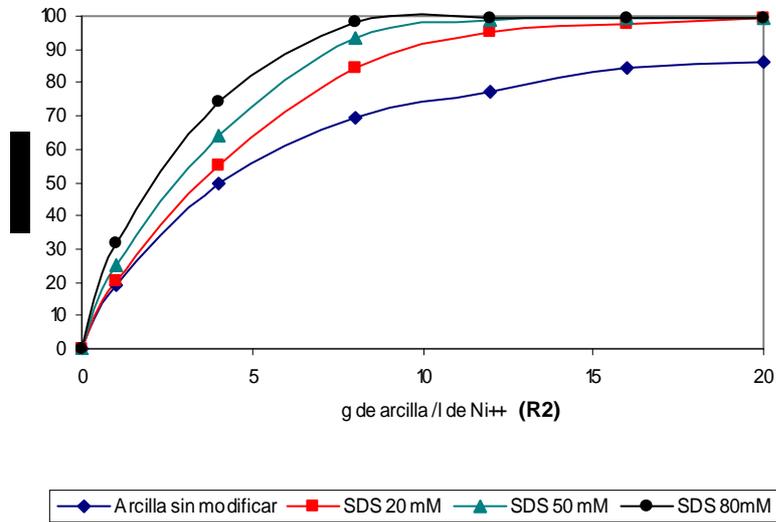
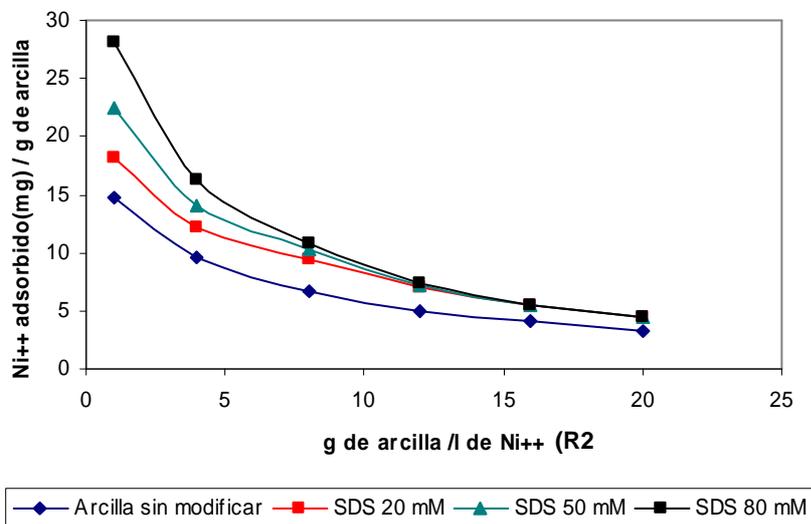


Figura 11. Efecto de la cantidad de arcilla sobre la cantidad de Ni^{2+} adsorbido por gramo de arcilla (pH de modificación = 10, concentración inicial de níquel 80ppm)



6.2 CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL TIPO MONTMORILLONITA

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de la arcilla usada en los experimentos. Con el fin de determinar los cambios físico-químicos y estructurales derivados del proceso de modificación, la mayor parte de los ensayos de caracterización se realizaron tanto con muestras de arcilla natural como con las muestras modificadas con SDS.

6.2.1 Composición química y mineralógica

A continuación se presentan los resultados de análisis químico mediante absorción atómica, difracción de rayos X, y espectroscopía de infrarrojo.

6.2.1.1 Espectrofotometría de absorción atómica (A.A)

La composición química de la arcilla, determinada mediante absorción atómica [27], fue la siguiente: 48.51% SiO₂, 21.47% Al₂O₃, 8.23% Fe₂O₃, 2.69% Na₂O, 2.39% MgO, 1.22% CaO, 0.84% Ti₂O, 2.19% K₂O. Las pérdidas por ignición de la arcilla fueron del 12.45%.

El análisis permite reconstruir la composición de esta arcilla como:



Si se compara con la estructura ideal:



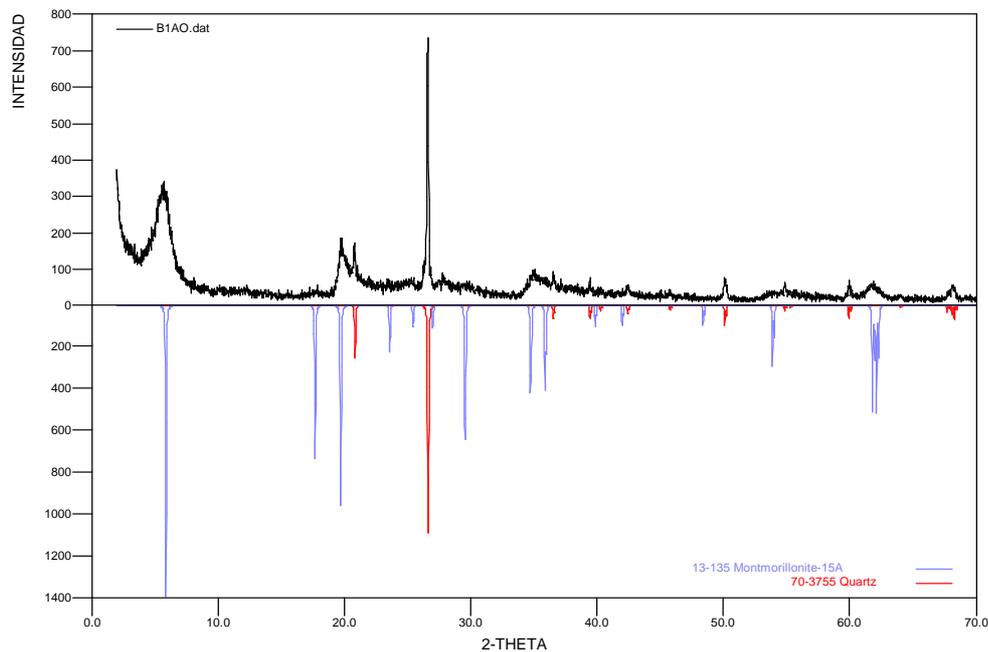
se encuentra una sustitución de *Fe*, *Ti* por *Al*, y sustituciones de *K* por *Na* y *Ca*

Los valores encontrados en esta caracterización corresponden aproximadamente a la composición típica de una arcilla bentonítica sódica, con 99% de fracción arcillosa según Olphen [6]. Con estos resultados, se consideró que la arcilla es apta para su utilización en este trabajo de investigación.

6.2.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

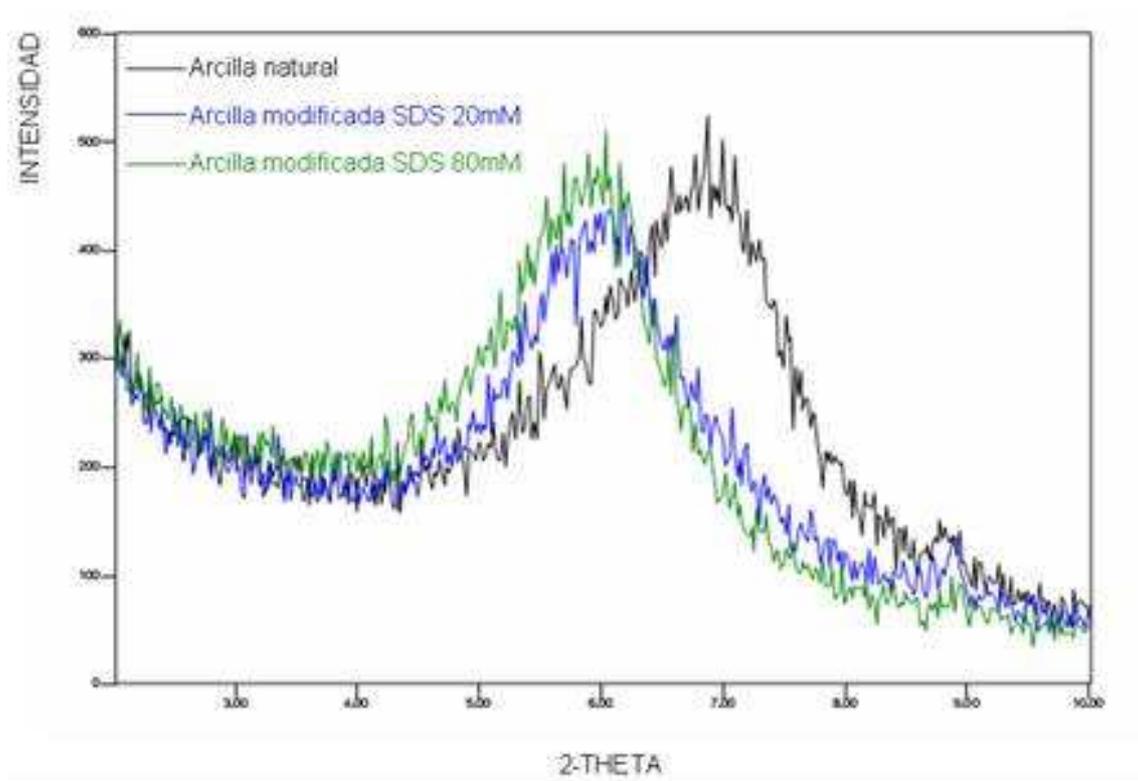
Las mediciones de Difracción de Rayos X para la arcilla natural se llevaron a cabo en ángulos de 2 theta entre 2° y 70° para la arcilla natural (Figura 12). El patrón obtenido (picos de color negro) comparado con los patrones de la base de datos del difractor, reveló la presencia predominante de montmorillonita (picos de color violeta) y en menor proporción de cuarzo, como impureza predominante (picos de color rojo).

Figura 12. Patrón de Difracción de Rayos X para la arcilla natural



Los ensayos de DRX de la arcilla modificada con diferentes concentraciones de SDS (20 y 80mM) se presentan en la Figura 13, donde se muestra en detalle el pico de difracción más característico de la montmorillonita, localizado en el rango 2θ entre 4 y 10. Como se observa, existe un corrimiento evidente del pico característico de la montmorillonita natural, ubicado a un valor de 2theta de 6.9, hasta valores de 6.1 y 5.9 para la arcilla modificada con soluciones con 20 y 80mM de SDS, respectivamente. Con base en este resultado, y aplicando la ley de Bragg, se deduce que los valores de $d(100)$, correspondientes a la distancia interlaminar, son 12.88, 14.49 y 14.61Å para la arcilla natural, modificada con SDS 20mM y modificada con SDS 80mM, respectivamente.

Figura 13. Efecto de la modificación con SDS sobre el pico característico de la montmorillonita.



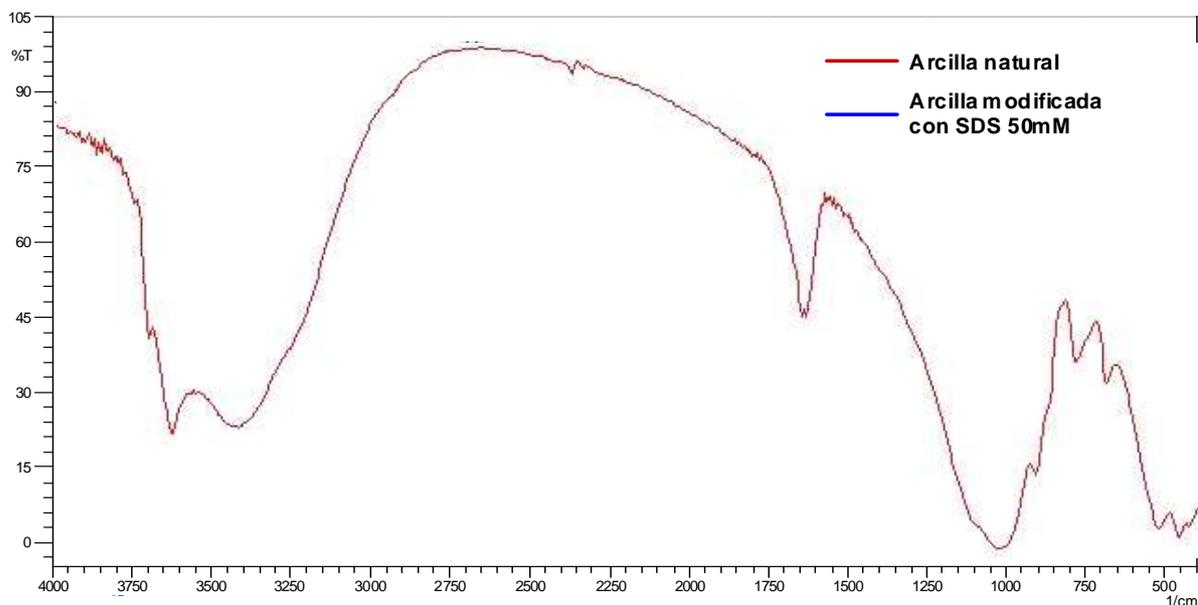
6.2.1.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

La técnica de Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), empleada en este trabajo, es comúnmente utilizada para caracterizar diferentes tipos de minerales y para obtener información concerniente a su estructura, composición y cambios estructurales producidos por algún tipo de modificación. La Figura 14 muestra los espectros de infrarrojo de la arcilla natural utilizada, y de la misma arcilla modificada con SDS a una concentración de 50mM. Para la arcilla natural, se observan las bandas a 3625 y 3440 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones Al-OH y la unión hidrógeno, respectivamente. Las bandas ubicadas a 1046 cm^{-1} y a 915 cm^{-1} corresponden a la vibración Si-O y Al-OH respectivamente. Los grupos Si-O-Al y Si-O-Si se ven reflejados en las bandas a 522 y 470 cm^{-1} respectivamente.

La aparición de dos bandas a 2921 y 2868 cm^{-1} en la arcilla modificada corresponden a las vibraciones de los grupos metil y metileno de la cadena orgánica de la molécula

de SDS, e indican la adsorción de este tipo de molécula en la estructura de la arcilla, tal y como observaron también Östürk y Akdemir [28].

