

**APLICACIÓN DE ARCILLAS BENTONÍICAS MODIFICADAS A LA  
ADSORCIÓN DE IONES COBRE Y ZINC DISUELTOS EN EFLUENTES  
CIANURADOS**

**ELMY SOFÍA AMADO DUARTE  
SONIA LUCÍA RUEDA GÓMEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2007**

**APLICACIÓN DE ARCILLAS BENTONÍICAS MODIFICADAS A LA  
ADSORCIÓN DE IONES COBRE Y ZINC DISUELTOS EN EFLUENTES  
CIANURADOS**

**ELMY SOFÍA AMADO DUARTE  
SONIA LUCÍA RUEDA GÓMEZ**

**Proyecto de grado para optar al título de  
Ingeniera Química**

**Director:  
Ph.D Gustavo Neira Arenas**

**Codirector:  
Ph.D Humberto Escalante Hernández**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2007**

*A **Dios** todo el honor, por conceder los deseos de mi corazón....*  
*A **mi madre Sofía** que con su inmenso amor me ha guiado y apoyado siempre...a*  
*pesar de la distancia...*  
*A **mi padre Juvenal (Q.E.P.D.)**...*  
*A mi querida hermana **Jenny** por animarme a continuar y confiar en mí....*  
*A **Sergio Mauricio** por estar siempre a mi lado brindándome*  
*su cariño, su confianza y apoyo....*  
*A la familia **Ayala Herrera** por estar conmigo en el transcurso*  
*de este proyecto....*  
*A mis **amigas y amigos** que me han acompañado en muchos momentos de mi*  
*vida.*

*Gracias a todos ellos por confiar en mí....*

***ELMY SOFÍA.***

*A **Dios** por darme sabiduría, fortaleza e iluminar mi  
vida con hermosas bendiciones;  
A mis padres **Jaime y Gilma** por su apoyo incondicional  
en el cumplimiento de esta meta;  
A mis hermanos **Jaime Andrés y Laura Susana** por ser la alegría y motivación  
de mi vida;  
A mis **abuelos, tíos y primos** por alentarme a  
ser cada día mejor;  
A **Peter**, por su amor, su compañía e inagotable  
confianza en mi;  
A mis **amigos y profesores**, por guiarme y acompañarme  
en este camino al éxito;*

*Gracias por estar siempre conmigo,  
con mucho cariño para todos ustedes...*

**SONIA LUCÍA.**

## **AGRADECIMIENTOS**

Nuestros más sinceros agradecimientos:

Al Doctor Gustavo Neira Arenas, docente de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y director del proyecto, por su colaboración y apoyo para la realización del mismo.

Al Doctor Humberto Escalante, docente de la escuela de Ingeniería Química y codirector del proyecto, por su orientación y colaboración en el desarrollo del mismo.

Al grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente -GIMBA- por su acogida y colaboración durante el desarrollo del proyecto.

A los técnicos Eduardo, Wilson y Guillermo del laboratorio de Procesos de la escuela de Ingeniería Química, por su colaboración en la realización de nuestro proyecto.

Al Ingeniero Metalúrgico José Andrés Reyes Echeverría por su colaboración y orientación durante todo el desarrollo del proyecto.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	
<b>1. FUNDAMENTO TEÓRICO</b>	<b>3</b>
<b>2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>9</b>
<b>2.1 Ensayos de caracterización de la arcilla</b>	<b>10</b>
<b>2.2 Tratamientos de modificación de la arcilla</b>	<b>10</b>
<b>2.2.1 Modificación térmica</b>	<b>10</b>
<b>2.2.1.1 Determinación de la temperatura de modificación</b>	<b>11</b>
<b>2.2.2 Modificación ácida</b>	<b>11</b>
<b>2.2.2.1 Determinación de la concentración del modificador</b>	<b>11</b>
<b>2.2.2.2 Modificación ácida con neutralización</b>	<b>12</b>
<b>2.2.3 Modificación combinada</b>	<b>12</b>
<b>2.3 Caracterización de la arcilla modificada</b>	<b>12</b>
<b>2.4 Evaluación de la capacidad de adsorción</b>	<b>13</b>
<b>2.4.1 Adsorción en soluciones libres de cianuro</b>	<b>13</b>
<b>2.4.2 Adsorción en soluciones cianuradas</b>	<b>13</b>
<b>2.5 Cálculo de metal adsorbido</b>	<b>14</b>
<b>3. RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	<b>15</b>
<b>3.1 Caracterización de la arcilla natural</b>	<b>15</b>
<b>3.1.1 Difracción de rayos X</b>	<b>15</b>
<b>3.1.2 Espectroscopia de infrarrojo</b>	<b>16</b>

<b>3.1.3</b>	<b>Análisis termogravimétrico</b>	<b>17</b>
<b>3.1.4</b>	<b>Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)</b>	<b>18</b>
<b>3.2</b>	<b>Caracterización de la arcilla modificada</b>	<b>18</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Difracción de rayos X</b>	<b>18</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Espectroscopia de infrarrojo</b>	<b>19</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)</b>	<b>20</b>
<b>3.3</b>	<b>Evaluación de la capacidad de adsorción</b>	<b>21</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Adsorción en soluciones libres de cianuro</b>	<b>22</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Adsorción en soluciones cianuradas</b>	<b>28</b>
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>30</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>33</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>35</b>

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Complejos cianurados.	8
<b>Tabla 2.</b> Composición química de la Sonoita	10
<b>Tabla 3.</b> Tipos de enlaces presentes en la bentonita natural (IR)	16
<b>Tabla 4.</b> Efecto de las modificaciones sobre el espaciamiento interlaminar de la bentonita.	19
<b>Tabla 5.</b> Resultados CIC de las muestras modificadas.	20
<b>Tabla 6.</b> Resultados CIC de la modificación combinada.	21

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Clasificación de las arcillas esmectíticas.	4
<b>Figura 2.</b> Estructura general de los filosilicatos.	5
<b>Figura 3.</b> Metodología general de trabajo.	9
<b>Figura 4.</b> Patrón de Difracción de rayos X para la arcilla natural	15
<b>Figura 5.</b> Espectro IR de la bentonita natural.	16
<b>Figura 6.</b> Curva de análisis termogravimétrico de la arcilla natural	17
<b>Figura 7.</b> Porcentaje de adsorción de las arcillas con tratamiento térmico. a)Cu, b)Zn.	23
<b>Figura 8.</b> Porcentaje de adsorción de las arcillas con tratamiento ácido. a)Cu, b)Zn.	24
<b>Figura 9.</b> Porcentaje de adsorción de las arcillas neutralizadas. a)Cu, b)Zn.	25
<b>Figura 10.</b> Porcentaje de adsorción de las arcillas sometidas a tratamientos de modificación combinados. a)Cu, b)Zn.	27
<b>Figura 11.</b> Efecto de la presencia de cianuro en el porcentaje de adsorción.	29

## **LISTA DE ANEXOS**

**ANEXO A.** Concentraciones máximas permisibles para verter a un cuerpo de agua y/o red de alcantarillado público.

**ANEXO B.** Procedimientos utilizados en la caracterización de la arcilla.

**ANEXO C.** Resultados DRX y espectroscopia IR de las muestras de arcilla modificadas.

**ANEXO D.** Gráficas de la cantidad de iones metálicos adsorbidos por la arcilla, tanto natural como modificada, en función de la concentración de metal en el equilibrio.

## RESÚMEN

**TÍTULO:** APLICACIÓN DE ARCILLAS BENTONÍTCAS MODIFICADAS A LA ADSORCIÓN DE IONES COBRE Y ZINC DISUELTOS EN EFLUENTES CIANURADOS.\*

**AMADO DUARTE, Elmy Sofía; RUEDA GÓMEZ, Sonia Lucía. \*\***

**Palabras Claves:** Bentonita, modificación ácida, modificación térmica, adsorción, cobre, zinc, cianuro.

**Descripción:** En el presente trabajo se estudió la remoción del cobre y zinc disuelto en soluciones acuosas mediante una arcilla bentonítica colombiana tipo montmorillonita, la cual fue modificada mediante tratamiento térmico a 200, 250, 300, 350 y 400°C y tratamiento ácido con HCl a concentraciones de 1, 3, 6 y 8N, con el fin de mejorar su afinidad por el  $\text{Cu}^{2+}$  y el  $\text{Zn}^{2+}$ . Como parte del trabajo de caracterización, se evaluaron la composición mineralógica y algunas propiedades fisicoquímicas de la arcilla tanto en su estado natural como modificada, que evidenciaron los efectos producidos en su estructura por los tratamientos de modificación empleados.

Las pruebas de adsorción llevadas a cabo mostraron que las modificaciones a 200 y 250°C son las únicas que benefician la capacidad de adsorción de la arcilla logrando un incremento promedio de 5,4% para el cobre y 3,8% para el zinc, mientras los demás tratamientos disminuyen drásticamente la capacidad de adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  por parte de la arcilla en valores alrededor del 20 y 30%. Los mejores resultados de adsorción se obtienen utilizando soluciones de concentración de metal de tan sólo 20ppm. Se realizaron modificaciones combinadas aplicando los mejores resultados de cada tratamiento de modificación, pero estas no arrojaron un efecto positivo en el porcentaje de adsorción. En cuanto al proceso de captación de metales en presencia de cianuro se encontró que éste representa una fuerte interferencia y reduce la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  hasta en un 45%.

---

\* Trabajo de Investigación.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química.

Director: Ph.D Gustavo Neira Arenas.

## ABSTRACT

**TITLE:** APLICATION OF THE MODIFICATED BENTONITIC CLAYS TO THE ADSORPTION OF COPPER AND ZINC IONS, DISSOLVED IN SOLUTIONS WHIT CYANIDE.\*

**AMADO DUARTE, Elmy Sofía; RUEDA GÓMEZ, Sonia Lucía. \*\***

**Key words:** Bentonite, acid modification, thermal modification, adsorption, copper, zinc, cyanide.

**Description:** This work is dedicated to the study of the absorption of the copper and zinc contained in watery solutions through the use of a Colombian bentonite clay of the type montmorillonite. The clay was modified with thermal treatment to 200, 250, 300, 350 and 400°C and acid modification with HCl of concentrations 1, 3, 6 and 8N in order to improve its affinity for the ions  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ . Natural and modified clay were characterized to evaluate their mineralogical composition and some of their physical-chemical properties. The results show the effects produced by the treatments used in the clay's modification.