Figura 14. Espectro de IR para la arcilla natural sin modificar y la arcilla modificada con una solución 50mM de SDS

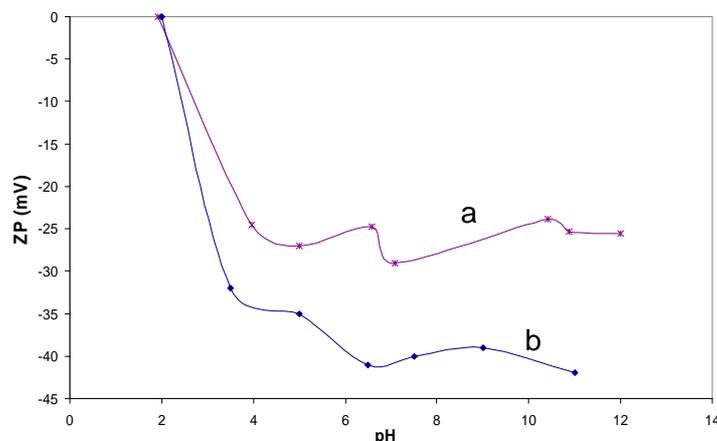


6.2.2 Propiedades fisicoquímicas

6.2.2.1 Potencial Zeta (ZPC)

La Figura 15a muestra la curva de potencial zeta vs. pH para la montmorillonita natural objeto de estudio. En ella se observa que el punto de carga cero se alcanza en un pH de 2 aproximadamente; para valores de pH mayores, la carga superficial de los coloides (representada en mV) es negativa, lo cual es un indicio de que la arcilla posee buenas propiedades para la adsorción de cationes metálicos [6, 12]. Además se observa en la Figura 15b la curva de potencial zeta de la arcilla modificada con SDS 80 mM. La carga de la arcilla modificada es notablemente más negativa, observándose así el efecto del aumento de cargas en la superficie.

Figura 15. Curva de potencial Z vs pH para la muestra de (a) arcilla natural y (b) arcilla modificada con SDS 80mM.



6.2.2.2 Capacidad de Intercambio Catiónico

Las capacidades de intercambio catiónico para la arcilla natural y las arcillas modificadas a diferentes concentraciones de dodecil-sulfato de sodio se presentan en la Tabla 4. Los valores encontrados, típicos de las arcillas bentoníticas, evidencian un leve aumento en la capacidad de intercambio catiónico como efecto de la modificación con SDS bajo las condiciones ensayadas.

Tabla 4. Capacidades de intercambio catiónico de las arcillas natural y modificadas con SDS.

Muestra	CIC (meq/100g)
Arcilla Natural	40
Arcilla modificada con SDS 20mM	46
Arcilla modificada con SDS 80mM	48

6.2.2.3 Superficie específica (BET)

Se realizó el ensayo BET a la arcilla natural con el fin de determinar el área específica disponible para la adsorción de los cationes. El método BET es ampliamente utilizado en las ciencias de superficie para el cálculo de áreas en sólidos por medio de la adsorción física de moléculas de gas, en este caso de nitrógeno. Las moléculas de gas que se adhieren a la superficie del adsorbente tienden a formar una capa delgada o monocapa sobre la superficie. Basándose en la teoría Brunauer, Emmett y Teller

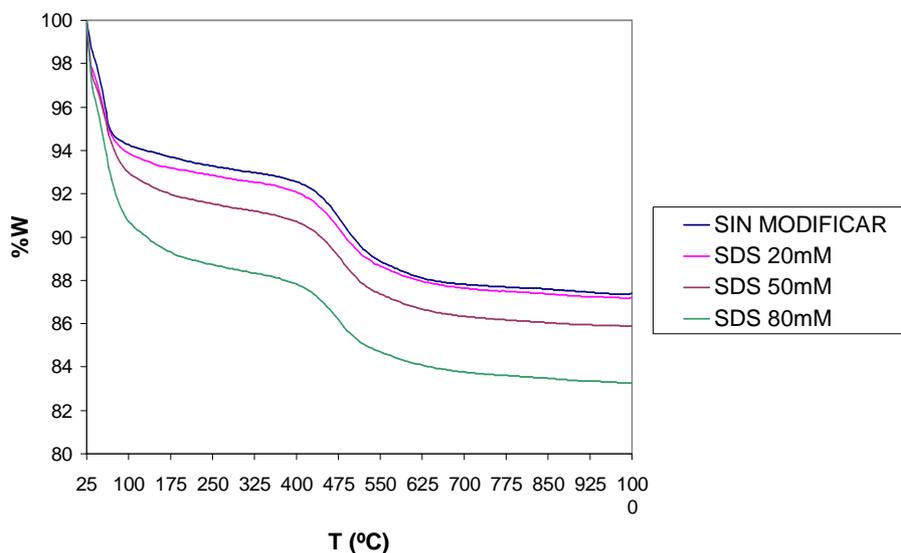
(B.E.T.), es posible estimar el número de moléculas requeridas para cubrir la superficie de la arcilla. Multiplicando este valor por el área transversal de una molécula de adsorbato se obtiene el área superficial de la muestra de arcilla.

Por medio de este ensayo, el área de la arcilla natural dio como resultado 65.48m^2 por gramo de arcilla; este valor es cercano al comúnmente reportado para una bentonita por Marques [2].

6.2.2.4 Termogravimetría (TG)

El análisis termogravimétrico de la arcilla sin modificar mostró dos pérdidas de peso: una de aproximadamente 6% entre 25 y 180°C debida probablemente a la pérdida de la humedad y el agua absorbida físicamente, y otra de aproximadamente 5% entre 400 y 800°C debida a la pérdida de los hidroxilos de la red cristalina o agua de constitución (Ver Figura 16).

Figura 16. Curvas de pérdida de peso para la arcilla natural y modificada a tres concentraciones de SDS.



Las curvas para las arcillas modificadas presentan una primera pérdida de peso más pronunciada, la cual aumenta a medida que aumenta la concentración de reactivo modificador, tal y como se observa en las curvas para concentraciones de 20, 50 y 80mM de dodecil-sulfato de sodio. La segunda pérdida de peso, correspondiente a la

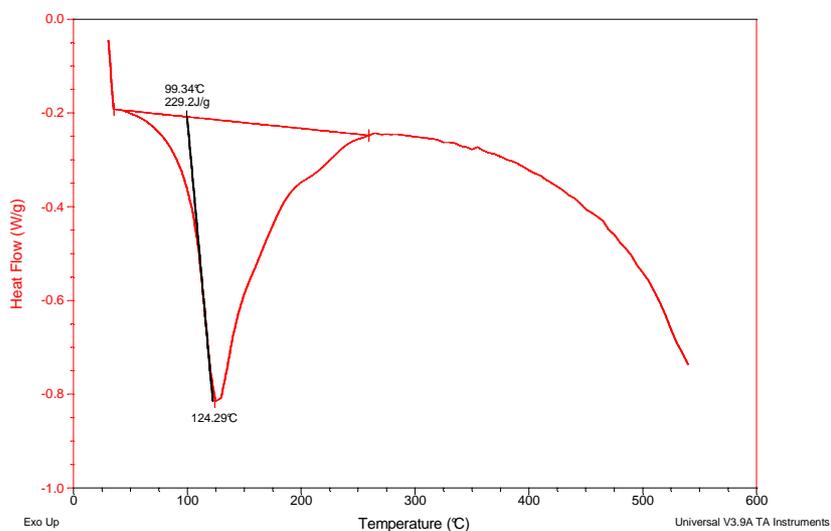
pérdida de agua de constitución de la arcilla, permanece prácticamente constante en magnitud, con relación al material sin modificar.

6.2.2.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

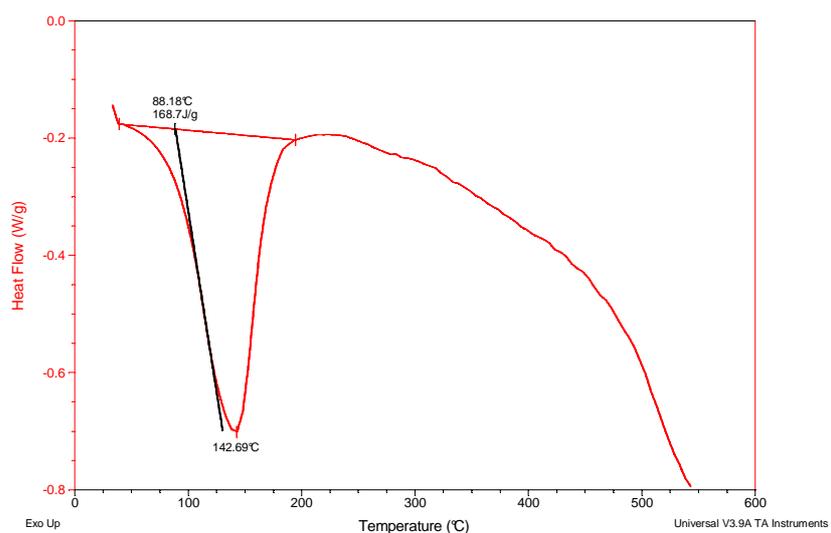
La Figura 17a, correspondiente al DSC de la arcilla sin modificar muestra un pico endotérmico a 124°C correspondiente a la evaporación del agua absorbida físicamente, y parte de un segundo pico que no se aprecia completamente debido al rango de temperatura de trabajo del equipo. Este segundo pico correspondería a la pérdida del agua de constitución, según los resultados de los análisis de termogravimetría descritos anteriormente.

La Figura 17b muestra la curva de DSC de la arcilla modificada con SDS 80mM. Inicialmente, se observa un leve corrimiento del primer pico endotérmico hacia una temperatura de 143°C, debido posiblemente a una interacción o desplazamiento de las moléculas de agua de la arcilla por el dodecil-sulfato de sodio. También se insinúa el segundo pico endotérmico a 550 °C, aproximadamente.

Figura 17. Calorimetría diferencial de barrido para (a) arcilla natural y (b) arcilla modificada con SDS 80mM.



(a)

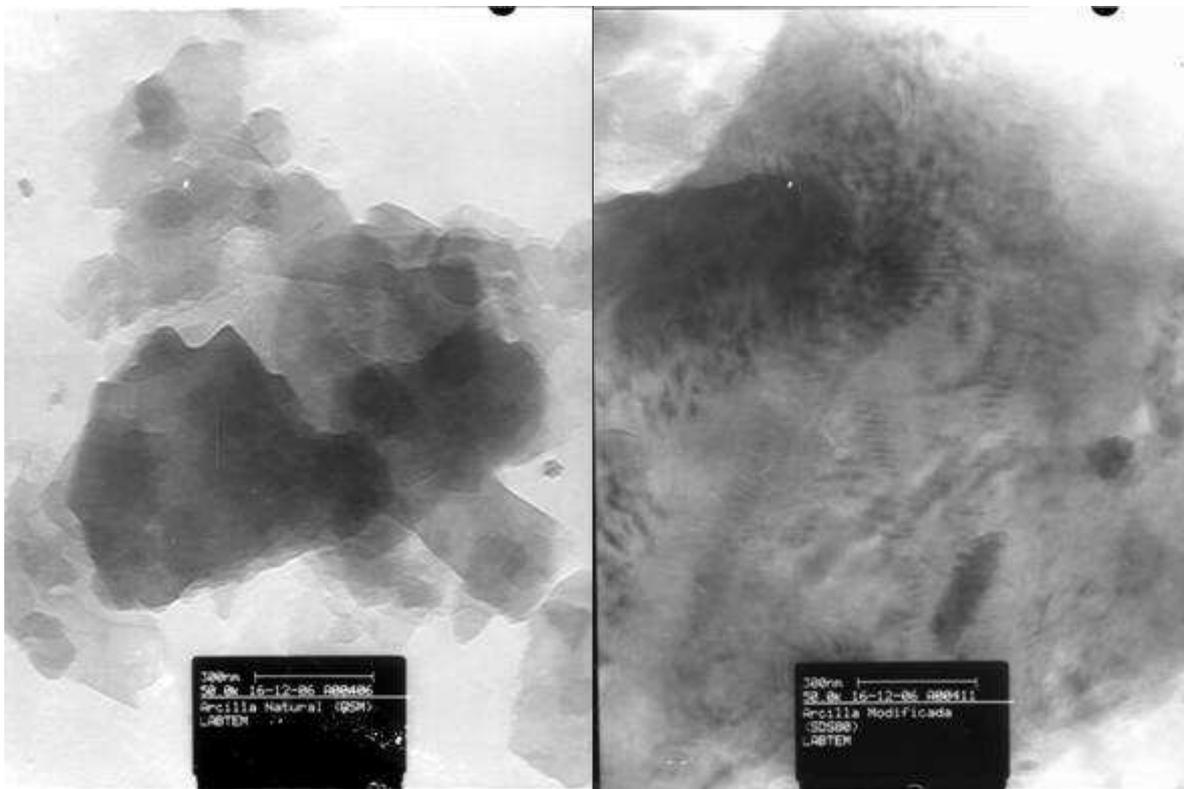


(b)

6.2.3 Microscopía electrónica de transmisión y EDX

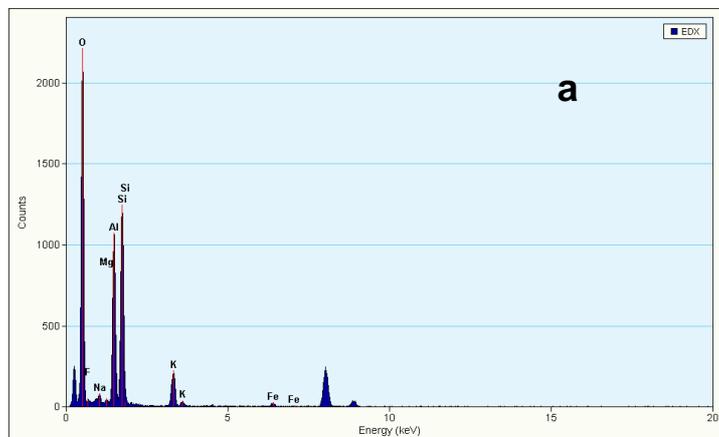
En la Figura 18 se muestran las imágenes de la arcilla natural y modificada obtenidas mediante TEM a 50000 aumentos. En las imágenes de la arcilla modificada se pueden distinguir líneas casi paralelas, que corresponden a la estructura laminar parcialmente exfoliada del mineral. Por otra parte, en la Figura 19 se muestran los resultados de la composición química, expresada en porcentaje atómico y porcentaje en peso, determinada con el mismo equipo mediante la técnica de Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX).

Figura 18. Imágenes de (a) arcilla natural y (b) arcilla modificada con SDS 80mM, obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión

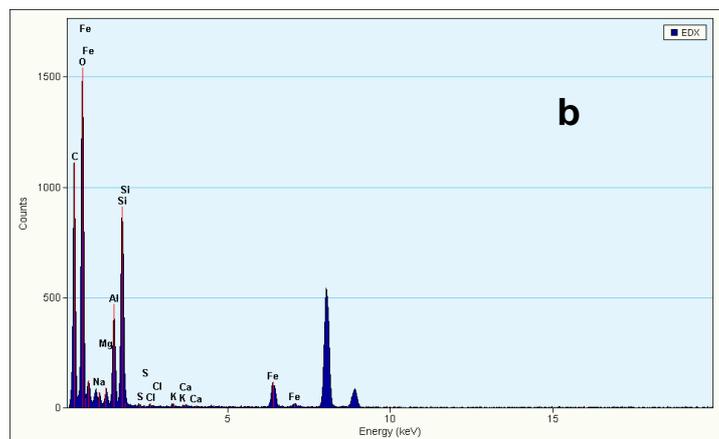


Con relación al análisis EDX, es notable la detección de altos niveles de carbono en la composición de la arcilla modificada, evidenciando la presencia de reactivo modificador en ciertas regiones estructurales de la arcilla, como se discutirá posteriormente.

Figura 19. Composición química de la (a) arcilla natural y (b) arcilla modificada con SDS 80mM, obtenidas mediante EDX



Element	weight %	Atomic %	Uncertainty %	Correction	k-Factor
O(K)	49.870	64.111	0.602	0.514	1.980
F(K)	0.000	0.000	100.000	0.709	1.483
Na(K)	0.554	0.496	0.046	0.910	1.109
Mg(K)	0.142	0.120	0.014	0.945	1.034
Al(K)	19.139	14.589	0.261	0.965	1.040
Si(K)	23.645	17.316	0.280	0.977	1.000
K(K)	5.810	3.056	0.144	0.966	1.154
Fe(K)	0.837	0.308	0.060	0.994	1.480



Element	weight %	Atomic %	Uncertainty %	Correction	k-Factor
C(K)	56.285	68.030	0.674	0.173	6.279
O(K)	25.503	23.141	0.265	0.514	1.980
Na(K)	0.468	0.295	0.029	0.910	1.109
Mg(K)	0.620	0.370	0.031	0.945	1.034
Al(K)	4.515	2.429	0.076	0.965	1.040
Si(K)	9.434	4.876	0.109	0.977	1.000
S(K)	0.005	0.002	0.006	0.911	1.101
Cl(K)	0.057	0.023	0.009	0.936	1.138
K(K)	0.176	0.065	0.012	0.966	1.154
Ca(K)	0.023	0.008	0.009	0.975	1.148
Fe(K)	2.909	0.756	0.062	0.994	1.480

6.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

El análisis de la información de equilibrio en la adsorción es importante para desarrollar una ecuación que pueda ser utilizada para comparar diferentes materiales bajo diferentes condiciones operacionales, y para diseñar y optimizar un procedimiento operativo en continuo.

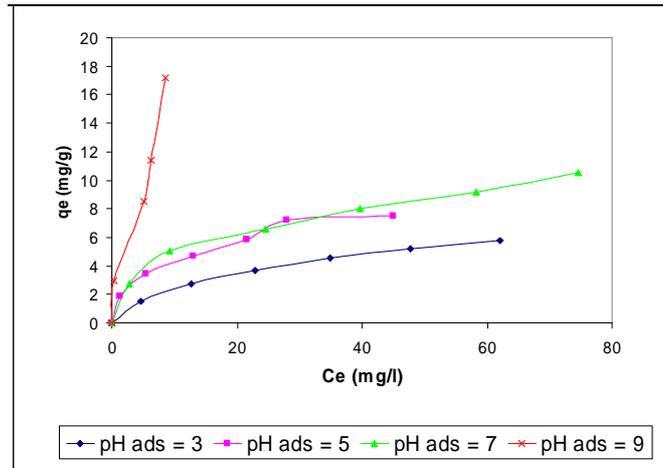
El desarrollo de isotermas de adsorción se dividió en dos secciones: la primera enfocada al estudio de laboratorio utilizando soluciones sintéticas de sulfato de níquel según el procedimiento descrito en la sección 5.3.1 y la segunda utilizando directamente los efluentes provenientes de las líneas de proceso de Fantaxias Ltda.

6.3.1 ADSORCIÓN DE NI(II) EN ARCILLA NATURAL Y MODIFICADA UTILIZANDO SOLUCIONES SINTÉTICAS DE SULFATO DE NÍQUEL

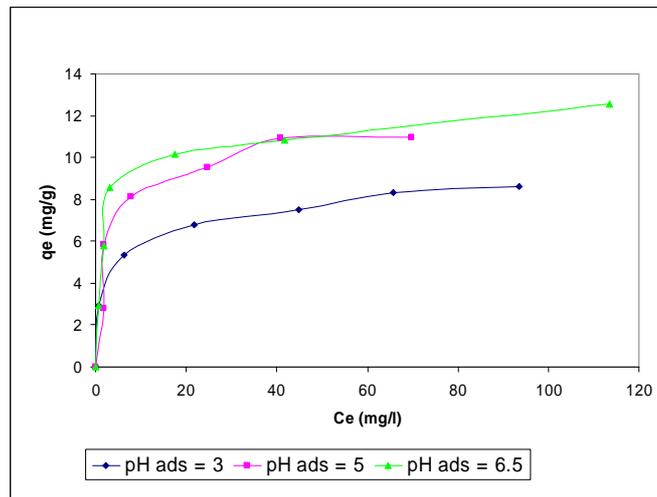
En la Figura 20 se presentan los resultados de las isotermas de adsorción para la arcilla natural y modificada con soluciones 80 mM de SDS. Como se puede observar, los niveles de adsorción de la arcilla modificada (representados por el valor de q_e , concentración del adsorbato en la fase sólida), son significativamente más altos para concentraciones similares de Ni^{2+} en la solución inicial (C_e). Por otro lado, y como era de esperarse, el valor de adsorción tiende a alcanzar un valor estable con el aumento de C_e .

Con el fin de determinar y comparar cuantitativamente las propiedades de adsorción, las isotermas fueron evaluadas a través de su ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir, como se presenta a continuación.

Figura 20 . Isotermas de adsorción para (a) arcilla natural y (b) arcilla modificada con SDS 80mM



(a)



(b)

6.3.1.1 Ajuste al modelo de Langmuir

Tal y como se explicó en la sección 3.6.3.1, para encontrar los coeficientes de Langmuir b y q_{max} es necesario que el gráfico de C_e vs. C_e/q_e se ajuste aproximadamente a una línea recta para que se satisfaga el modelo:

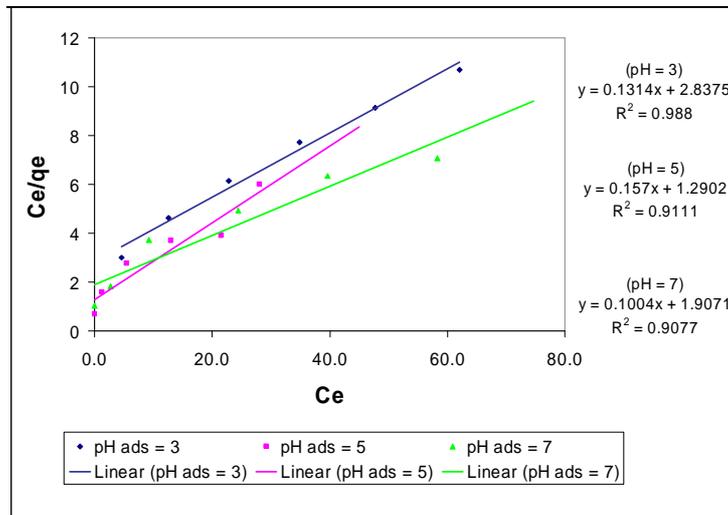
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (\text{Ecuación 18})$$

En la Tabla 5 se presentan los coeficientes obtenidos al ajustar las isotermas al modelo de Langmuir para la arcilla natural y modificada obtenidos a partir de la regresión lineal presentada en la Figura 21. Los coeficientes de regresión R^2 muestran un buen ajuste (mayores a 0.90), particularmente en el caso de la arcilla modificada. La capacidad de monocapa (q_{max}), que representa según este modelo la capacidad máxima de retención de cationes adsorbidos, es significativamente mayor en la arcilla modificada.

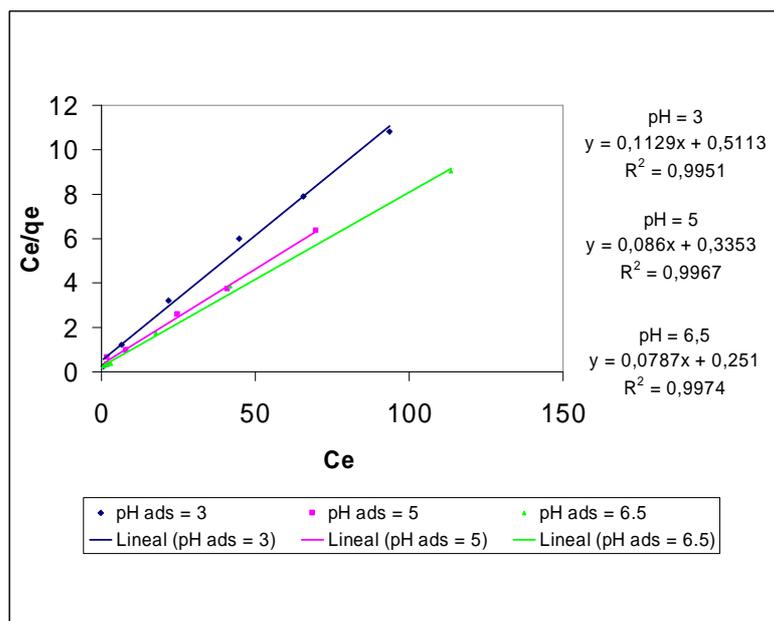
Tabla 5. Coeficientes de Langmuir ajustados para las isotermas de adsorción de arcilla natural y modificada

ARCILLA SIN MODIFICAR			
pH	q_{max} [mg/g]	b [l/g]	R^2
3	7.61	0.05	0.988
5	6.37	0.12	0.911
7	9.96	0.05	0.908
ARCILLA MODIFICADA CON SDS 80mM			
pH	q_{max} [mg/g]	b [l/g]	R^2
3	8.86	0.22	0.995
5	11.63	0.26	0.997
7	12.71	0.31	0.997

Figura 21 . Ajuste al modelo de Langmuir para las Isotermas de adsorción de (a) arcilla natural y (b) arcilla modificada con SDS 80mM



(a)



(b)

6.3.1.2 Ajuste al modelo de Freundlich

En la sección 3.6.3.2 se presentó el modelo de adsorción de Freundlich y se mostró que su forma lineal se puede representar mediante la siguiente ecuación:

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Ecuación 19})$$

El valor de K se obtiene a partir de la ordenada en el origen, y el de n a partir de la pendiente de la recta.

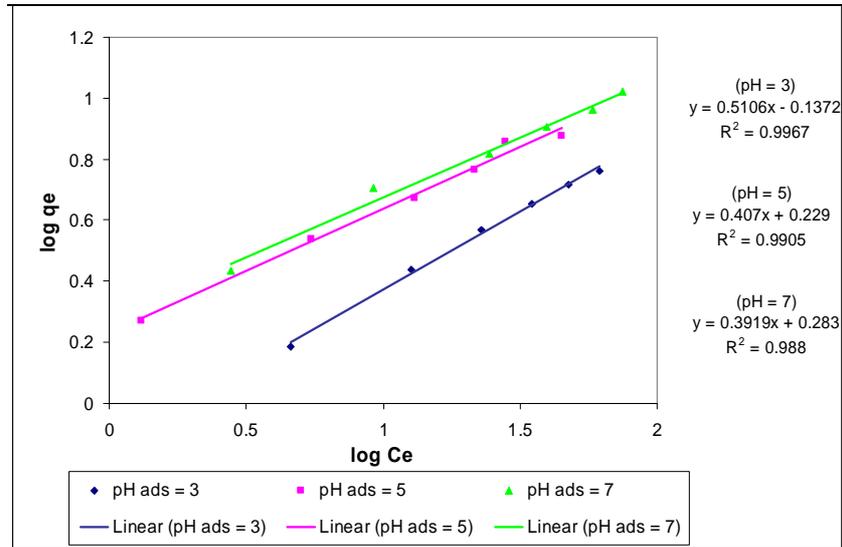
En la Tabla 6 se presentan los coeficientes obtenidos al ajustar las isothermas al modelo de Langmuir mediante la regresión lineal que se muestra en la Figura 22 para la arcilla natural y modificada.

Tabla 6. Coeficientes de Freundlich ajustados para las isothermas de adsorción de arcilla natural y modificada.