The adsorption's samples revealed that the modifications to 200 and 250°C are the unique that increase the clay's capacity of adsorption (5,4% for  $\text{Cu}^{2+}$  and 3,5% for  $\text{Zn}^{2+}$  ). The other treatments decreased strongly the clay's capacity of adsorption.

The best results of adsorption were obtain with solutions of metal's concentration of only 20 ppm. The combine modifications were done with the best result's treatments in the adsorption of copper and zinc (acid and thermal modification), but this samples not improve the adsorption's percentage. The process of metal's adsorption in solutions with cyanide showed that the  $\text{CN}^-$  ion represent a strongly interference and it reduce the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  up to 45%.

---

\* Research work.

\*\* Faculty of Physicist Chemical engineering, School of Chemical Engineering.

Manager: Gustavo Neira Arenas, Ph.D.

## INTRODUCCIÓN

A raíz de la conciencia ecológica que se ha logrado despertar alrededor del mundo, el campo de la industria en general ha tenido que prestar mayor interés al impacto ambiental que generan sus procesos.

En el acabado final de hebillas, herrajes y otras piezas metálicas procesadas por la industria de electro-recubrimientos se generan efluentes acuosos contaminados con metales pesados, cuyas concentraciones no cumplen con la normatividad ambiental (**ANEXO A**). Estos efluentes son generalmente vertidos a la red urbana de alcantarillado sin ningún tipo de tratamiento, generando un impacto ecológico y de salubridad pública de gran magnitud.

Por este motivo se han propuesto tratamientos físicos, físico-químicos o bioquímicos, como la precipitación química, la filtración por membrana y el intercambio catiónico, los cuales son eficaces a altas concentraciones pero dejan un remanente de estos metales en solución que presenta una mayor dificultad de ser retirado del cuerpo del agua.

El uso de arcillas como adsorbentes para el tratamiento de efluentes líquidos en la remoción de metales pesados a bajas concentraciones, se ha venido desarrollando con especial interés por ser estos minerales un componente natural y abundante de los suelos. Además tiene una alta capacidad de adsorber iones de metales en solución como los que se encuentran en estos efluentes industriales, gracias a sus excelentes propiedades fisicoquímicas. Esto la convierte en una técnica de aplicación industrial viable ya que posee una alta selectividad, es relativamente económica y fácilmente disponible.

Las arcillas pueden ser modificadas, esto es, sometidas a un tratamiento con compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos, ácidos, bases o tratamiento térmico, entre otros, con el fin de incrementar su capacidad adsorbente natural. Según el tratamiento aplicado se producirá un efecto sobre las propiedades físico-químicas y mineralógicas de la arcilla [1, 2, 3], con variadas consecuencias en su comportamiento que aún no han sido del todo explicadas.

Este trabajo se realizó en el marco de dos macro-proyectos de investigación:

El proyecto interno código 5422, financiado por la DIF de la Facultad de Físicoquímicas de la UIS, titulado "*Producción de arcillas modificadas (tipo montmorillonita) a partir de bentonitas colombianas*" y el proyecto de investigación conjunto Colciencias - UIS - Fantaxías Ltda. El objetivo principal del trabajo fue el de establecer la posibilidad de emplear arcillas bentoníticas colombianas, modificadas mediante tratamientos térmico y ácido, como una alternativa de adsorción para reducir la concentración de metales pesados en los efluentes de esta empresa de la industria de electrorrecubrimientos.

Así mismo, se analizó el caso especial de los efluentes cianurados, los cuales se generan en varios puntos del proceso de electrorrecubrimientos, y su influencia en la adsorción, debido a que estos iones ( $\text{CN}^-$ ), por su alta tendencia a formar complejos con algunos metales, podrían interferir en la captación de los mismos por parte de la arcilla.

## 1. FUNDAMENTO TEÓRICO

El desarrollo tecnológico y científico de la humanidad en años recientes ha estado marcado por una incesante y cada vez más ingeniosa búsqueda de materiales novedosos que, en el marco de la protección ambiental y la economía de producción, permitan aumentar la eficiencia de los procesos industriales, aprovechar más integralmente las materias primas y los recursos naturales y mejorar la calidad de los productos.

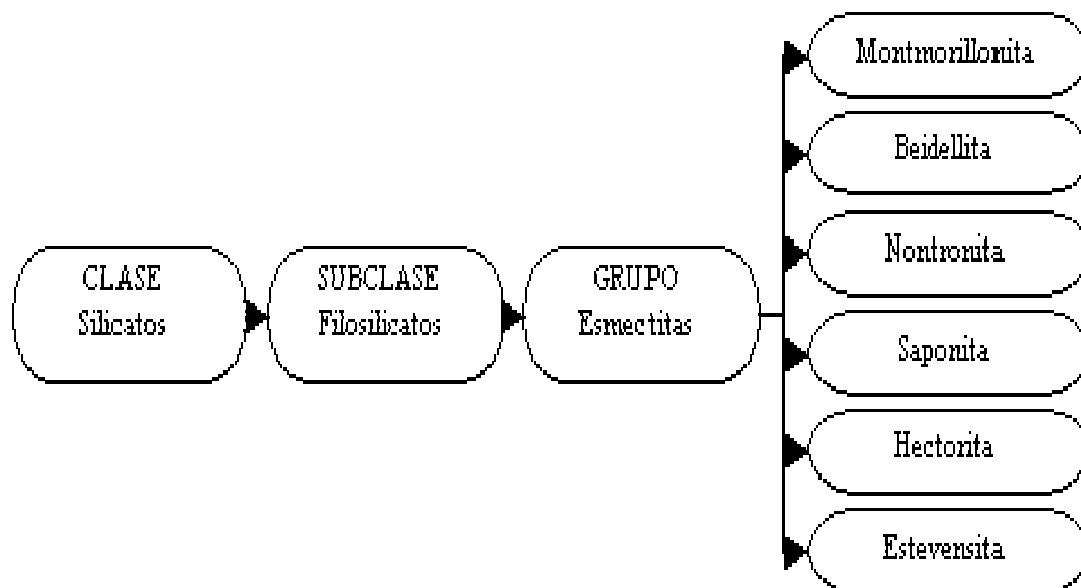
Una gran parte de los desarrollos logrados en este campo ha estado basada en el descubrimiento de propiedades antes desconocidas en los materiales tradicionales, o sea, aquellos utilizados por el hombre prácticamente desde sus orígenes, y cuyo verdadero potencial tecnológico no había sido reconocido, y que en nuestro país en muchos casos ha sido y sigue siendo desperdiciado.

En Colombia se han identificado yacimientos de arcillas en prácticamente todas las regiones, cuyas diferentes composiciones y características físicas y químicas se explican en gran parte por la variedad de ambientes geológicos y climáticos de nuestro país, así como por sus particularidades topográficas.

Las arcillas han ocupado un lugar preponderante entre los materiales tradicionalmente empleados por todas las culturas, pero las principales aplicaciones se han centrado en su uso en alfarería y como material de construcción (para lo cual prácticamente todas las arcillas son aptas sin que requieran especificaciones estrictas en cuanto a composición química). Hoy en día, sin embargo, es completamente claro que el mayor potencial tecnológico de muchos tipos de arcilla se encuentra en sus aplicaciones industriales, particularmente en la fabricación de papel, cerámica fina y electrocerámica, refractarios, industrias farmacéutica y del petróleo, materiales compuestos, alimentación animal, catálisis, agricultura y control ambiental, entre otras [4].

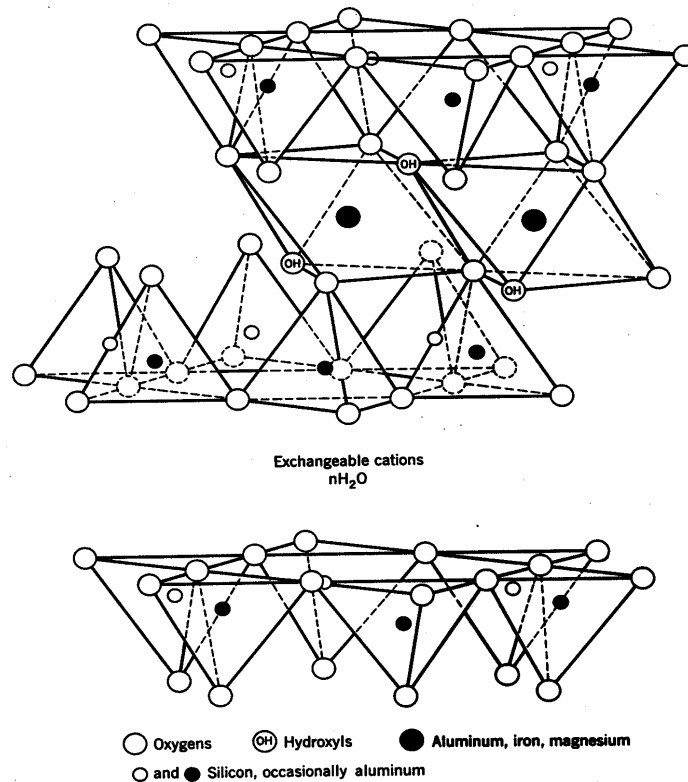
Según el uso dado a las arcillas, el cual está estrechamente ligado a sus características estructurales, estas se pueden dividir en dos grandes grupos. El primer grupo comprende las arcillas cerámicas, arcillas para la construcción o arcillas comunes, que se utilizan para la fabricación de materiales de construcción y están compuestas generalmente por dos o más minerales arcillosos y además poseen importantes cantidades de otros minerales. Un segundo grupo lo constituyen las arcillas especiales, constituidas por un solo tipo de mineral arcilloso y entre las cuales se encuentran la bentonita, que se compone fundamentalmente de montmorillonita, un mineral perteneciente al grupo de las esmectitas, y cuyas excepcionales características de intercambio iónico y posibilidades de ser modificada mediante procesos físicos y químicos, la hacen muy útil para un amplio espectro de aplicaciones industriales.