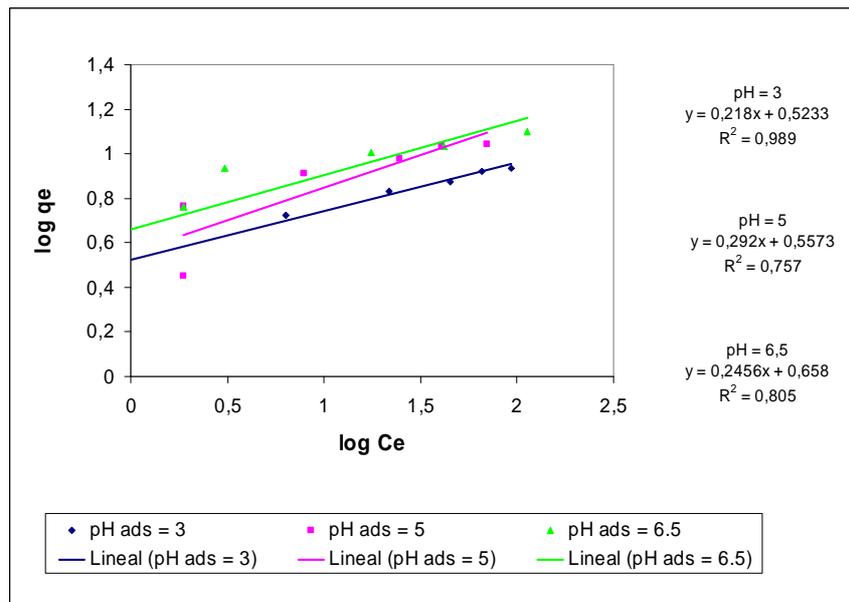
ARCILLA SIN MODIFICAR				
pH	K_f [mg/g]	1/n	n	R ²
3	0.73	0.51	1.96	0.997
5	1.69	0.41	2.44	0.991
7	1.92	0.39	2.56	0.988
ARCILLA MODIFICADA CON SDS 80mM				
pH	K_f [mg/g]	1/n	n	R ²
3	3.33	0.22	4.59	0.989
5	3.42	0.29	3.42	0.757
6.5	4.55	0.25	4.07	0.805

Como se observa en la tabla, los coeficientes de regresión R^2 son excelentes (cercaos a 0.99) en el caso de la arcilla sin modificar, para todos los valores de pH. Por otro lado, el ajuste al modelo de Freundlich para la arcilla modificada a pH de 5 y 6.5 presenta valores de R2 de alrededor 0.80.

Figura 22. Ajuste al modelo de Freundlich para las Isothermas de adsorción de (a) arcilla natural y (b) arcilla modificada con SDS 80mM



(a)



(b)

6.3.2 ADSORCIÓN DE NÍQUEL (II) EN ARCILLA MODIFICADA UTILIZANDO EFLUENTES REALES DE LA EMPRESA FANTAXIAS LTDA

Con el fin de estudiar el comportamiento de la arcilla natural y modificada en condiciones menos ideales a las que se manejan en el ambiente de laboratorio la arcilla fue puesta en contacto directamente con los efluentes provenientes de las líneas de proceso de la empresa de electrorrecubrimientos Fantaxías Ltda. El estudio con estas soluciones se dividió en dos partes principales: el análisis del efecto de la cantidad de arcilla en solución y el ajuste de las isotermas de adsorción a los modelos estudiados.

6.3.2.1 Efecto de la cantidad de arcilla en solución

La solución empleada en los ensayos de adsorción fue tomada del punto de muestreo M11, al cual llegan los efluentes provenientes de la sección de niquelado negro de la empresa (Ver esquema de la empresa y puntos de muestreo en el Anexo A) y caracterizada según los resultados que se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Caracterización fisicoquímica de los efluentes obtenidos de los puntos de muestreo M11 y M5.

Variable	Unidades	Punto M11	Punto M5	Límite permisible*
Temperatura	°C	22	24	<30
Turbidez	NTU	26.5	1.26	5
Conductividad	mS/cm	2.53	0.57	12
Sólidos totales	ppm	3044	536	1000
Grasas y aceites	ppm	9.69	9.16	20
Cianuros	ppm	0	0	1
pH	Unidades de pH	6.85	7.53	6-9
Cobre	ppm	1.06	1.32	3
Níquel	ppm	387	110.7	2
Zinc	ppm	485	0.27	10

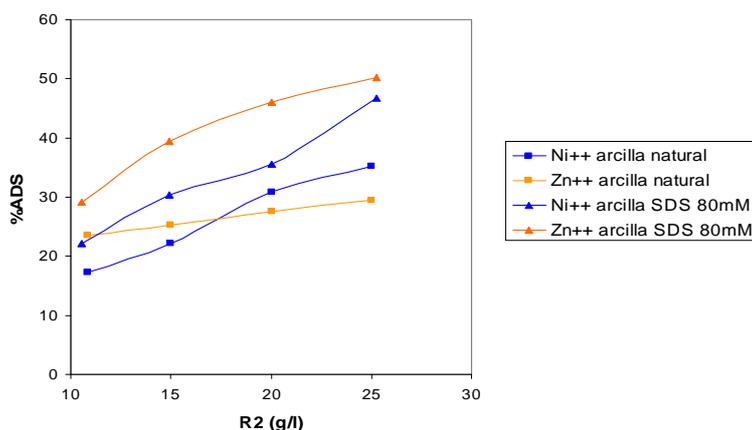
*Decreto 1594 del 26 de Junio de 1984. Ministerio de Agricultura .Colombia.

Como se observa, la solución contiene principalmente dos metales pesados en su forma divalente, el Ni^{2+} y el Zn^{2+} , con concentraciones de 387 y 485 ppm respectivamente. La presencia de Zn en el efluente fue aprovechada para observar el comportamiento de la adsorción de Ni en presencia de otro metal.

Teniendo en cuenta el efecto que, según los ensayos preliminares, puede tener la relación R2 (gramos de arcilla por litro de efluente), se determinó el porcentaje de

adsorción de Ni y de Zn de este efluente, para valores de R2 entre 12 y 25 g/L. Los resultados de la adsorción se muestran en la Figura 23. En términos generales, la arcilla modificada (80 mM de SDS) mostró mayores niveles de adsorción, especialmente de Zn, que la arcilla sin modificar.

Figura 23. Efecto de la cantidad de arcilla sobre el porcentaje de adsorción de Ni^{2+} y Zn^{2+} en una solución de concentraciones 387 y 485 ppm respectivamente (pH de adsorción = 6) tomada del punto de muestreo M11 de la empresa Fantasías Ltda.



6.3.2.2 Determinación de los coeficientes de adsorción

Con miras a obtener las isotermas de adsorción para un efluente real se recolectó una nueva muestra, esta vez del punto M5, al cual llegan los efluentes provenientes de la sección de niquelado brillante de la empresa (Ver esquema de la empresa y puntos de muestreo en el Anexo A, y su caracterización en la Tabla 7). En este caso, la solución problema se diluyó con agua desionizada para obtener el rango de concentraciones necesario para la adsorción y posteriormente se puso en contacto tanto con muestras de arcilla natural y arcilla modificada con SDS 80 mM. La adsorción se llevó a cabo al pH natural de la muestra, y con un valor de R2 de 10g/l. Los resultados de las isotermas y su posterior ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich se muestran en las Figuras 24, 25 y 26, respectivamente. Los resultados de su ajuste y los parámetros calculados según los modelos de Langmuir y Freundlich se muestran en las Tablas 8 y 9.

Figura 24. Isotermas utilizando soluciones reales del punto de muestreo M5 de la empresa Fantaxias Ltda.(pHads = 6; R2= 10g/l; concentración máxima de níquel = 110ppm)

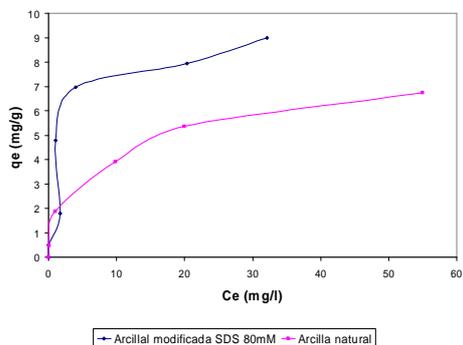


Figura 25. Ajuste de isotermas utilizando soluciones reales del punto M5 al modelo de Langmuir.

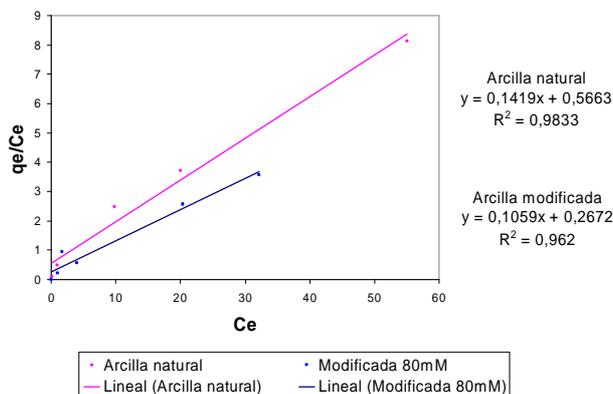


Tabla 8. Coeficientes de Langmuir ajustados para las isotermas de adsorción de arcilla natural y modificada utilizando soluciones reales del punto M5

ARCILLA NATURAL			
pH	q_{max} [mg/g]	b [l/g]	R^2
6	7.04	0.25	0.9833
ARCILLA MODIFICADA CON SDS 80mM			
pH	q_{max} [mg/g]	b [l/g]	R^2
6	9.44	0.40	0.9620

Figura 26. Ajuste de isotermas utilizando soluciones reales del punto M5 al modelo de Freundlich.

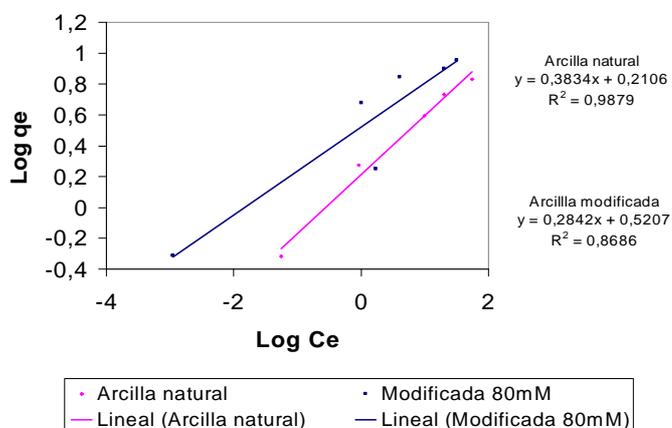


Tabla 9. Coeficientes de Freundlich ajustados para las isotermas de adsorción de arcilla natural y modificada utilizando soluciones reales del punto M5

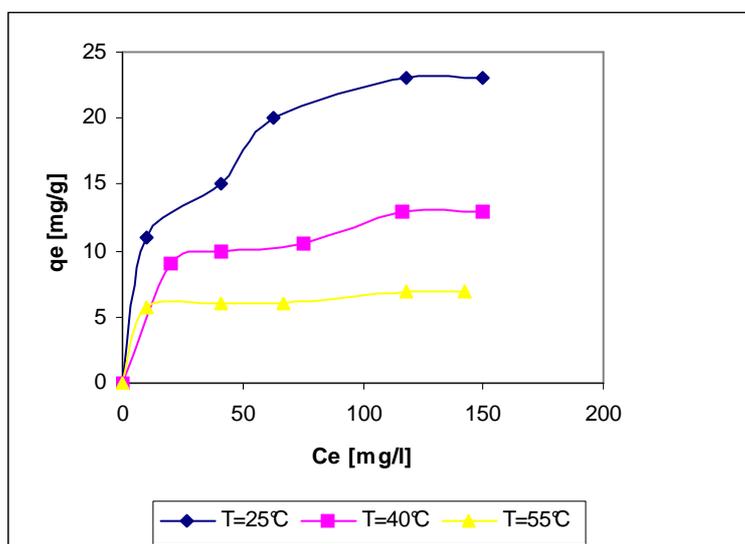
ARCILLA NATURAL				
pH	K_f [mg/g]	$1/n$	n	R^2
6	1.62	0.38	2.61	0.9879
ARCILLA MODIFICADA CON SDS 80mM				
pH	K_f [mg/g]	$1/n$	n	R^2
6	3.32	0.28	3.52	0.8686

6.4 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS DE LA ADSORCIÓN DE Ni^{2+}

6.4.1 Parámetros termodinámicos

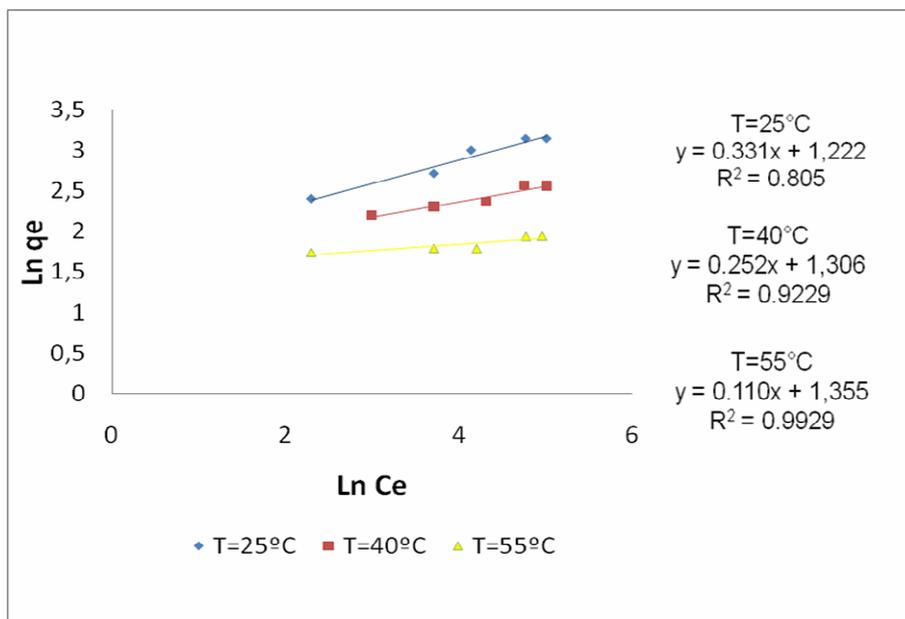
De acuerdo con lo planteado en la sección 3.6 del marco teórico, la determinación de los parámetros termodinámicos requiere estudiar el efecto de la temperatura sobre el proceso, representado a través de una serie de isothermas de adsorción. Las isothermas presentadas en la Figura 27 se obtuvieron mediante pruebas de adsorción realizadas a 25, 40 y 55 °C según el procedimiento que se explicó en la metodología.

Figura 27. Isothermas de adsorción a diferentes temperaturas para arcilla modificada con SDS 80mM .



El ajuste al Modelo de Freundlich para la adsorción de níquel a diferentes temperaturas se muestra en la Figura 28. Se observa que la adsorción de Ni^{2+} sobre la montmorillonita obedece el modelo de isothermas de Freundlich con coeficientes de regresión entre 0.81 y 0.99

Figura 28. Ajuste de isotermas a diferentes temperaturas al modelo de Freundlich.



Con base en el estudio de Wang [32], a partir del valor de intensidad de adsorción n (obtenido del modelo de Freundlich, el cual es considerado como constante de equilibrio ya que controla la concentración a la cual la arcilla se satura de cationes metálicos) y la temperatura del proceso, se puede determinar la energía libre de Gibbs para cada valor de temperatura según la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -nRT$$

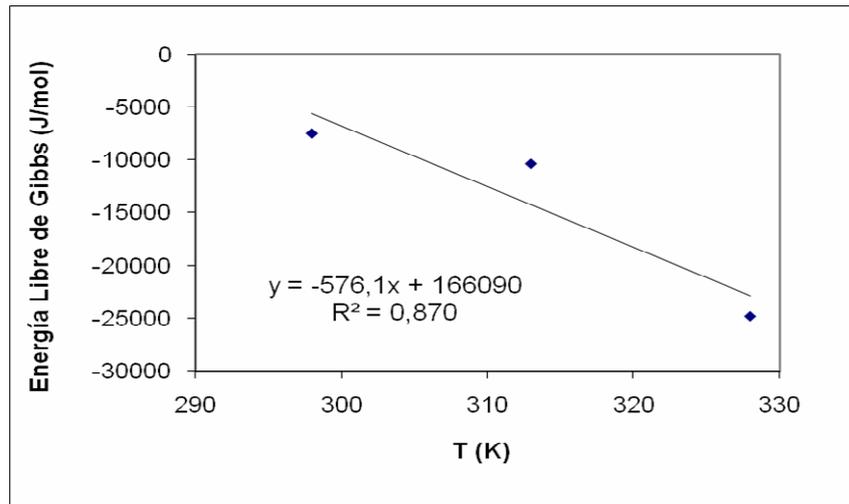
La Tabla 10 muestra los valores de n (deducidos de la regresión de la Figura 28) a partir de los cuales se calcularon los valores de ΔG°

Tabla 10. Cálculo de la energía libre de Gibbs a partir del modelo de Freundlich

T (°C)	T (°K)	K_f	(1/n)	n	ΔG (J/mol)
25	298	3.397	0.331	3.02	-7507,79
40	313	3.692	0.252	3.97	-10367,65
55	328	3.878	0.110	9.09	-24790,83

Finalmente se obtuvo la curva de variación de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura (Figura 29).

Figura 29. Ajuste termodinámico de isotermas con base en el modelo de Freundlich.



De la anterior gráfica, y según la ecuación

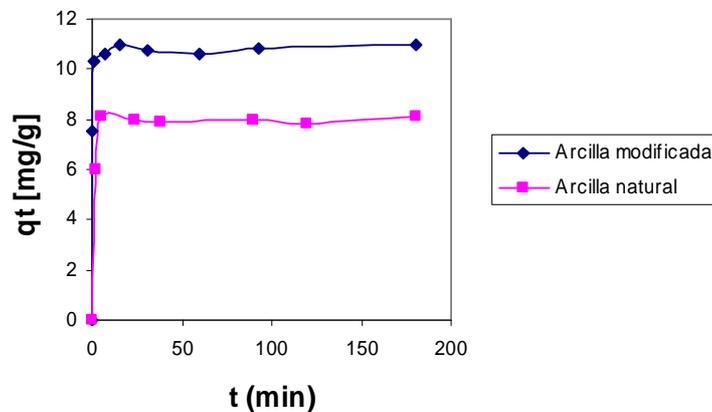
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

se calcula la pendiente y el corte con las ordenadas para determinar la entropía y la entalpía estándar de adsorción, respectivamente. Los resultados indican que $\Delta H^\circ = 160.61 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta S^\circ = 576.1 \text{ J/mol.K}$.

6.4.2 Parámetros Cinéticos

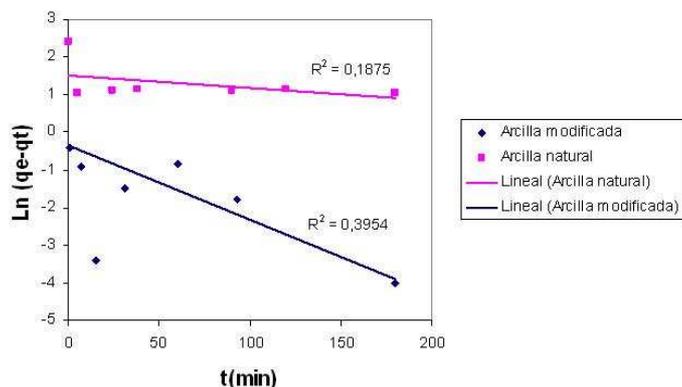
El estudio cinético reveló que el proceso de adsorción del catión metálico es rápido y alcanza su equilibrio dentro de los primeros 10 minutos de contacto entre la solución cargada y la arcilla natural o modificada, tal y como se muestra en las curvas de la Figura 30.

Figura 30. Concentración en la fase sólida en función del tiempo ($R_2 = 12\text{g/l}$, concentración inicial de $\text{Ni}^{2+} = 108 \text{ ppm}$, $\text{pH}_{\text{ads}} = 6$).



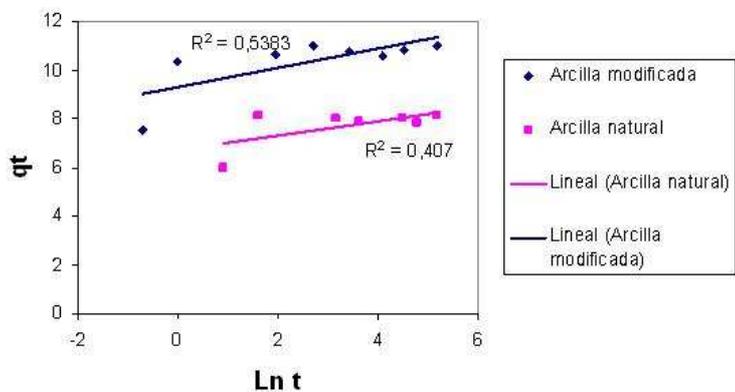
Las velocidades de adsorción fueron evaluadas mediante cinéticas de pseudo-primer orden o de Lagergren descritos en la sección 3.6.2. En la Figura 31 se muestran las curvas de $\ln(q_e - q_t)$ vs. tiempo, donde q_t es la capacidad de adsorción para cada tiempo evaluado. Estas graficas no muestran tendencia lineal, lo cual significa que el comportamiento de la cinética de adsorción en los dos tipos de material adsorbente no corresponde a este modelo.

Figura 31. Ajuste de las cinéticas de adsorción al modelo de pseudo-primer orden o modelo de Lagergren.



La ecuación de Elovich fue aplicada a los datos de adsorción en la arcilla natural y la arcilla modificada, como se muestra en la Figura 32. En este caso, se graficó q_t vs. $\ln t$, pero tampoco se encontró un buen ajuste lineal a este modelo como se observa en los resultados de R^2 .

Figura 32. Ajuste de las cinéticas de adsorción al modelo de Elovich.



Se aplicó entonces la ecuación 2 para cinéticas de pseudo-segundo orden graficando t/q_e vs. t , como se presenta en la Figura 33. Las gráficas mostraron un ajuste lineal,

con coeficientes de regresión mayores a 0.99. Como se explicó antes, el modelo de pseudo-segundo orden se representa mediante la ecuación:

$$t / q_t = 1 / k_2 q_e^2 + (1 / q_e) t ,$$

donde k_2 es la constante cinética de segundo orden y $k_2 q_e^2$ se conoce como la velocidad inicial de adsorción. Los valores calculados para estos parámetros se muestran en la Tabla 11.

Figura 33. Ajuste de las cinéticas de adsorción al modelo de pseudo-segundo orden

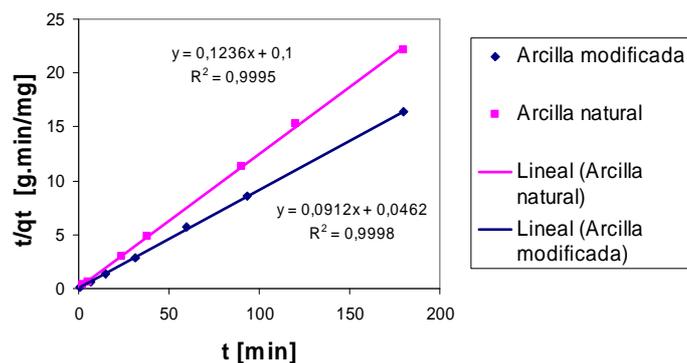


Tabla 11. Constantes cinéticas obtenidas mediante el ajuste al modelo de pseudo-segundo orden.

Constantes de pseudo-segundo orden	q_e (mg / g)	$k_2 \cdot q_e^2$ (mg/g.min)	k_2 (g/mg.min)	R^2
Arcilla Natural	8.09	10.00	0.1528	0.99
Arcilla Modificada	10.96	21.64	0.1801	0.99

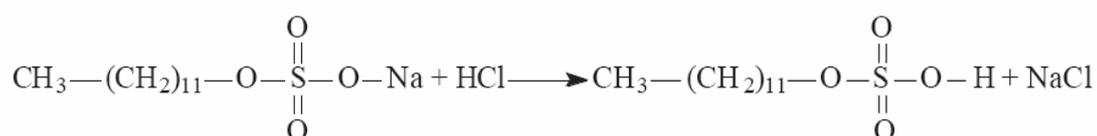
7. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presenta el análisis de los resultados consignados en el capítulo 6, correspondientes al estudio preliminar y conocimiento de la influencia de las variables de modificación y adsorción sobre el proceso, la caracterización de la arcilla natural y modificada, el estudio de isothermas de adsorción y por último el estudio termodinámico y cinético del proceso.

7.1 RESULTADOS DEL ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS VARIABLES DE MODIFICACIÓN Y DE ADSORCIÓN DE NIQUEL(II)

De acuerdo con los resultados presentados en la sección 6.1 (Figura 7), la disminución del pH de la solución modificadora de SDS causa una disminución en el porcentaje de adsorción de níquel para las concentraciones utilizadas de surfactante. La menor adsorción de Ni^{2+} a pH de modificación de 3, puede estar relacionada con la adición de HCl, utilizado para ajustar el pH de la solución modificadora. Este ácido puede inducir la formación del ácido dodecil-sulfónico (DSA) en el seno de la solución de acuerdo con la reacción que se muestra en la Figura 34. El DSA es menos soluble que el SDS, tal como lo muestra Bayrak [26], y provoca una disminución de la cantidad de moléculas de SDS adheridas a la arcilla. También es posible que el DSA precipite sobre la superficie de la arcilla, impidiendo su contacto con los cationes metálicos en solución y por lo tanto disminuyendo el nivel de adsorción.

Figura 34. Formación del ácido dodecil-sulfónico a partir del dodecil-sulfato de sodio y el ácido clorhídrico.



Dodecil-sulfato de sodio (SDS)

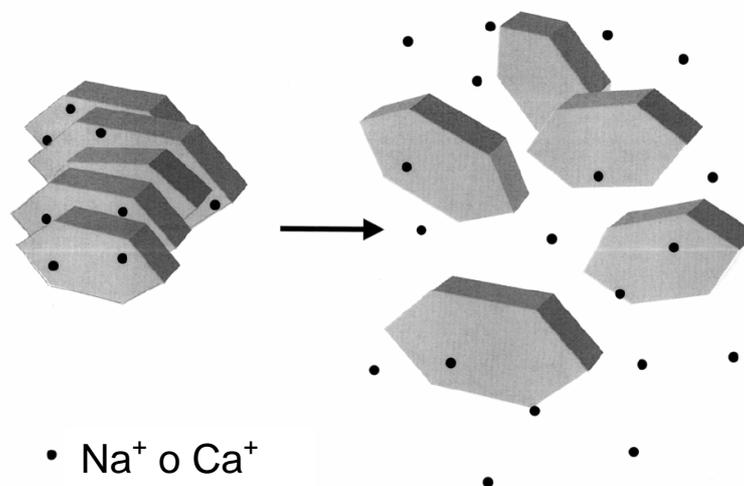
Ácido dodecil-sulfónico (DSA)

7.1.1 Efecto del área disponible para la adsorción

En este caso, los resultados obtenidos mostraron que el efecto positivo del SDS sobre la adsorción es más notable para una relación de 8 gramos de arcilla por litro de solución, y se hace menor para relaciones mayores de 10 debido seguramente al agotamiento de iones Ni^{2+} en solución y no a la inexistencia de sitios activos para la adsorción.