En la **Figura 1** se describe la clasificación general de las arcillas esmectíticas, a las cuales pertenece la bentonita, arcilla empleada en este trabajo.



**Figura 1.** Clasificación de las arcillas esmectíticas.

Las esmectitas son filosilicatos de estructura 2:1, que se basan en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Presentan estructura trilaminar (T:O:T), es decir, dos capas tetraédricas de extensión infinita y fórmula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$  y una capa octaédrica de gibsita, unidas fuertemente por enlace covalente [4]. El plano de unión se completa con iones hidroxilo  $(\text{OH})^-$  que se sitúan en el eje central del arreglo (Figura 2).



**Figura 2.** Estructura general de los filosilicatos

La montmorillonita tiene una formación dioctaédrica, ya que los cationes que se encuentran en los sitios octaédricos son trivalentes, como el  $\text{Fe}^{3+}$  o el  $\text{Al}^{3+}$ , y éstos sólo ocupan dos tercios del total de los lugares octaédricos [4].

Dado que el agua y los cationes, más o menos firmemente enlazados, no son parte de la estructura cristalina, pueden ser fácilmente sustituidos por otros cationes o moléculas. Esta propiedad puede ser aprovechada para producir arcillas modificadas, útiles para una amplia variedad de aplicaciones. Por ejemplo, cuando las arcillas se mezclan con agua o con solventes polares, estos penetran entre las láminas, separándolas. En una escala macroscópica, el resultado es un hinchamiento de la estructura.

La modificación de las bentonitas se puede lograr mediante diversos tratamientos físicos y químicos, que tienen por objeto potenciar algunas de sus propiedades, haciéndolas aptas para determinados usos industriales, pero debido a su practicidad y sencillez, los tratamientos térmico y ácido han entrado en auge en los últimos años.

El tratamiento ácido de materiales arcillosos se ha dado a conocer desde hace algunos años y actúa creando superficies ácidas en la estructura de la arcilla, lo que da como resultado una mejorada capacidad de adsorción. Durante el tratamiento, inicialmente los cationes interlaminares son remplazados con iones  $H^+$ , proceso seguido por la disolución de las láminas de aluminio octaédricas y de sílice tetraédricas con la subsiguiente disolución de cationes estructurales [5].

Los cambios en la composición química y la estructura mineralógica de la arcilla en soluciones ácidas dependen de la naturaleza del material arcilloso y de las condiciones del tratamiento, como el tiempo de residencia, la concentración del medio y la temperatura.

En algunos casos, la modificación ácida puede causar una disminución en la capacidad de adsorción de la bentonita, como cuando se emplean tiempos prolongados o medios altamente ácidos [3].

Esto se debe a la disolución gradual de iones metálicos, incluyendo los responsables del intercambio catiónico en las láminas de la arcilla.

El tratamiento térmico, por su parte, provoca la deshidratación de las muestras y permite eliminar carbonatos y otros óxidos que se pueden encontrar como impurezas en la arcilla natural [6], lo que deja un mayor espacio libre entre las láminas de la arcilla. Este tratamiento actúa sobre las propiedades mecánicas y de adsorción de la montmorillonita.

Por otra parte, en la presente investigación, los metales a retener por la arcilla se encuentran en soluciones con un alto contenido de cianuro, el cual es utilizado en la mayoría de los procesos de la empresa. Este ión ( $\text{CN}^-$ ) presenta una alta tendencia a formar complejos metálicos, lo cual puede llegar a influir en la adsorción del metal sobre la arcilla.

La mayoría de los cianocomplejos poseen la fórmula general  $[\text{M}^{n+}(\text{CN})_x]^{(x-n)-}$ ; y son aniónicos, como en los casos del  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  y  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ . También se conocen bien los complejos mixtos, en especial del tipo:  $[\text{M}(\text{CN})_5 \text{X}]^{n-}$ , donde X puede ser  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ , H o halógeno [7].

La química de los compuestos cianurados es muy compleja y la terminología asociada: cianuro libre, cianuro disponible, cianuro complejo, cianuro total, cianuro capaz de ser tratado por cloración, etc, generalmente confunden. En la **Tabla 1** se presenta una breve descripción de los complejos cianurados [8].

**Tabla 1.** Complejos Cianurados

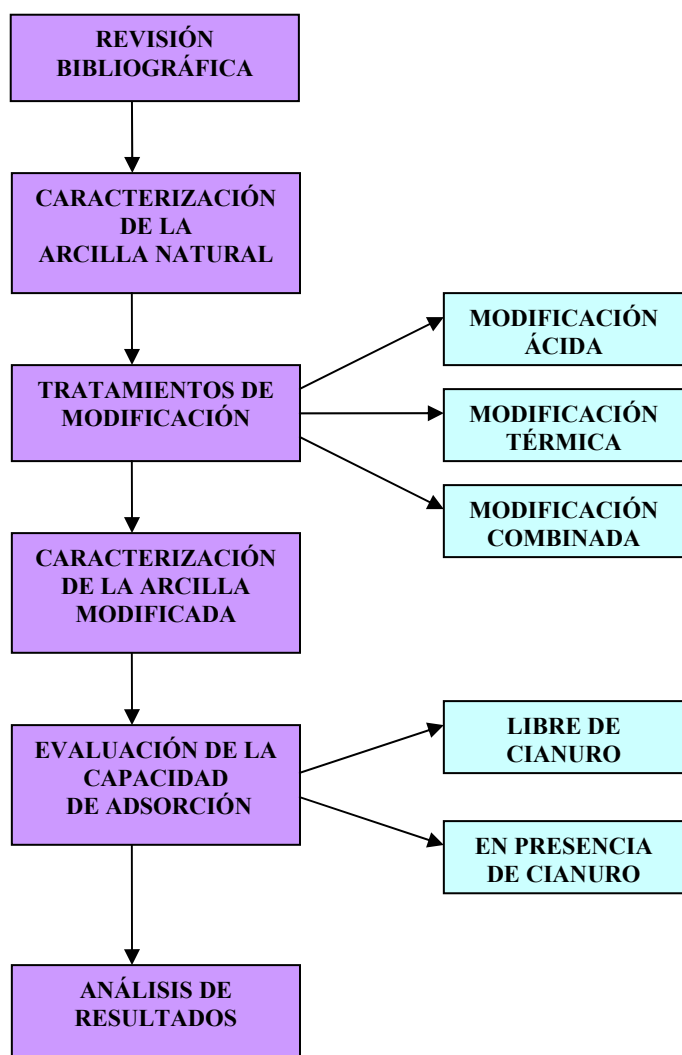
<b>Clasificación</b>	<b>Compuestos</b>
1. – Cianuro libre	$\text{CN}^-$ , HCN
2. – Cianuro simple 2.1. – fácilmente soluble 2.2. – Relativamente insoluble	NaCN, KCN, $\text{Ca}(\text{CN})_2$ , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , $\text{Cd}(\text{CN})_2$ , $\text{Cu}(\text{CN})_2$ , $\text{Ni}(\text{CN})_2$ , AgCN
3. – Cianuros complejos débiles	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ , $\text{Cd}(\text{CN})_3^{-1}$ , $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$
4. – Cianuros complejos moderadamente fuertes	$\text{Cu}(\text{CN})_2^{-1}$ , $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ , $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ , $\text{Ag}(\text{CN})_2^{-1}$
5. – Cianuros complejos fuertes	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ , $\text{Co}(\text{CN})_6^{-4}$ , $\text{Au}(\text{CN})_2$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología seguida en el desarrollo de este proyecto, así como los procedimientos y condiciones a las cuales se llevaron a cabo las diferentes pruebas y ensayos.

En la **Figura 3** se esquematiza de manera simplificada la metodología de trabajo.

**Figura 3.** Metodología general de trabajo.



## 2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA NATURAL

Con base en el estudio de selección realizado en un proyecto anterior [9], en el presente trabajo se utilizó una arcilla bentonítica proveniente del Valle del Cauca, suministrada por la empresa Bentocol Ltda., y conocida comercialmente con el nombre de Sonoita, la cual presenta la siguiente composición química:

**Tabla 2.** Composición química de la Sonoita (muestra seca, % en peso)

Análisis	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Ti <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	LOI
%	48,51	21,47	8,23	2,69	2,39	1,22	0,84	2,19	12,45

En este trabajo se realizó la caracterización fisicoquímica de la arcilla mediante análisis de Difracción de Rayos X, Espectroscopia de Infrarrojo, Termogravimetría y Capacidad de Intercambio Catiónico. Los métodos de análisis y los ensayos realizados en la caracterización de la arcilla se presentan en el **Anexo B**.

## 2.2 TRATAMIENTOS DE MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA

A la arcilla previamente caracterizada se le realizaron dos procesos de modificación diferentes: modificación térmica a varias temperaturas y modificación ácida con HCl de grado analítico a varias concentraciones.

### 2.2.1 Modificación térmica [10].

Se pesó una muestra de arcilla de 25g y se llevó a calentamiento en una mufla a temperatura constante durante 2 horas. Este tiempo se determinó con base en la información bibliográfica y en los análisis de termogravimetría, teniendo en cuenta que la duración del calentamiento asegurara la modificación de toda la muestra sin afectar otras propiedades.

### **2.2.1.1 Determinación de la temperatura de modificación.**

Con el fin de conocer la respuesta de la montmorillonita al proceso de calentamiento y determinar la temperatura adecuada de modificación, se realizaron una serie de ensayos en un rango de temperaturas desde 200°C hasta 400°C (200, 250, 300, 350, 400 °C), establecidas de acuerdo con los resultados del análisis termogravimétrico de la arcilla natural. Posteriormente se establecieron, mediante análisis de Difracción de Rayos X, Espectroscopia de Infrarrojo y CIC, los efectos causados por el calentamiento en cada una de las muestras de arcilla.