De acuerdo con las figuras 10 y 11 se puede concluir que el efecto de la modificación es más significativo a valores bajos de la relación masa/volumen de adsorción (R2) y que, a estas condiciones la arcilla tiene mayor espacio para su hinchamiento y mayor movilidad dentro de la solución, tal y como se ilustra en la Figura 35, favoreciendo así la adsorción del catión metálico. Sin embargo, el área disponible (representada en la cantidad de partículas presentes) a dichas condiciones no es suficiente para retener la totalidad de cationes en la solución. Por tal razón a bajos valores de R2 los porcentajes de adsorción son menores. Además, de la Figura 11, es evidente que el empleo de menores cantidades de arcilla modificada con concentraciones apropiadas de SDS, tiene un efecto positivo sobre el nivel de adsorción de níquel en solución.

Figura 35. Delaminación de los cristales de montmorillonita en dispersiones acuosas [40].



7.2 CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL TIPO MONTMORILLONITA

En esta sección se presenta el análisis de los principales cambios químicos, mineralógicos y fisicoquímicos detectados en la arcilla como resultado de su modificación con el surfactante SDS, mediante las diferentes técnicas de caracterización empleadas.

7.2.1 Composición química y mineralógica

Los cambios químicos y mineralógicos de la arcilla fueron analizados con base en los resultados de DRX y espectroscopia de infrarrojo, y confirmados posteriormente por microscopía de transmisión (TEM).

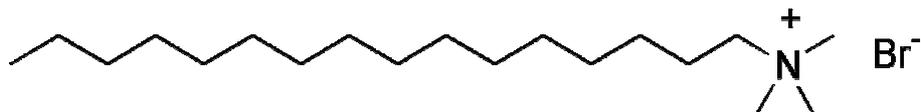
7.2.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de DRX confirmó la alta concentración de montmorillonita en la arcilla con presencia de cuarzo como principal impureza. Sin embargo, el hecho más representativo revelado por este ensayo es el aumento del espacio basal debido al proceso de modificación con SDS. El aumento de los valores de la distancia $d(100)$, de 12.88 en la arcilla natural a 14.49 y 14.61 Å en las arcillas modificadas confirma la presencia de moléculas de dodecil-sulfato de sodio en la zona interlaminar de la montmorillonita. Este mineral es de naturaleza expandible, por lo que moléculas de cadenas largas pueden adherirse entre las láminas tal y como lo demuestra Jiang *et al.* [36] en el caso de la modificación de arcillas con moléculas tipo Hexadecil-trimetilamonio (HDTMA) para la adsorción de compuestos tipo fenol.

7.2.1.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR).

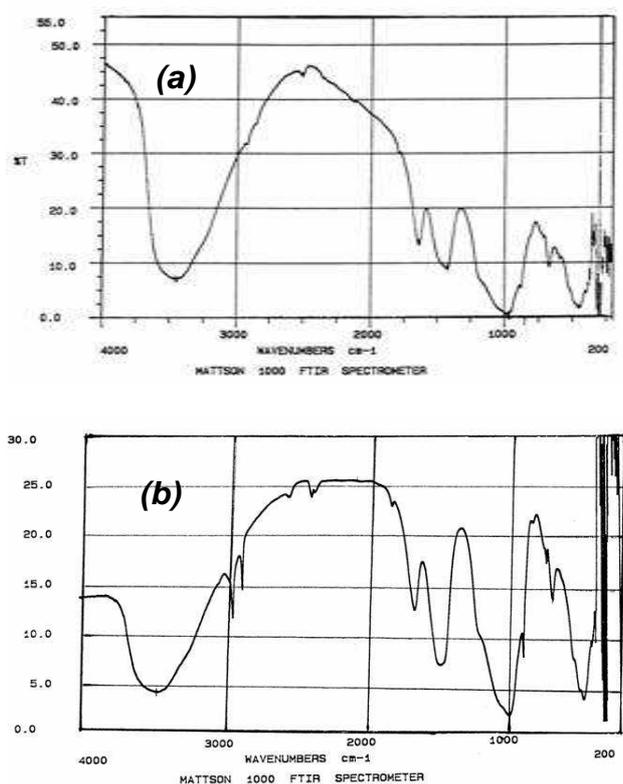
Östürk y Akdemir [28] estudiaron de manera muy similar a la realizada en este trabajo, la modificación de una arcilla con HDTMA de Bromo. Este reactivo es un surfactante catiónico, es decir, a diferencia del dodecil-sulfato de sodio, cuando está en solución libera un anión de Br^- dejando el resto de la molécula cargada positivamente (Figura 36).

Figura 36. Molécula de HDTMA-Br



Sin embargo la cadena orgánica contiene grupos metil y metileno de la misma naturaleza del SDS, que por su naturaleza hidrofóbica pueden quedar adheridos a la superficie o zona interlamilar del mineral. La detección de la vibración de estos grupos funcionales en el ensayo de infrarrojo de la arcilla modificada se ve reflejada en las bandas a 2921 y 2868 cm^{-1} tanto en el presente trabajo (Figura 14) como en el trabajo referenciado (Figura 37), confirmando la incorporación del reactivo a la estructura de la arcilla [28].

Figura 37. Efecto de la modificación con HDTMA sobre el espectro de IR de una arcilla (a) Arcilla natural (b) Arcilla modificada [28].



7.2.2 Propiedades fisicoquímicas

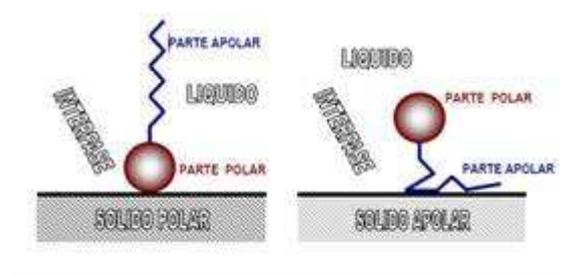
7.2.2.1 Potencial Zeta (ZPC)

La carga neta negativa de la arcilla muestra su habilidad para adsorber cationes en solución. Aunque este tipo de mediciones electrocinéticas de suspensiones de arcilla fina es una práctica relativamente común, requiere una cierta idealización teórica del sistema que está siendo estudiado. Por ejemplo, se asume que las partículas de arcilla son esferas y que las cargas eléctricas están uniformemente distribuidas sobre la superficie de la arcilla. Sin embargo el método ha sido utilizado por muchos investigadores como Su-Hsia [12] y Vinka [34] para explicar el efecto modificador tanto de surfactantes aniónicos como catiónicos sobre arcillas tipo bentonita.

Cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase o una superficie, se dice que se adsorbe. La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o totalmente su posible afinidad [35]. En presencia de una interfase entre un sólido y un líquido, la polaridad relativa del sólido y del líquido puede inducir al surfactante a adsorberse por la parte polar (cabeza) o por la parte apolar (cola), tal y como se muestra en la Figura 38.

El aumento de cargas negativas en la superficie, demostrado en el ensayo de potencial zeta (Figura 15), sugiere que la parte cargada de las moléculas de dodecil-sulfato de sodio (cabeza hidrofílica) está orientada hacia el *bulk* o seno de la solución aumentando así la cantidad de cationes que pueden adsorberse.

Figura 38. Posibles formas de adsorción de un surfactante en una interfase sólido-líquido



7.2.2.2 Capacidad de Intercambio Catiónico

Proporcionalmente, el aumento de la capacidad de intercambio catiónico es menor al mayor aumento del porcentaje de adsorción observado debido a la modificación con SDS. Este comportamiento sugiere que un proceso diferente al intercambio está presente en el mecanismo de adsorción. Es posible que la captación de metales en la arcilla modificada ocurra, en parte, por el mecanismo de intercambio con los cationes Na^{2+} , Ca^{2+} y K^+ , y a su vez por la formación de complejos internos de esfera con los grupos silanol y aluminol [34]. Una mayor cantidad de estos complejos puede verse propiciada por una mejor disgregación de la arcilla modificada a causa del pre-tratamiento de modificación y las fuerzas electrostáticas agregadas a las partículas de mineral por las moléculas de SDS.

7.2.2.3 Termogravimetría (TG)

Según la Figura 16 mostrada en la sección de resultados, las arcillas modificadas tienen una primera pérdida de peso más pronunciada en el rango de 100 y 300°C respecto a la arcilla natural; además dicha pérdida de peso se hace más notable a medida que aumenta la concentración de SDS utilizada en la modificación, desde 6% en peso para la arcilla natural hasta aproximadamente 12% para la arcilla modificada con SDS 80mM. La segunda pérdida de peso permanece prácticamente constante para todas las muestras (aproximadamente 5% en peso).

La temperatura de descomposición del dodecil-sulfato de sodio suministrado por Mallinckrodt® está entre 204 y 207°C lo cual confirmaría que el aumento en la pérdida de peso cerca de esas temperaturas (100 – 300 °C) e estaría relacionado con la presencia del reactivo, ya sea en su superficie o en su zona interlaminar. A este respecto, es importante señalar que las cantidades adsorbidas de reactivo modificador fueron de 0.9, 2.1 y 5.0% (porcentajes en peso) para la arcilla modificada con SDS 20, 50 y 80mM, respectivamente.

7.2.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Como ya se mencionó, el ensayo de DSC muestra las energías liberadas por la descomposición de los componentes del material estudiado con respecto a la

temperatura. En los resultados de la Figura 17a se identificó un pico endotérmico a 124.29°C correspondiente a la evaporación del agua adsorbida del ambiente por la arcilla, y otro pico de la misma naturaleza que inicia aproximadamente en 350°C y correspondería al desprendimiento del agua de constitución. Este pico, sin embargo, no aparece completamente debido a las limitaciones del equipo para trabajar a temperaturas mayores de 550°C. Por otro lado, al comparar esta curva con la de la arcilla modificada con SDS 80mM (Figura 17b) se observa, en primer lugar, el corrimiento del primer pico endotérmico de 124.29 a 142.69°C, debido seguramente al desplazamiento de moléculas de agua adsorbidas en la zona interlamina de la arcilla por moléculas de SDS. Dicha afirmación se confirma al observar que la energía absorbida en la evaporación del agua en la arcilla modificada (168.7J/g) es menor que la absorbida por la arcilla sin modificar (229.2J/g). Finalmente, y corroborando lo observado en la termogravimetría, en el caso de la arcilla modificada se observa un pronunciamiento del pico exotérmico ubicado cerca a los 200°C, confirmando que a dicha temperatura se descomponen las cadenas orgánicas del SDS liberando energía en forma de calor.

7.2.3 Microscopía electrónica de transmisión y EDX

El estudio del material natural y modificado mediante el microscopio electrónico permitió observar en las partículas de arcilla modificadas morfologías de delaminación parcial, caracterizada por la aparición de imágenes parecidas a huellas digitales, en comparación con las partículas de arcilla sin modificar en las que no se observó en ningún caso tal configuración. Tal delaminación está íntimamente ligada con el aumento del espacio interlamina observado en la difracción de rayos X [43, 44].

Por otro lado, la composición química obtenida mediante EDX reveló la composición elemental representada en porcentajes en peso de las partículas analizadas en las micrografías. En el caso de la arcilla natural se obtuvieron porcentajes en peso de oxígeno, aluminio y silicio de 49.8, 19.1 y 23.6, respectivamente. Es posible entonces, por tal composición, que el haz haya alcanzado una zona predominantemente compuesta por capas octaédricas de arcilla. Para la arcilla modificada se obtuvieron porcentajes en peso representativos de carbono, oxígeno, aluminio, silicio e hierro de 56.3, 25.5, 4.5, 9.4 y 2.9. En este caso el alto porcentaje de carbono indica la presencia de moléculas de SDS en una zona posiblemente tetraédrica u octaédrica.

Tanto el aumento de la distancia $d(100)$, como la exfoliación y la composición química obtenidos en las anteriores pruebas, son indicios de una modificación exitosa y de la incorporación de las moléculas de SDS a la superficie y al espacio interlaminar, las cuales, además de aportar cargas negativas, pueden facilitar el ingreso de una mayor cantidad de cationes metálicos para su adsorción en sitios activos internos y externos, ya sea por intercambio o por atracción electrostática.

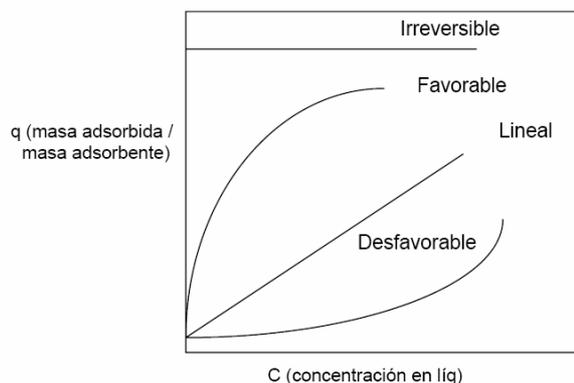
7.3 ANÁLISIS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE Ni(II)

La montmorillonita puede adsorber metales pesados mediante dos mecanismos diferentes: (1) intercambio catiónico en la zona interlaminar, resultante de las interacciones entre los iones y la carga permanente negativa y (2) formación de complejos con los grupos silanol y aluminol (Si-O^- y Al-O^-) [33]. Como se observó en las isotermas de la sección 6.3 tanto con soluciones sintéticas como directamente con los efluentes de la empresa, la adsorción disminuye proporcionalmente a la disminución de los valores del pH de adsorción. Tal comportamiento se debe a que los dos mecanismos mencionados son dependientes del pH; a condiciones ácidas ($\text{pH}_{\text{ads}} < 4$) la mayoría de los grupos silanol y aluminol se encuentran protonados y por lo tanto menos disponibles para retener el catión metálico. A su vez, a valores bajos de pH, cercanos al ZPC de la arcilla, los protones (H^+) tienden a competir con el níquel por ocupar los sitios activos interiores y en los bordes de las partículas de mineral, disminuyéndose así la probabilidad de que un catión metálico sea adsorbido.

7.3.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE NÍQUEL EN SOLUCIONES SINTÉTICAS

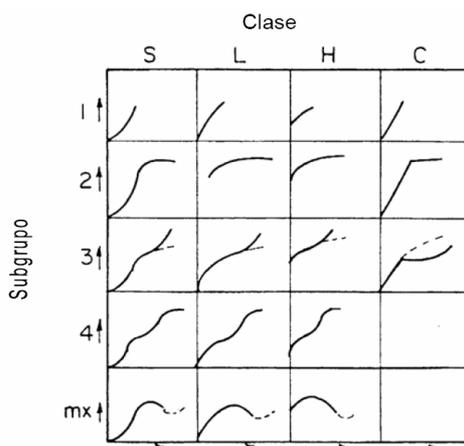
Tanto para la arcilla natural como para la modificada con SDS la capacidad de adsorción aumenta con el incremento del pH de la dispersión. Las isotermas que son convexas hacia arriba se denominan “favorables”, debido a que puede obtenerse una carga relativamente elevada del adsorbato para una baja concentración de fluido. El caso límite de una isoterma muy favorable es la adsorción irreversible, donde la cantidad adsorbida es independiente de la disminución de la concentración hasta valores muy bajos. Una isoterma que es cóncava hacia arriba recibe el nombre de desfavorable debido a que se obtienen cargas de sólido relativamente bajas. En la Figura 39 se pueden observar estos tipos de isoterma [37]. Todas las isotermas obtenidas en el presente trabajo (a excepción de la curva a pH correspondiente a la precipitación) pertenecen a la clasificación favorable, lo cual era de esperarse ya que la arcilla es un adsorbente poroso que, como tal, posee un límite de sitios activos para la adsorción del metal.

Figura 39. Tipos de isotermas de adsorción [37]



Existe una clasificación más específica para las isothermas sugerida por Giles *et al.* [37] y exclusivas para sistemas líquidos. La clasificación se divide en cuatro categorías (denominadas tipo S, L, H y C) con subdivisiones para cada tipo como puede apreciarse en la Figura 40.

Figura 40. Clasificación de isothermas según Giles *et al.* para adsorción de líquidos en sólidos [37]



Con base en esta clasificación, las isothermas mostradas en la Figura 20a para la arcilla natural pueden ser clasificadas como del tipo L1 para los valores de pH de 3, 5 y 7. La isoterma a pH de 9 corresponde a la precipitación del níquel en su forma de hidróxido y, como es de suponer es del tipo “desfavorable” o S1.

En el caso de la arcilla modificada (Figura 20b) las curvas se pueden catalogar como del tipo L2. Aunque dichas isothermas (pH = 3, 5 y 7) pueden ser clasificadas de diversas formas, todas tienen una tendencia a la saturación de la fase sólida, representada en los valores de q_e y una mayor pendiente inicial, lo cual indica una mayor afinidad de la arcilla modificada por los cationes adsorbidos.

Las isothermas del tipo L (también conocidas como isothermas de Langmuir) son generalmente asociadas con adsorción de sustratos iónicos (por ejemplo cationes metálicos) que presentan una competición débil con las moléculas de solvente [38].

7.3.1.1 Ajuste al modelo de Langmuir

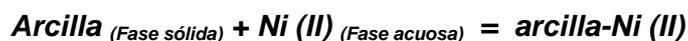
Los datos experimentales correlacionados son considerados fundamentales para posteriores estudios de escalado del proceso para adsorción en continuo. Por lo tanto es importante ajustar modelos matemáticos que posteriormente permitan determinar con mayor facilidad las mejores condiciones de operación en una planta piloto de adsorción, por ejemplo.

Según los resultados presentados en la Tabla 5, el modelo de Langmuir representa de buena forma la adsorción de Ni(II) tanto sobre la arcilla natural como sobre la arcilla modificada con coeficientes de regresión (R^2) entre 0.911 y 0.997. Las gráficas del ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir mostradas en la Figura 21, comprueban que al dibujar C_e/q_e vs C_e se obtiene una línea recta, pudiéndose así afirmar que el proceso está sujeto a las consideraciones del modelo de Langmuir. Por lo tanto, es posible afirmar (ver sección 3.6.3.1), que la adsorción del Ni(II) se lleva a cabo en una capa monomolecular y que la afinidad de cada lugar de interacción por el catión metálico es la misma. Esto puede deberse al pequeño tamaño de partícula y al proceso de beneficio previo de la arcilla, el cual proporciona una excelente homogeneidad de la superficie de contacto y por lo tanto un buen ajuste al modelo de Langmuir.

Los parámetros del modelo de Langmuir q_e y b están relacionados con la capacidad de adsorción en monocapa y la energía de adsorción respectivamente. Según los valores de los parámetros del modelo de adsorción de Ni en la arcilla natural y la arcilla modificada (Tabla 5), la capacidad de adsorción (q_e) es mayor para la arcilla tratada con SDS. La capacidad de adsorción aumenta de valores entre 7.61 y 9.96 mg/g para la arcilla natural a valores de entre 8.86 y 12.71 mg/g para la arcilla modificada. En el mejor de los casos el aumento fue del 45%, para un valor de pH de adsorción de 5.

Por otra parte, los valores de la constante b también aumentaron para el intervalo de pH estudiado de valores entre 0.05 y 0.12 l/g para la arcilla natural, a valores entre 0.22 y 0.31 l/g para la arcilla modificada, indicando que la afinidad entre el adsorbente

y el adsorbato es mayor en el caso de la arcilla modificada [23], y que el equilibrio representado como:



se desplaza hacia la derecha, favoreciendo la formaci\u00f3n del complejo arcilla-Ni(II).

7.3.1.2 Ajuste al modelo de Freundlich

Los resultados en la Tabla 6 indicaron que el modelo de Freundlich presenta un excelente ajuste para la arcilla natural (R^2 entre 0.988 y 0.997 al graficar $\text{Log } C_e$ vs $\text{Log } q_e$), pero en el caso de la arcilla modificada con SDS 80mM, la linealidad lograda al aplicar este modelo no es satisfactoria.

Los par\u00e1metros de Freundlich (k_f y n) indican si la naturaleza del proceso de adsorci\u00f3n es favorable o desfavorable. El intercepto (k_f) es un indicador de la capacidad de adsorci\u00f3n y la pendiente ($1/n$) es un indicador de la intensidad de adsorci\u00f3n. Un alto valor de el intercepto k_f es un indicativo de una alta capacidad de adsorci\u00f3n. El aumento de k_f de valores entre 0.73 y 1.92mg/g para la arcilla natural a valores entre 3.33 y 4.55 mg/g para la arcilla modificada con SDS revela el aumento de la capacidad de captaci\u00f3n de la arcilla como efecto de la modificaci\u00f3n. Adem\u00e1s, dicho valor aumenta con el pH de adsorci\u00f3n debido al efecto de la competici\u00f3n de los cationes met\u00e1licos con los protones de la soluci\u00f3n explicado con anterioridad.

Una pendiente leve ($1/n \ll 1$), como es el caso de la arcilla modificada con SDS, con valores de $1/n$ entre 0.22 y 0.29, indica que la intensidad de adsorci\u00f3n es buena o favorable en el rango completo de concentraciones estudiado. Por otro lado, una pendiente m\u00e1s empinada, como se observa en la arcilla sin modificar con $1/n$ entre 0.39 y 0.51, demuestra que la intensidad de adsorci\u00f3n es buena o favorable a altas pero no a bajas concentraciones [39].

7.3.2 ADSORCI\u00d3N EN ARCILLA MODIFICADA UTILIZANDO EFLUENTES DE LA EMPRESA FANTAXIAS LTDA.

En esta secci\u00f3n se analizar\u00e1 el comportamiento de la adsorci\u00f3n de cationes pesados presentes en efluentes reales provenientes de las l\u00edneas de proceso de la empresa de

electrorrecubrimientos, y además la presencia en estas de más de un metal y otros elementos como grasas y sólidos suspendidos que puedan entrar en contacto con la arcilla.

7.3.2.1 Efecto de la cantidad de arcilla y la presencia de más de un catión metálico

La presencia del zinc simultáneamente con el níquel en la solución proveniente del punto M11 se debe frecuentemente al arrastre de dicho metal por el uso de los tanques para procesos diferentes al niquelado, o por la unión de corrientes procedentes de diferentes procesos de electrorecubrimiento. En el caso de una aplicación práctica de las arcillas modificadas en la empresa, sería conveniente estudiar la posibilidad llevar a cabo la captación simultánea de varios metales. El Cu^{2+} el níquel y el Zn^{2+} son metales con radios iónicos (73, 69 y 74 pm, respectivamente) y carga similares, por lo tanto su adsorción simultánea en las arcillas es bastante probable.

En la figura 23 se observó que tanto para el Zn^{2+} como para el Ni^{2+} , los porcentajes de adsorción en la arcilla modificada son significativamente superiores con relación a la arcilla natural lográndose aumentos de hasta el 24% para el zinc y de hasta el 12% para el níquel. Según estos resultados, el efecto de la modificación al mejorar la captación de metal por parte de la arcilla es entonces mayor para el caso del cinc, lo cual da buenos indicios del proceso para su posible aplicación en soluciones más complejas. Sin embargo, la remoción de ambos metales es relativamente baja, debido posiblemente a que sus concentraciones iniciales son relativamente altas (mayores de 100ppm), a la presencia de sólidos y grasas en las soluciones reales, y a la competición entre ambos cationes por ocupar los sitios activos de las partículas de arcilla, tal y como lo mencionan Lin et al [12] para el caso de adsorción de cobre y zinc sobre arcillas tipo bentonita.

7.3.2.2 Ajuste de las isothermas de adsorción de níquel de los efluentes

Con el fin de tener un punto de comparación más cercano a las condiciones de los ensayos que se realizaron en el laboratorio, se llevaron a cabo pruebas de adsorción directamente con un efluente de la empresa que contenía principalmente Ni^{2+} . Se observó que el comportamiento en general de las isothermas y su ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir fué muy similar al encontrado para las soluciones sintéticas

(Sección 7.3.1). Se obtuvieron mejores coeficientes de regresión para el modelo de Langmuir (R^2 entre 0.96 y 0.98) que los obtenidos con el modelo de Freundlich (R^2 entre 0.87 y 0.98), tal y como se había observado también con las soluciones preparadas en el laboratorio. Esto confirmó que el proceso de adsorción sobre la montmorillonita natural y modificada cumple de mejor manera las condiciones propuestas por el Modelo de Langmuir.

Por otro lado, en ambos casos se observó un aumento significativo de las constantes relacionadas con la capacidad de adsorción de la arcilla (q_{\max} para el modelo de Langmuir y K_f para el modelo de Freundlich, lo cual a su vez indica que bajo condiciones de planta y en la presencia de otros contaminantes como grasas, aceites y otros sólidos, la modificación de la arcilla puede ser una alternativa aplicable para la remoción de metales pesados en una empresa de electrorecubrimientos.

7.4 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS DE LA ADSORCIÓN DE Ni^{2+}

7.4.1 Parámetros termodinámicos

Las isotermas de adsorción para el Ni^{2+} a varias temperaturas y ajustadas al modelo de Freundlich, presentadas en la Figura 28, muestran que el proceso de adsorción del catión metálico sobre la montmorillonita modificada con SDS obedece con buenos coeficientes de regresión dicho modelo matemático. Además, el exponente n tiene un valor mayor que la unidad para todas las temperaturas lo cual indica, según Wang, la existencia de un proceso de adsorción favorable, afirmación que a su vez, está de acuerdo con el concepto de cambio de energía libre de Gibbs, cuyo valor para todas las temperaturas fue negativo, demostrando la naturaleza espontánea del proceso de adsorción de níquel sobre las arcillas.

El valor positivo de cambio estándar de entalpía ($\Delta H^0 = 160.61 \text{ kJ/mol}$) calculado a partir de la variación lineal de la energía libre de Gibbs con la temperatura, indica que el proceso es de naturaleza endotérmica; sin embargo, como se había discutido anteriormente, la adsorción disminuye con el aumento de temperatura. Lo anterior se puede explicar diciendo que al incrementar la temperatura los iones en la solución aumentan su movimiento y, por lo tanto su oportunidad para encontrar los sitios activos para adsorberse en la arcilla se ve disminuida. Se presenta entonces una competencia entre una mayor tendencia termodinámica a la adsorción con el aumento de la temperatura, pero a su vez una menor oportunidad de adsorción de los iones debido a su movimiento relativo en la solución. Se observan dos posibles criterios: la favorabilidad termodinámica de la adsorción con el aumento de la temperatura, pero la desventaja cinética de la adsorción debido a la movilidad de los iones en solución.

Rubio et al [41] sugieren que para valores del cambio de entalpía mayores que 83.8 kJ/mol la naturaleza del proceso de adsorción es predominantemente del tipo químico. Además presenta otras características mostradas en la Tabla 12. El hecho de que el cambio de entalpía catalogue el proceso dentro de la quimisorción sugiere una unión fuerte de los átomos de níquel a la arcilla modificada, lo cual la haría propicia para que una vez cargada pueda ser dispuesta en rellenos con menor posibilidad de que el

metal sea liberado al ambiente. Para esto se recomienda continuar la investigación con un estudio de desorción.

Tabla 12. Características de la adsorción física y química [41].

ADSORCIÓN FÍSICA	ADSORCIÓN QUÍMICA
Fuerzas de Van Der Waals	Fuerzas de unión específicas
$\Delta H_{ads} < 41.9 \text{ kJ/mol}$ ($<10 \text{ kcal/mol}$)	$\Delta H_{ads} > 83.8 \text{ kJ/mol}$ ($>20 \text{ kcal/mol}$)
Desorción fácil (reversible)	Desorción difícil (irreversible)

Por otro lado, el cambio positivo de entropía estándar ($\Delta S^0 = 576.1 \text{ J/mol.K.}$) se debe posiblemente a la fijación de los cationes en los sitios de intercambio de las moléculas de surfactante distribuidas de forma más desordenada en la arcilla modificada que en la arcilla natural [12].