### **2.2.2 Modificación ácida [3, 5, 6].**

Se tomó una muestra de bentonita y se puso en contacto con la solución de HCl en una relación de 100g de arcilla por 1L de solución; luego se llevó a agitación durante 2 horas, tiempo que según la bibliografía consultada es adecuado para lograr la modificación, manteniendo una temperatura de 70°C. Se dejó reposar a temperatura ambiente por 45 minutos, se centrifugó a 8000 rpm durante 15 minutos y se lavó con abundante agua destilada. El proceso de centrifugado y lavado se repitió 3 veces más con el fin de eliminar el exceso de ácido en la arcilla. El producto se depositó en una caja Petri y se llevó a secado en la estufa a aproximadamente 100°C por 24 horas. Finalmente la arcilla seca se maceró en un mortero manual para desagregar las partículas.

#### **2.2.2.1 Determinación de la concentración de modificador.**

Para poder establecer la concentración adecuada de ácido en el proceso de modificación, se realizaron 4 ensayos a diferentes concentraciones de 1-3-6-8 N, planteadas según la bibliografía consultada. Las muestras modificadas se sometieron a análisis de Difracción de Rayos X, Espectroscopia de Infrarrojo y Capacidad de Intercambio Catiónico con el fin de evaluar los efectos de cada modificación.

### **2.2.2.2 Modificación ácida con neutralización [3].**

Previendo la posibilidad de que la modificación ácida dejara la superficie de la arcilla con un pH muy bajo, se realizaron nuevas modificaciones con las mismas concentraciones de HCl, pero neutralizando la arcilla en solución durante el proceso de lavado y centrifugado. Para la neutralización se preparó una solución de NaOH al 25%, la cual se adicionó paulatinamente a medida que se controlaba el aumento del pH. Luego de neutralizada, la arcilla se centrifugó y se secó normalmente según el tratamiento descrito anteriormente.

### **2.2.3 Modificación combinada [6].**

Una vez se llevaron a cabo los ensayos de adsorción con las muestras modificadas con tratamientos ácidos y térmicos se seleccionaron las condiciones de ensayo con mejores resultados de cada modificación, para aplicarlos de forma combinada a la arcilla natural. Se realizaron las dos combinaciones posibles, es decir, primero aplicando la modificación térmica y luego la modificación ácida y viceversa. Estas muestras se llevaron posteriormente a ensayos de adsorción.

## **2.3 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA MODIFICADA**

Con el fin de determinar los efectos causados en la arcilla por cada uno de los tratamientos realizados, las muestras modificadas se caracterizaron mediante Análisis de Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Infrarrojo y Capacidad de Intercambio Catiónico.

Los resultados de estos análisis se compararon con los de la arcilla natural para evaluar los cambios y efectos ocasionados en las propiedades de la arcilla.

## **2.4 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN**

### **2.4.1 Adsorción en soluciones libres de cianuro**

Para la adsorción de  $\text{Cu}^{++}$  y  $\text{Zn}^{++}$  se utilizaron muestras de 0.2g de arcilla tanto natural como modificada, de acuerdo con el volumen de los recipientes empleados, y soluciones de concentraciones iniciales de 20-40-60-80-100-150-200 ppm de cobre y zinc, preparadas a partir de las sales precursoras  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Se trabajó con una relación masa de arcilla/volumen de solución de 10 g/L.

Las diferentes muestras de arcilla fueron puestas en contacto con cada una de las soluciones de cobre y zinc, bajo agitación constante en un shaker por un tiempo de 1 hora.

Posteriormente la fracción arcillosa fue separada de la solución mediante filtración usando papel de filtro cuantitativo franja negra. El líquido recolectado se analizó mediante Absorción Atómica para determinar la concentración final de cobre y zinc.

### **2.4.2 Adsorción en soluciones cianuradas.**

Este procedimiento se realizó utilizando las arcillas que mostraron mejores porcentajes de adsorción de metales en las soluciones libres de cianuro.

Se prepararon soluciones de cobre y zinc de concentraciones iniciales de 20-40-60-80-100-150-200 ppm, manteniendo relaciones de concentración de  $[\text{CN}]/[\text{Cu}] = 1,6$  y  $[\text{CN}]/[\text{Zn}] = 8,1$ .

Estas relaciones fueron calculadas a partir de un promedio de las concentraciones de los efluentes de las líneas de cobrizado y latonado de la empresa Fantaxias Ltda., recopiladas en un trabajo anterior [11].

## 2.5 CÁLCULO DE METAL ADSORBIDO

La cantidad de iones metálicos adsorbidos por la bentonita tipo montmorillonita fueron calculados mediante un balance de masa que consiste en la diferencia entre la concentración inicial y la concentración de metal remanente en la solución, así [12]:

$$q_e = (C_0 - C_e) * V / m , \text{ [mg de metal adsorbido/g de arcilla]}$$

Donde:

$C_0$ : concentración inicial de la solución [ppm]

$C_e$ : concentración en el equilibrio de la solución [mg/l]

$V$ : volumen de solución [ l ]

$m$ : masa de arcilla [g]

El porcentaje de adsorción fue graficado en función de las concentraciones iniciales de las soluciones y se calculó con la siguiente ecuación:

$$\%Ads = [(C_0 - C_e)/C_0] * 100$$

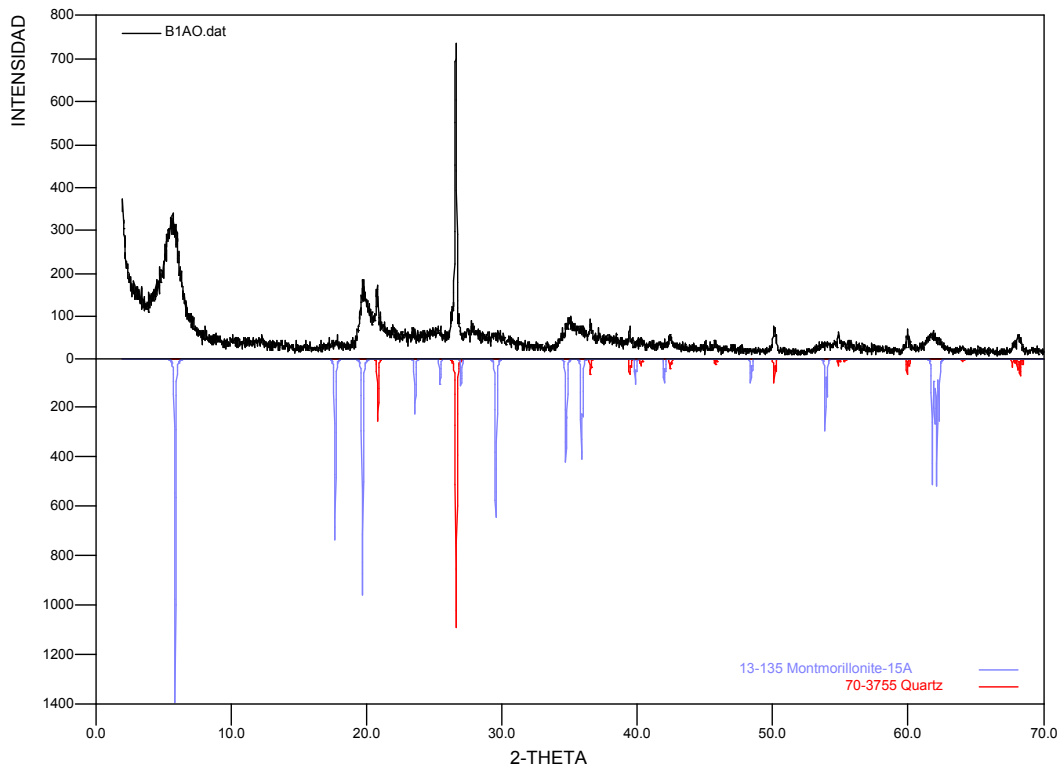
### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA NATURAL.

##### 3.1.1 Difracción de Rayos X

Las mediciones de Difracción de Rayos X se llevaron a cabo con ángulos  $2\theta$  entre  $2^\circ$  y  $70^\circ$ . En la **figura 4** se presenta el difractograma correspondiente a la arcilla natural (picos de color negro), con los respectivos patrones de la base de datos del difractor en la parte inferior.

En la muestra de bentonita analizada, se revela la presencia predominante de montmorillonita (picos de color violeta) y en menor proporción de cuarzo (picos de color rojo), como única impureza.



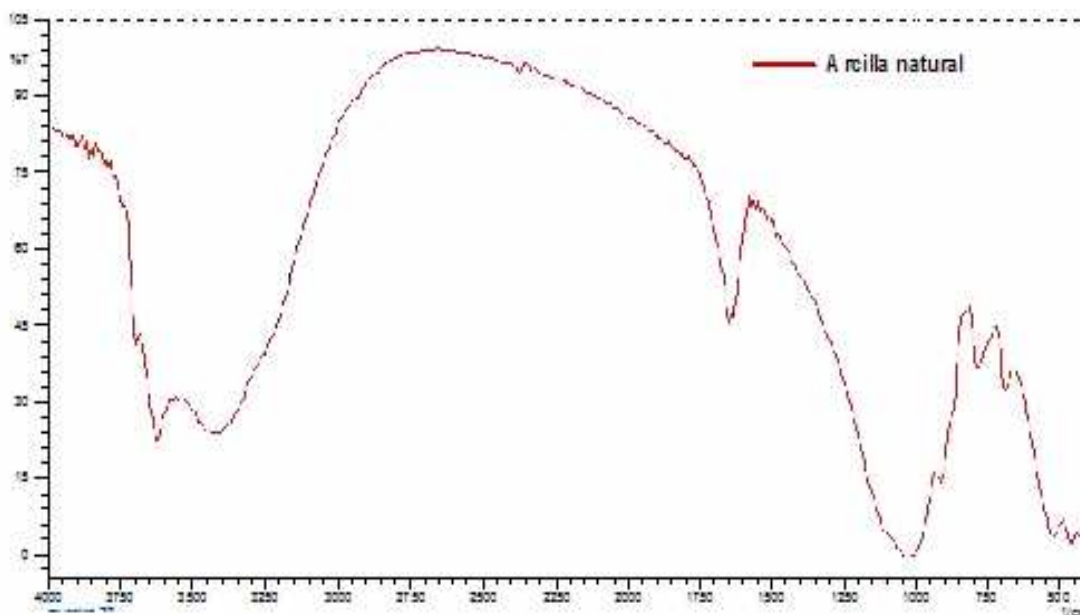
**Fig 4.** Patrón de Difracción de Rayos X para la arcilla natural

### 3.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo

En la **Figura 5** se muestra el espectro IR de la bentonita natural, en el cual se observa la presencia de los siguientes enlaces y grupos funcionales (**Tabla 2**).

**Tabla 3.** Tipos de enlaces presentes en la bentonita natural (IR)

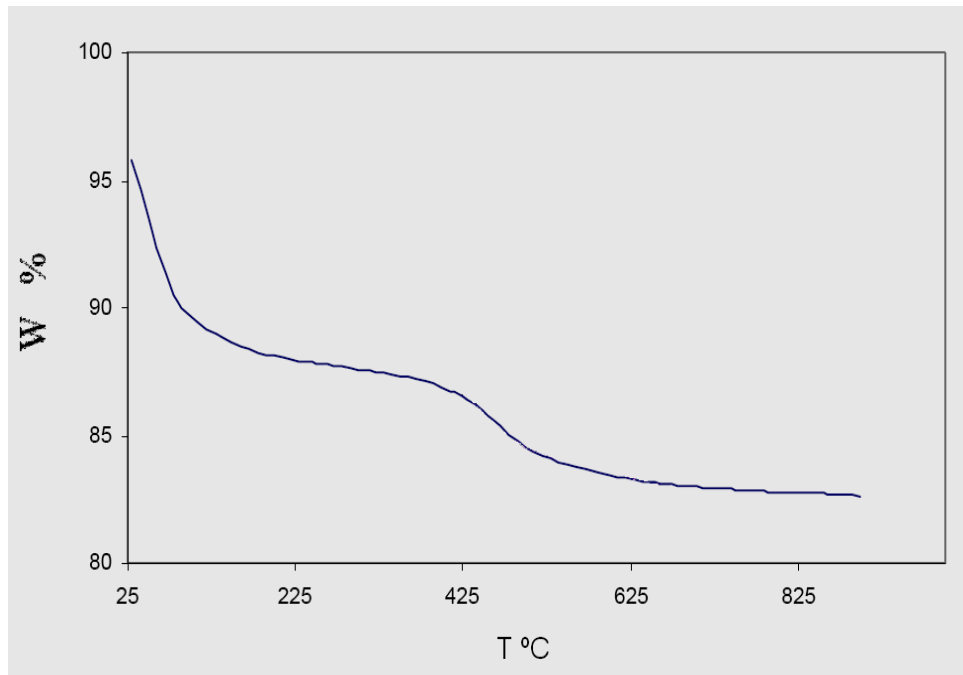
FRECUENCIA (cm <sup>-1</sup> )	GRUPOS FUNCIONALES
3623	Vibraciones –OH
3442	Vibraciones –OH, hidratación
1639	Vibraciones H-O-H
1035	Vibraciones Si-O
915	Vibraciones Al-Al-OH
834	Vibraciones Al-Mg-OH
692	Cuarzo
529	Vibraciones Si-O



**Figura 5.** Espectro IR de la bentonita natural

### 3.1.3 Análisis Termogravimétrico.

El resultado del análisis termogravimétrico de la bentonita natural se ilustra en la **Figura 6**.



**Figura 6.** Curva de análisis termogravimétrico de la arcilla natural

La termogravimetría de la bentonita natural muestra dos pérdidas de peso, una entre 25°C y 180°C y otra entre 400°C y 800°C. La primera pérdida de peso corresponde al agua adsorbida físicamente y la humedad; la segunda corresponde al agua de constitución o hidroxílica debida a la eliminación de los hidroxilos ligados a la red cristalina [9, 13]. El termograma obtenido es característico de arcillas bentoníticas.

### 3.1.4 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

La capacidad de intercambio catiónico medida para la arcilla natural fue de 66 meq/100g, valor cercano al esperado para una montmorillonita perteneciente al grupo de las esmectitas [2].

## 3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA MODIFICADA

A continuación se presentan los resultados de los ensayos de caracterización de las arcillas modificadas mediante tratamientos térmico y ácido.

### 3.2.1 Difracción de Rayos X

Se obtuvieron los difractogramas de las arcillas modificadas térmicamente a 200, 300 y 400°C, así como de las arcillas modificadas con tratamiento ácido a concentraciones de HCl de 1N y 8N, con sus respectivas neutralizaciones.

Los difractogramas se presentan en el **Anexo C**.

Mediante comparación con el difractograma de la bentonita natural, se observó que tanto el tratamiento térmico como el ácido traen como consecuencia la desaparición progresiva del pico característico de la fase montmorillonita ubicado a  $2\theta = 6,5^\circ$  (**Anexo C-1**). Esto revela la desorientación y desorganización de las láminas de la arcilla y por ende, su destrucción como tal, a medida que aumenta la concentración del ácido y/o la temperatura de tratamiento. Los picos correspondientes al otro constituyente (Cuarzo) no presentaron alteración.

Al analizar los difractogramas de las arcillas modificadas mediante tratamiento ácido, sometidas posteriormente a un proceso de neutralización, no se observa un cambio estructural significativo como producto del tratamiento adicional de neutralización.

En general, con estos resultados se puede decir que los tratamientos de modificación ácida y térmica, a las condiciones empleadas en este trabajo tienen un efecto destructivo sobre la estructura de la arcilla.

En la **Tabla 3** se muestra la variación del espaciamiento interlaminar en la arcilla, como resultado de los tratamientos de modificación, comparado con la arcilla natural. Se observa en este caso una leve disminución en el espaciado interlaminar como efecto del tratamiento ácido.

**Tabla 4.** Efecto de las modificaciones sobre el espaciamiento interlaminar de la bentonita.

<b>MODIFICACIÓN APLICADA</b>	<b>DISTANCIA Å</b>
Arcilla Natural	14,9952
T. térmico 200°C	15,0916
T. térmico 300°C	<i>destruida</i>
T. térmico 400°C	<i>destruida</i>
T. ácido HCl 1N	14,5604
T. ácido HCl 1N neutralizada	14,8803
T. ácido HCl 8N	12,8752
T. ácido HCl 8N neutralizada	14,4746

### 3.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo

Como se observa en el **Anexo C-4**, los espectros de IR de las arcillas modificadas mediante tratamiento ácido no muestran ningún cambio significativo en las bandas de los grupos funcionales característicos de la bentonita natural.

Se observó la aparición de 2 nuevos picos a 2920 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes seguramente a nuevas vibraciones de tensión hidroxílica, causadas por la pérdida de agua y de grupos hidroxilos coordinados a los cationes de la capa octaédrica de la bentonita. (**Anexo C**)

### 3.2.3 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

Los resultados del análisis de CIC para las arcillas modificadas se presentan a continuación. (Ver Tabla 5)

**Tabla 5.** Resultados de CIC de las muestras modificadas

<b>Modificación Aplicada</b>	<b>CIC (meq/100g)</b>
<i>Arcilla Natural</i>	<b>66</b>
<i>T. ácido 1N</i>	58
<i>T. ácido 8N</i>	49
<i>T. ácido 1N (neutralizada)</i>	61
<i>T. ácido 8N (neutralizada)</i>	51
<i>T. térmico 200°C</i>	<b>69</b>
<i>T. térmico 300°C</i>	63
<i>T. térmico 400°C</i>	57

Se observa en la tabla, que solamente el tratamiento térmico a 200°C arrojó un resultado mayor de CIC comparado con el de la arcilla natural. Los demás causaron una disminución en esta propiedad de la bentonita, lo cual seguramente tendrá repercusiones en sus propiedades adsorbentes.

Se observó también, que las arcillas sometidas a tratamiento de neutralización presentaron, de igual forma, capacidades de intercambio menores a la arcilla natural.

Con base en estos resultados de caracterización de las muestras de arcilla modificadas, especialmente el del análisis de CIC, se seleccionaron las muestras tratadas con HCl 1N y con temperatura de 200°C para los ensayos de modificación combinada. Se muestran los resultados de la capacidad de intercambio catiónico para las dos posibles combinaciones (**Tabla 6**).

**Tabla 6.** Resultados CIC de la modificación combinada.

<b>Modificación Aplicada</b>	<b>CIC (meq/100g)</b>
<i>T. ácido HCl 1N</i>	58
<i>T. térmico 200°C</i>	69
<i>HCl 1N – 200°C</i>	60
<i>200°C – HCl 1N</i>	65

En estos resultados se evidencia más claramente el deterioro que causa el ácido en las propiedades de la arcilla. Además, al comparar el resultado de la arcilla modificada primero con HCl 1N y luego calentada a 200°C con el de la arcilla tratada únicamente con el ácido, se observa que el calentamiento final favorece muy marginalmente el resultado del análisis.

### **3.3 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN**

A continuación se presentan los resultados de adsorción de  $\text{Cu}^{++}$  y  $\text{Zn}^{++}$  en solución para las arcillas modificadas por los tratamientos térmico y ácido, comparados con la arcilla natural, con el fin de evaluar el efecto de cada tratamiento.

Es importante mencionar que el pH de la arcilla natural en solución fue de 7,0 – 7,3 , mientras que el de las arcillas tratadas térmicamente fue de 7,2 – 7,5 y el de aquellas sometidas a tratamiento ácido fue de 4,0 – 4,3.

Las gráficas que muestran la cantidad de iones metálicos adsorbidos por la bentonita en función de la concentración de metal en el equilibrio se presentan en el **ANEXO D**.

### 3.3.1 Adsorción en soluciones libres de cianuro

El mejor porcentaje de adsorción de la arcilla sin modificar se obtuvo en solución libre de cianuro, a una concentración de metal en solución de 40 ppm y fue de 98,3% en el caso del zinc, y de 95,6% para el cobre.