7.4.2 Parámetros Cinéticos

La constante cinética de segundo orden obtenida bajo las condiciones experimentales de este trabajo, y los valores reportados por Wang et al [32] para la adsorción de Ni(II) sobre una mordenita a temperatura ambiente, se observan en la Tabla 13.

Tabla 13. Constantes cinéticas obtenidas mediante el ajuste al modelo de pseudo-segundo orden

Material	$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{inicial}}$	Tamaño de partícula (μm)	pH_{ads}	q_e (mg / g)	k_2 (g/mg.min)	Referencia
Mordenita sódica	40	<150	6	12.8	0.03121	[32]
Montmorillonita Natural	108	<45	6	8.09	0.1528	Este trabajo
Montmorillonita Modificada con SDS	108	<45	6	10.96	0.1801	Este trabajo

La velocidad inicial del proceso de adsorción estudiado es bastante alta durante los primeros 5 minutos y luego se estabiliza en la concentración de equilibrio (ver Figura 30). Esto se debe probablemente a que, al inicio del proceso, los sitios activos

presentes en la superficie están totalmente disponibles para la adsorción del metal, y en consecuencia la velocidad de adsorción es alta. Al transcurrir el tiempo, los sitios activos son ocupados con la misma velocidad y los iones metálicos tienen que competir entre ellos por los sitios restantes; esto resulta en la disminución de la velocidad de adsorción que, a partir de ese instante, dependerá de la velocidad de difusión de los cationes desde la solución a la superficie del mineral, disminuyendo ostensiblemente la velocidad de captación [30,31].

8. CONCLUSIONES

- En este trabajo, se determinaron los cambios fisicoquímicos y mineralógicos como resultado del proceso de modificación de una arcilla colombiana tipo montmorillonita con dodecil-sulfato de sodio (SDS), lográndose demostrar que las moléculas de surfactante modifican tanto la superficie como la zona interlaminar del mineral, aumentando las cargas negativas y, por lo tanto, los sitios disponibles para el intercambio catiónico con el níquel (II) en solución.
- Con base en una cuidadosa caracterización fisicoquímica y mineralógica por técnicas de DRX, FTIR y TEM, se estableció que el SDS se aloja en la estructura de la montmorillonita, ocupando sitios en la superficie y en el espacio interlaminar del filosilicato. Según los resultados de los análisis de DRX, se pudo establecer que debido al proceso de modificación bajo las condiciones estudiadas, se presenta un aumento en el espacio interlaminar de la montmorillonita desde 12,88 Å hasta 14,61 Å cuando se llevó a cabo la modificación con una solución 80 mM de SDS.
- Se encontró que la capacidad de adsorción de Ni(II) es mayor para la arcilla modificada con SDS comparada con la arcilla sin tratamiento, aumentando desde valores entre 7.61 y 9.96 mg/g para la arcilla natural hasta valores entre 8.86 y 12.71 mg/g para la arcilla modificada. En el mejor de los casos, el aumento en el nivel de adsorción de Ni(II) fué del 45%, para un valor de pH de adsorción de 5.
- Las isothermas obtenidas, a excepción de la correspondiente a la precipitación del níquel, presentaron un comportamiento favorable respecto a la adsorción, lo cual es indicio de que tanto el material como el proceso de modificación utilizado presentan condiciones técnicas propicias para su posible aplicación práctica en la remoción de cationes metálicos.
- Los parámetros termodinámicos calculados a partir de la variación de la adsorción con la temperatura indican que el proceso de adsorción sobre la arcilla modificada con SDS 80mM es espontáneo ($\Delta G^{25^{\circ}\text{C}} = -7507.79[\text{J/mol}]$, $\Delta G^{40^{\circ}\text{C}} = -10367.65[\text{J/mol}]$, $\Delta G^{55^{\circ}\text{C}} = -24790.83 [\text{J/mol}]$), de naturaleza endotérmica ($\Delta H^{\circ} = 160.61 \text{ kJ/mol}$) y genera un cambio positivo de entropía estándar en el sistema ($\Delta S^{\circ} = 576.1 \text{ J/mol.K}$).

- Mediante Un estudio cinético de la adsorción, se concluyó que el proceso de adsorción de Ni(II) alcanza su equilibrio dentro de los primeros 10 minutos de contacto entre la solución cargada y la arcilla, ajustándose a modelos de pseudo-segundo orden con constantes cinéticas de 0.1528 y 0.1801 (g/mg.min) para la arcilla natural y cargada, respectivamente. Tanto las características termodinámicas como cinéticas permitieron concluir que la arcilla, bajo las condiciones estudiadas en el laboratorio, posee características que podrían ser aprovechables a nivel industrial en la adsorción de metales pesados.

- De acuerdo con los resultados de la investigación, el proceso de adsorción de iones níquel sobre arcillas modificadas con soluciones de dodecilsulfato de sodio presenta un comportamiento que puede ser representado mediante el Modelo de Adsorción de Langmuir, mientras la adsorción del mismo metal sobre la arcilla bentonítica sin tratamiento de modificación, corresponde más a un Modelo de Freundlich. En ambos casos, los parámetros de adsorción fueron calculados.

- Las pruebas de adsorción realizadas con soluciones provenientes de la empresa de electrorrecubrimientos Fantaxias Ltda., mostraron que la arcilla puede ser utilizada para captar varios cationes de la misma naturaleza presentes en un efluente simultáneamente; en particular, iones níquel y iones zinc. Se observó que al utilizar las arcillas natural y modificada en soluciones binarias, la capacidad de adsorción del níquel (II) disminuye debido a la competencia con el Zinc (II) por ocupar los sitios activos en la arcilla.

- Finalmente, con relación a las hipótesis planteadas, se puede concluir que ambas son ciertas: “El dodecil sulfato de sodio sí aumenta la afinidad de la arcilla natural por el níquel en solución (Ni^{2+}), mejorando la capacidad de remoción de este metal en efluentes de la industria de electrorrecubrimientos” y a su vez “El proceso de adsorción de níquel en arcillas bentoníticas modificadas con dodecil sulfato de sodio posee características termodinámicas y cinéticas favorables para su aplicación en la purificación de efluentes industriales”.

9. RECOMENDACIONES

- En un futuro trabajo, se recomienda ampliar el estudio de la adsorción en soluciones binarias y ternarias con contenidos de níquel, cobre y zinc, buscando establecer con mayor claridad las relaciones de selectividad de la arcilla tanto natural como modificada por dichos metales.
- Habiendo confirmado la aplicabilidad de las arcillas modificadas con un surfactante aniónico como el SDS a la eliminación de iones bivalentes como el níquel de efluentes industriales, sería conveniente avanzar en los aspectos prácticos de esta tecnología, ya que los volúmenes de las soluciones a tratar y las propiedades fisicoquímicas y reológicas de las suspensiones de arcilla pueden tener una fuerte influencia en su efectividad a escala industrial, aspectos que no estuvieron dentro de los alcances de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. E. Günster, A. Alemdar y N. Güngör. **Effect of sodium dodecyl-sulfate on flow and electrokinetic properties of Na-activated bentonite dispersions.** Department of Physics, Istanbul Technical University, 2004.
2. Marques, Mónica et. al. **Removal of heavy metals from wastewaters by aluminosilicate.** Universidad de Rio de Janeiro, 2002.
3. Ricca, F. **Adsorption-Desorption Phenomena.** Academia Press, London and New Cork, 1971.
4. Kováts, Ervin; Dallos, András y Foty, György. **Solute-Solvent interaction parameters by gas chromatography.** Journal of Chromatography A, (2004) 185-202
5. Vengris, T., Binkiene, R. y Sveikauskaitė, A. **Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent.** Applied Clay Science 18 (2005) 183-190
6. Van Olphen, H. **An Introduction to Clay Colloid Chemistry.** Wiley-Interscience Publication
7. Faiza Bergaya, Gerhard Lagaly. **Surface modification of clay minerals.** Applied Clay Science 19 (2001) 1–3
8. Krishna., Murty, B.S. Jai Prakash. **Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate.** Applied Clay Science 20 (2001) 65–71
9. Groisman, Ludmila et al. **Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays.** Applied Clay Science 24 (2004) 159– 166

10. Minwen Liu I and Dipak Roy. **Surfactant-induced interactions and hydraulic conductivity changes in soil.** Waste Management, Vol. 15, No. 7, pp. 463-470, 1995
11. Pavan, Paulo C. et al. **Adsorption of sodium dodecyl sulfate on layered double hydroxides.** Microporous and Mesoporous Materials 21 (1998) 659-665
12. Su-Hsia Lin, Ruey-Shin Juang. **Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite.** Journal of Hazardous Materials, 2002.
13. J.I. Huh, D.I. Song, Y.W. Jeon, **Sorption of phenol and alkylphenols from aqueous solution onto organically modified montmorillonite and applications of dual-model sorption model,** Sep. Sci. Technol. 35 (2000) 243.
14. Beall, Gary. **The use of organo-clays in water treatment.** Applied Clay Science 24 (2003) 11– 20
15. Bala, P., Samantaray, B and Srivastana¹⁵. , S. K. **Dehydration transformation in Ca-montmorillonite.** Bull Mater. Sci., Vol. 23, No. 1, February 2000, pp. 61–67.
16. Madejová, J. **FTIR techniques in clay mineral studies.** Vibrational Spectroscopy 31 (2003) 1–10.
17. Paria Santanu, Khilar Kartic C. **A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface.** Advances in Colloid and Interface Science 110 (2004) 75– 95.
18. Somasundaran, P., Krishnakumar, S. **Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface.** Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects 123-124 (1997) 491-513
19. Beverskog, B., Puigdomenech. Revised **Pourbaix diagrams for Ni at 25-300°C.** Corrosion Science, Vol. 39, No. 5, 969-980, 1997 pp.

20. Elzinga, Evert J. y Sparks Donald L. **Nickel Sorption Mechanisms in a Pyrophyllite–Montmorillonite Mixture.** Journal of Colloid and Interface Science 213, 506–512 (1999)
21. Hidalgo H., Soraya. **Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos.** Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), 2004
22. Querrero Gomez, Andres Javier y Romero Cabezas, Ludwink Manuel. **Evaluación de la carga contaminante de los vertimientos líquidos de la empresa de herrajes Fantaxias Ltda.** Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. Tesis (pregrado), 2006
23. Bailey, Susan et al. **A review of potentially low cost sorbents for heavy metals.** Wat. Res. Vol. 33, No. 11, pp. 2469-2479, 1999
24. Xie, Jack Z et al. **Removal and recovery of metal ions from wastewater using biosorbents and chemically modified biosorbents.** Bioresource Technology 57 (1996) 127-136
25. Sen Gupta, Susmita. **Adsorption of Ni(II) on clays.** Journal of Colloid and Interface Science 295 (2006) 21–32
26. Bayrak, Yüksel.. **Micelle Formation in Sodium Dodecyl Sulfate and Dodecyltrimethylammonium Bromide at Different Temperatures.** Turk J Chem. 27 (2003) , 487 - 492.
27. Barrera Castro, M. Y; Mejia Rojas, A. I. Trabajo de grado. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. 2006
28. Östürk, Feryal y Akdemir, Nesuhi. **FT-IR spectroscopic detection of pesticide alter sorption onto modified pumice.** Talanta 53 (2000) 131–135
29. García-López, D. **Polypropylene–clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion.** European Polymer Journal 39 (2003) 945–950

30. S. S. GUPTA, K G. BHATTACHARYYA. J. Colloid and Inter. Sci. 245, 2005. Pág. 21.
31. S. S. GUPTA, K G. BHATTACHARYYA. J Hazard Mater B. 128, 2005. Pág. 297
32. WANG, X.S.; Huang, J; HU, Huai. Journal of Hazardous Materials, Volume 142, Issues 1-2, 2 April 2007, Pages 468-476
33. O. ABOLLINO, M. ACETO, M. MALANDRINO. Water Research 37 (2003) 1619–1627
34. Vinka A. Oyanedel-Craver , James A. Smith. Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 1102–1114
35. Cañas, A. Estudio fisicoquímico del proceso de flotación para el sistema caolín/anatasa. Trabajo de investigación de Maestría. Universidad Industrial de Santander, 2005
36. J.Q. Jiang; Z. Zeng. Chemosphere, Volume 53, Issue 1, October 2003, Pages 53-62
37. C.H. GILES, D. SMITH, A. HUISTON. J. Colloid Inter. Sci. 47, 1974. Pág. 755.
38. Yahya S. Al-Degsa, Musa I. El-Barghouthia. Water Research 40 (2006) 2645-2658
39. Frimmel, F.H, Huber, L., 1996. Influence of humic substances on the aquatic sorption of heavy metals on defined mineral phases. Environ. Int.22, 507-517
40. Lagaly, G., Ziesmer S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. Advances in Colloid and Interface Science.100 –102 (2003) 105–128
41. RUBIO, J y TESSELE, F. Flotación como proceso de remoción de contaminantes. Universidad Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil. 2004

42. Z. Gao, W. Xie*. The characterization of organic modified montmorillonite and its filled PMMA nanocomposite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 64 (2001) 467-475
43. ZHANG, Zhihao; Shi, Qiang. Partial delamination of the organo-montmorillonite with surfactant containing hydroxyl groups in maleated poly(propylene carbonate). *Polymer* 47 (2006) 8548-8555
44. Zheng, Hua; Zhang, Yong. Influence of clay modification on the structure and mechanical properties of EPDM/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Testing* 23 (2004) 217–223

INTERNET

45. (<http://www.gsaresources.com/smz.html>)
46. (<http://www.sciencedirect.com/>)
47. (http://scienceofspectroscopy.info/wiki/index.php?title=Infrared_Spectroscopy)
48. (http://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy)
49. (<http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/irspec1.htm>)
50. (http://www.uclm.es/users/higuera/MGA/Tema09/Tema_09_OtrosMin_2_3.htm)

ANEXOS

Anexo A. Diagrama de Operación actualizado de la sección Galvanica de la empresa FANTAXIAS LTDA