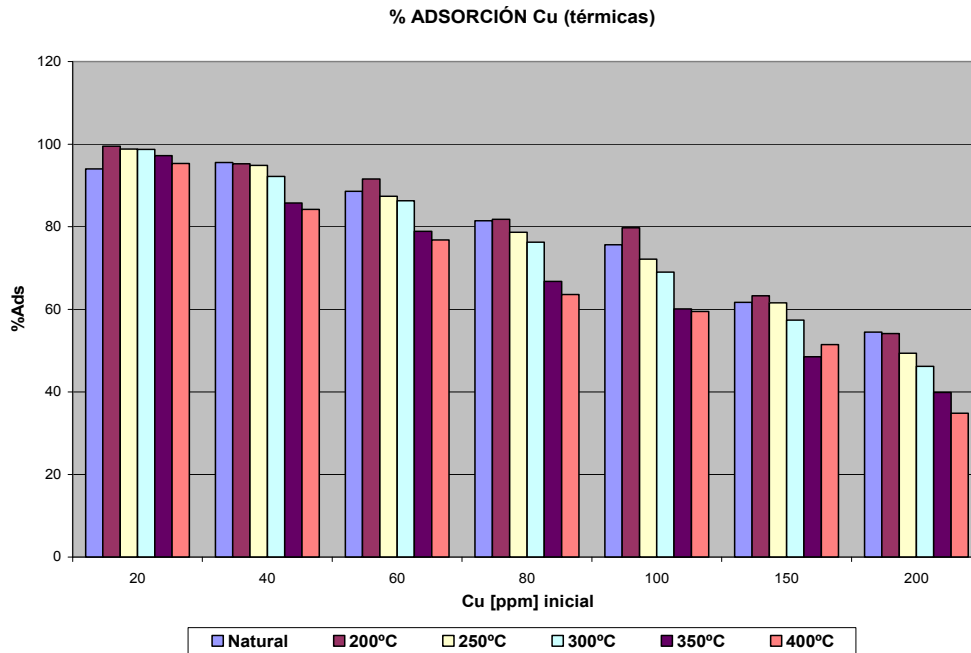
En la **figura 7 (a y b)** se aprecia la comparación entre el porcentaje de adsorción de la arcilla natural y el de las arcillas modificadas térmicamente. Como observación general, se aprecia que el porcentaje de adsorción de metal (Cu y Zn) disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de éste en la solución, para el rango ensayado de 20 a 200 ppm. Por otra parte, tanto para el caso del cobre como para el zinc, se obtuvo como resultado un pequeño incremento en el porcentaje de adsorción de la arcilla (Cu: 5,4% y Zn: 3,8%) al emplear las temperaturas de modificación más bajas, de 200 y 250°C.

Este ligero aumento en el porcentaje de adsorción de la arcilla se hace más pronunciado a la concentración de metales en solución de 20ppm y, como se dijo antes, disminuye a medida que las soluciones son más concentradas.

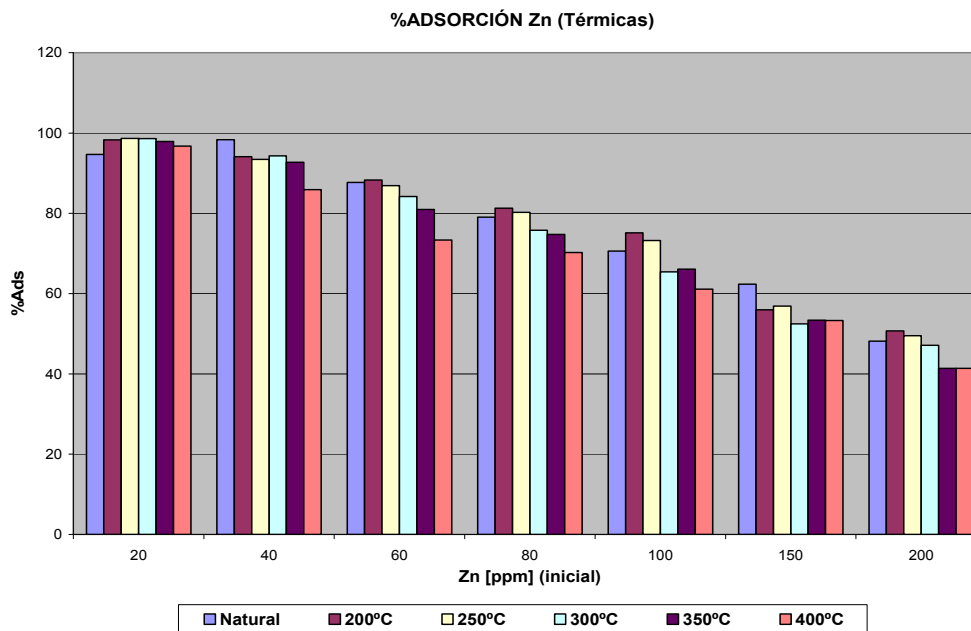
Este resultado se puede interpretar teniendo en cuenta que las arcillas presentan sitios disponibles para la adsorción, los cuales se llenan progresivamente. Es de suponer que a medida que aumente la concentración del metal en solución, estos sitios disponibles se verán disminuidos, como se evidencia en las gráficas de  $q_e$  vs.  $C_e$  del **Anexo D-1**.

Es de notar que, un tratamiento térmico a bajas temperaturas (200°C) puede favorecer la capacidad de adsorción y el porcentaje de metal adsorbido. Los tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 300°C son, según los resultados obtenidos, desfavorables para la adsorción del metal en este tipo de arcillas.

**Figura 7.** Porcentaje de adsorción de las arcillas modificadas con tratamiento térmico. a) Cu, b) Zn.



**7.a)**

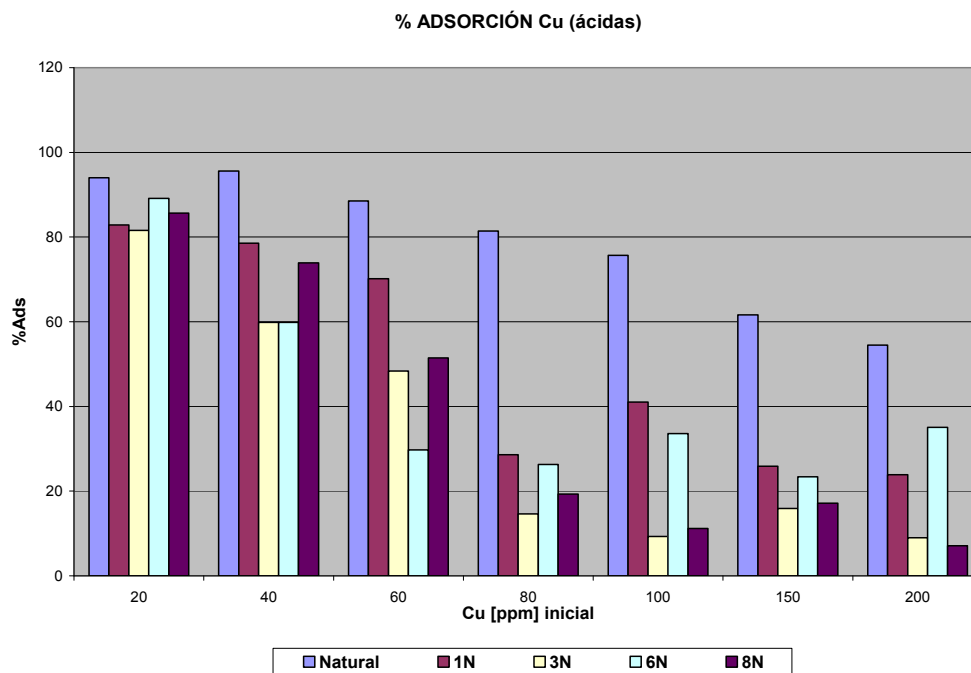


**7.b)**

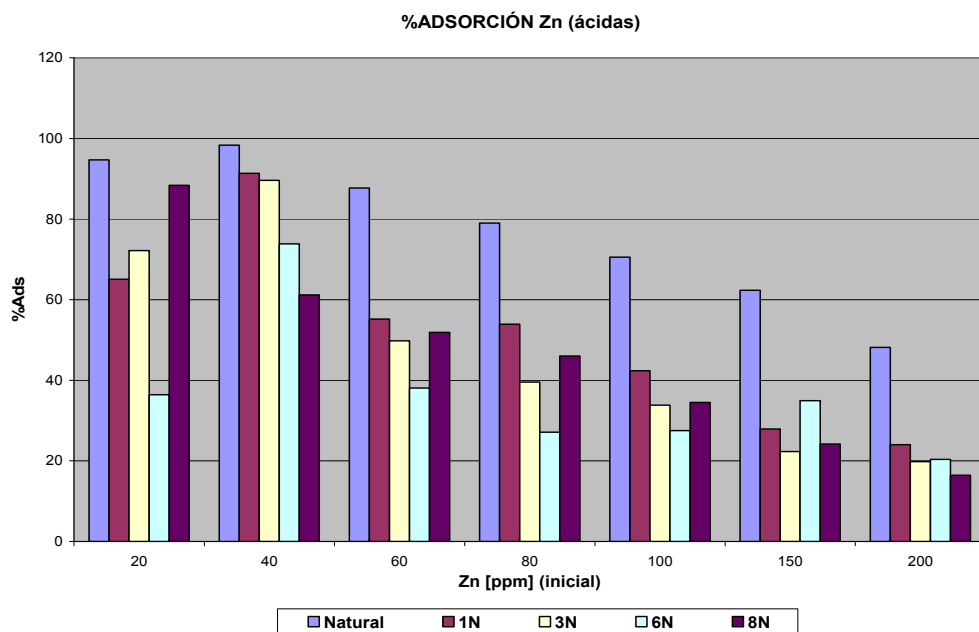
Como se observa en la **Figura 8**, así como en las curvas qe vs Ce del **Anexo D-2**, el tratamiento de modificación ácida con HCl trae como consecuencia la caída drástica del porcentaje de adsorción con respecto a la arcilla natural. Esto corrobora los resultados de las pruebas de caracterización que revelaban el daño causado por el ácido a la estructura laminar de la arcilla.

De la misma manera, las arcillas que se sometieron al proceso de neutralización luego del tratamiento ácido no alcanzan un porcentaje de adsorción mayor que el de la arcilla natural, aunque si superan el resultado obtenido por las que no se sometieron a este proceso adicional. El pH de las arcillas neutralizadas en solución fue de 6,0 – 6,5. Los resultados de las pruebas de adsorción de las arcillas neutralizadas se muestran en la **Figura 9**.

**Figura 8.** Porcentaje de adsorción de las arcillas modificadas con tratamiento ácido. **a) Cu, b) Zn.**

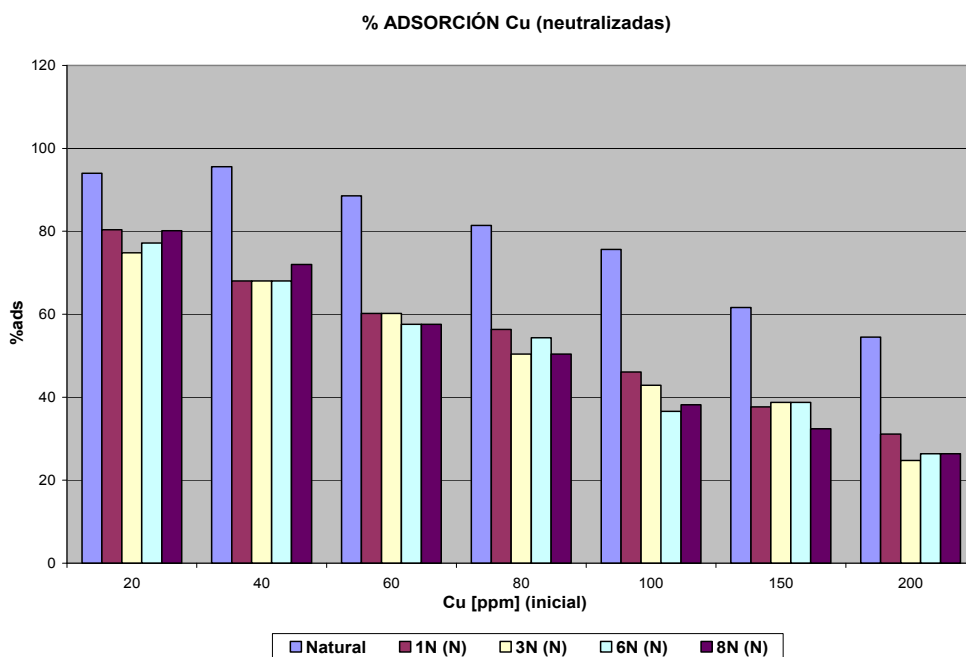


**8.a)**

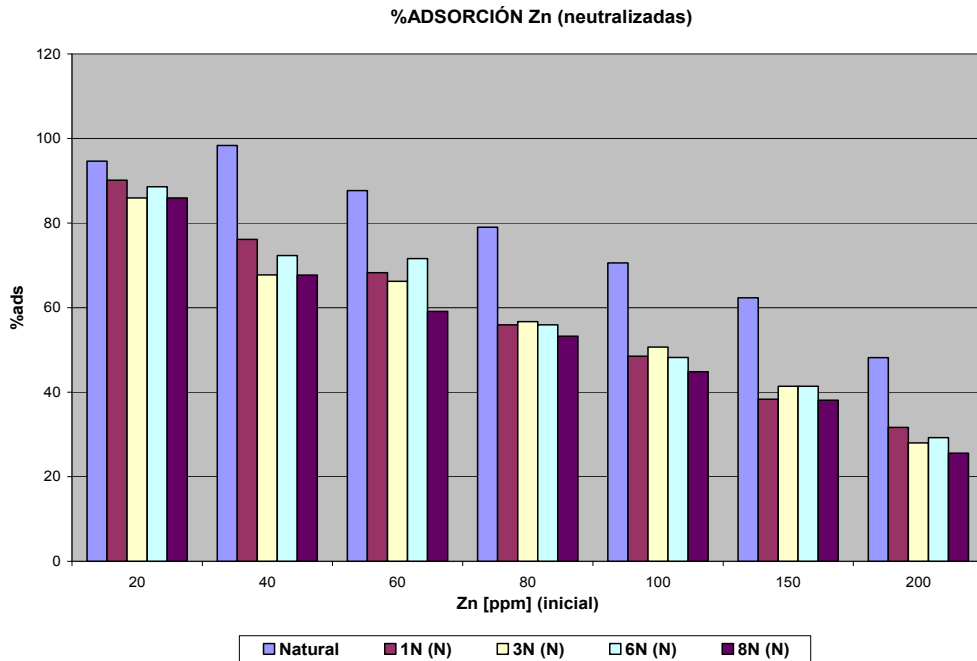


8.b)

Figura 9. Porcentaje de adsorción de las arcillas neutralizadas. a) Cu, b) Zn.



9.a)

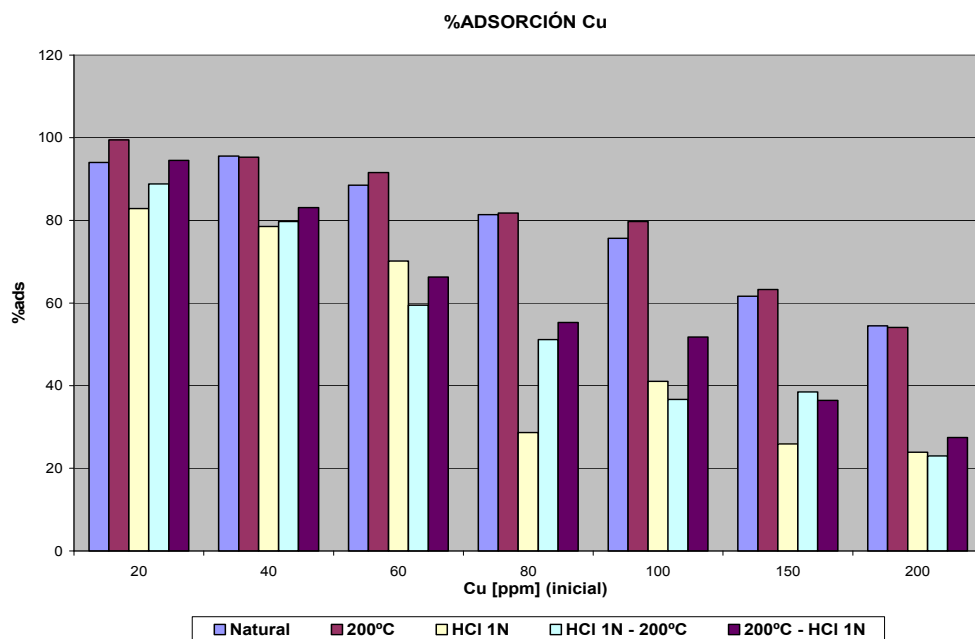


**9.b)**

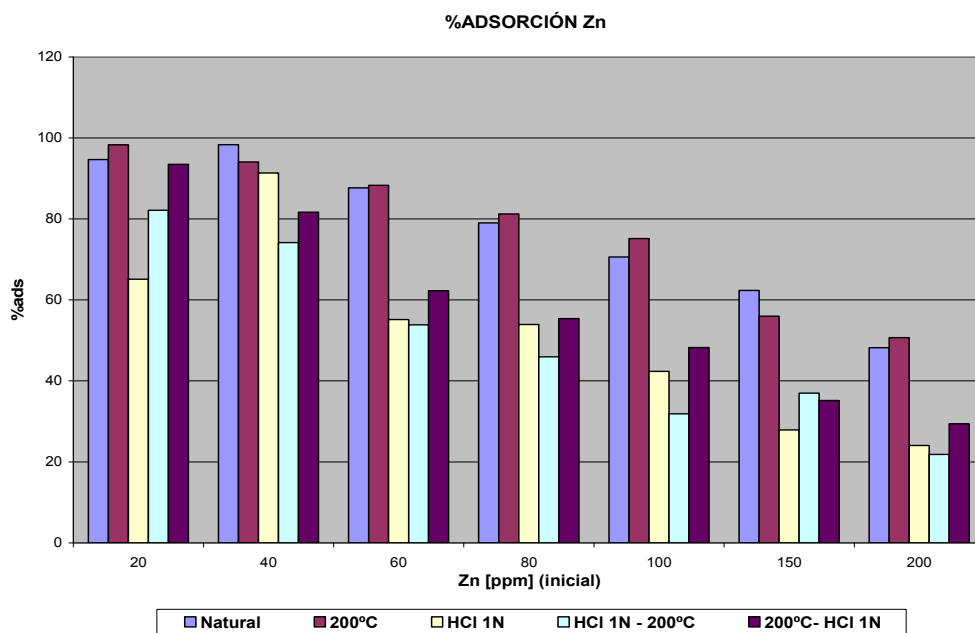
Los resultados de las pruebas de adsorción de  $\text{Cu}^{++}$  y  $\text{Zn}^{++}$  para las arcillas sometidas a los tratamientos de modificación combinada corroboran los datos obtenidos en el análisis de CIC, es decir, se puede observar el aumento del porcentaje de adsorción de metales en solución por parte de la arcilla cuando ésta es sometida al calentamiento a  $200^{\circ}\text{C}$ . Por otra parte, la aplicación del tratamiento ácido con HCl disminuye la capacidad de adsorción de la bentonita, tanto natural como modificada térmicamente. Con base en esto se confirma que la mejor opción de modificación entre las ensayadas en este trabajo, sigue siendo el calentamiento a  $200^{\circ}\text{C}$  aplicado de forma independiente, es decir, sin tratamiento ácido.

Los resultados se aprecian en la **Figura 10**. En todos los casos y para todos los metales, el porcentaje de adsorción disminuyó cuando se aplicó el tratamiento con HCl.

**Figura 10.** Porcentaje de adsorción de las arcillas sometidas a tratamientos de modificación combinados. **a) Cu, b) Zn.**



**10.a)**



**10.b)**

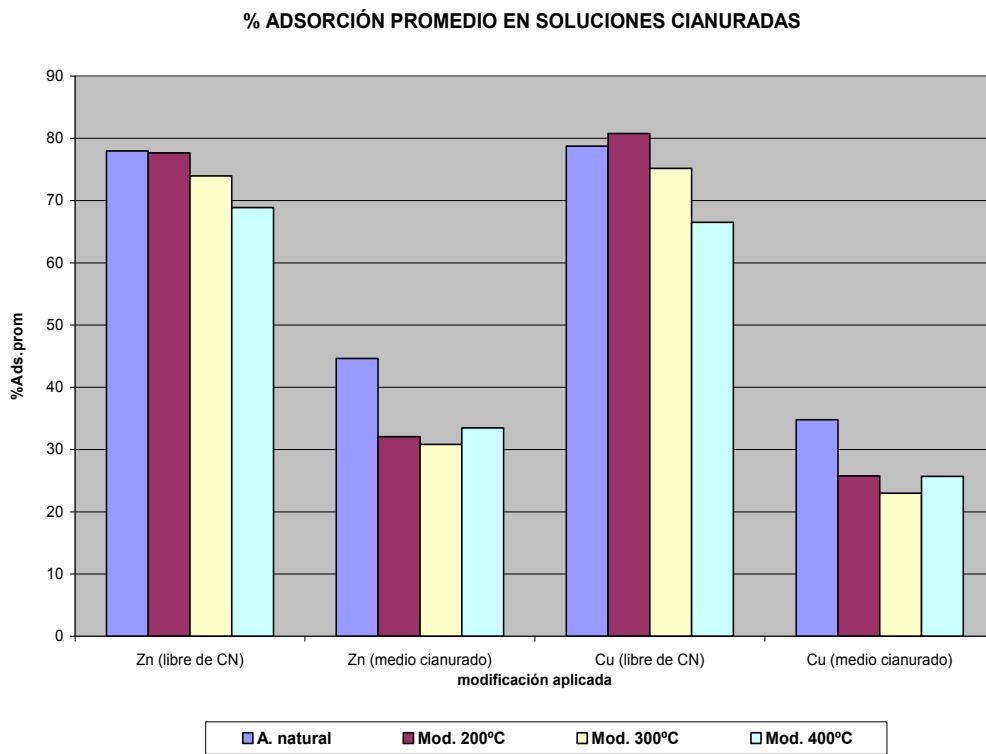
### 3.3.2 Adsorción en soluciones cianuradas

Teniendo en cuenta los bajos niveles de adsorción alcanzados por las arcillas modificadas con tratamiento ácido, se seleccionaron únicamente las arcillas modificadas con calentamiento para los ensayos de adsorción en medio cianurado. Además, se garantizaba que el pH de la solución fuera básico, ya que el cianuro en medio ácido reacciona para formar ácido cianhídrico, el cual es un compuesto de alta toxicidad. El pH de las soluciones cianuradas que se ensayaron fue de 9,0 – 9,4.

En estas pruebas con soluciones cianuradas, se obtuvo como resultado general la caída drástica del porcentaje de adsorción de los metales por parte, tanto de la arcilla natural como de la arcilla tratada térmicamente. Para el caso del cobre, la adsorción disminuyó en un promedio de 48%, al mismo tiempo que para el zinc la reducción tuvo un valor promedio de 45%.

El promedio de los resultados de adsorción obtenidos con las dos concentraciones iniciales mas bajas de solución (20, 40 ppm) para cada temperatura de modificación se graficó y se presenta en la **figura 11**. Los resultados mostraron que el cianuro sí representa una fuerte interferencia en el proceso de adsorción debido probablemente a su alta tendencia a la formación de complejos y, en lo posible, sería mejor eliminarlo de los efluentes en una etapa previa al contacto con la arcilla cuando esta es aplicada como medio filtrante en efluentes contaminados con estos metales.

**Figura 11.** Efecto de la presencia de cianuro en el porcentaje de adsorción



#### 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A través del trabajo realizado fue posible establecer que el tratamiento de modificación ácida con HCl a varias concentraciones, aplicado a una arcilla bentonítica colombiana procedente del Valle del Cauca, ocasionó daños en la estructura laminar de la arcilla. Este efecto, no resulta favorable para el proceso de adsorción por parte de la misma como se desprende de los resultados de adsorción.

Se observó que el proceso adicional de neutralización de la arcilla condujo a resultados de adsorción bajos, similares a los de la arcilla sometida solamente a tratamiento ácido.

Se observó que el tratamiento térmico tiene un efecto menos negativo en cuanto a la adsorción, pero sólo resulta favorable a temperaturas bajas (200 y 250 °C) y en concentraciones también bajas de metal en solución (20 – 40 ppm), tanto para Cu como para Zn.

Se pudo apreciar que la combinación de los tratamientos de modificación no trae un resultado positivo, los resultados sugieren que la mejor opción es el tratamiento térmico a 200°C aplicado de forma independiente.

En los resultados del análisis de Rayos X, se observó que tanto el tratamiento térmico como el ácido traen como consecuencia la desaparición progresiva del pico característico de la fase montmorillonita, lo que revela la desorientación y desorganización de las láminas de la arcilla y por ende, su destrucción como tal, a medida que aumenta la concentración del ácido y/o la temperatura de tratamiento. El tratamiento ácido con neutralización no mostró resultados diferentes como producto de la neutralización adicional.

En general, con estos resultados se puede decir que los tratamientos de modificación ácida y térmica, a las condiciones empleadas en este trabajo tienen un efecto destructivo sobre la estructura de la arcilla.

En los resultados obtenidos a partir del análisis de Capacidad de Intercambio Catiónico, se observó que el tratamiento térmico a 200°C incrementó levemente esta propiedad de la arcilla, en comparación a la arcilla natural. Se observó también, que tanto las arcillas modificadas con el tratamiento ácido como las arcillas sometidas a neutralización, sufrieron una disminución en su Capacidad de Intercambio Catiónico, lo cual seguramente repercutió en sus propiedades adsorbentes.

En cuanto a las pruebas de adsorción en presencia de cianuro, se obtuvo como resultado un menor porcentaje de adsorción de los metales, tanto por parte de la arcilla natural como de la arcilla tratada térmicamente. Esto indica que el cianuro sí representa una fuerte interferencia en el proceso de adsorción y, en lo posible, es conveniente eliminarlo de los efluentes en una etapa previa al contacto con la arcilla, cuando ésta se emplea como medio adsorbente de metales como Cu y Zn.

El tratamiento ácido resulta ser una técnica poco recomendable a gran escala en lo que concierne al gasto elevado de agua en los lavados de la arcilla, la destrucción de la estructura de la arcilla, y las posibles consecuencias negativas en el medio ambiente cuando no se ejercen los controles apropiados.

Se podría continuar estudiando el tratamiento de modificación ácida usando otros reactivos como, por ejemplo, ácidos orgánicos, los cuales podrían causar un efecto menos drástico sobre la estructura del mineral.

Al comparar las gráficas de  $q_e$  vs  $C_e$  (cantidad de iones metálicos adsorbidos por la arcilla) se pudo observar que el nivel de adsorción del cobre fue un poco mayor que el del zinc, es decir, que el cobre tiene una mayor afinidad a ser adsorbido por los sitios activos de la arcilla.

Finalmente, se puede concluir que los tratamientos modificantes estudiados, a las condiciones aplicadas en el presente trabajo, no representan una alternativa de utilización viable a nivel industrial, ya que no se obtuvo un beneficio suficientemente significativo en la capacidad de adsorción de  $\text{Cu}^{++}$  y  $\text{Zinc}^{++}$  por parte de las muestras de arcilla modificadas en comparación con la respuesta de la arcilla natural.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Su-Hsia Lin, Ruey-Shin Juang. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials* 2002.
- [2] Marques, Mónica et. al. Removal of heavy metals from wastewaters by aluminosilicate. Universidad de Rio de Janeiro, 2002.
- [3] 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.
- [4] E. García, M. Suárez. Las arcillas: Propiedades y usos, (2004). [on line] <http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/Arcillas.htm>
- [5] Beena Tyagi, Chintan D. Chudasama, Raksh V. Jasra. Determination of Structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 273-278.
- [6] E. G. Tuesta, M. Vivas, R. Sun, A. Guetarra. Modificación química de Arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2005, 71, N°1, (26-36)
- [7] Apuntes química orgánica: Complejos de ligandos y metales. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Biblioteca digital de la Universidad de Chile. Sistemas de servicios de información y bibliotecas, sisib. [http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias\\_quimicas\\_y\\_farmacenticas/ap\\_quim-inorg1/28c.htm](http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias_quimicas_y_farmacenticas/ap_quim-inorg1/28c.htm)

- [8] Tello, J. E. El cianuro como contaminante. Departamento en recursos Naturales y Tecnología. Santa Cruz, Argentina.  
<http://www.mcolivia.com.ar/users/unpa-uaco/informes/boletin3.htm>
- [9] Barrera Castro, Marcy Yadira; Mejía Rojas, Adriana Ivonne. Preparación de nanocompuestos de polímero silicato usando bentonitas colombianas modificadas. Bucaramanga, 2006. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Ingeniería Química.
- [10] M. D. Alba, R. ALvero, A. I. Becerro et. al. Study of the reversibility on the local La<sup>3+</sup> environment after thermal and drying treatments in lanthanum-exchanged smectites. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 133 (1997) 34-38
- [11] Gamboa Gualdrón, Maritza; Quiroga Espitia, Lenny Maritza. Desarrollo de Una técnica de precipitación para reducir el contenido de cobre, níquel y Zinc presentes en las aguas industriales de la empresa de electro-Recubrimientos Fantaxias Ltda de Bucaramanga. Bucaramanga, 2006. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Ingeniería Química.
- [12] C.Cooper, J.Q. Jiang, S.Ouki. Preliminary evaluation of polimeric Faith and Al-modified clays ace adsorbents for heavy metal removal in water treatment. J. Chem. Technol. Biotechnol. 77 (2002) 546-551
- [13] Bala, P., Samantaray, B and Srivastana15., S.K. Dehydration trasformation In Ca-montmorillonite. Bull Mater. Sci., Vol 23, N°1, February 2000. 61-67.

## ANEXOS

### ANEXO A. Concentraciones máximas permisibles para verter a un cuerpo de agua y/o red de alcantarillado público.

Parámetro	Expresada como	Norma (mg/L)
Arsénico	As (mg/L)	0.5
Bario	Ba (mg/L)	5.0
Cadmio	Cd (mg/L)	0.01
Cianuro	CN (mg/L)	1.0
Cinc	Zn (mg/L)	5.0
Cobre	Cu (mg/L)	3.0
Cromo hexavalente	Cr <sup>+6</sup> (mg/L)	0.5
Mercurio	Hg (mg/L)	0.02
Níquel	Ni (mg/L)	2.0
Plata	Ag (mg/L)	0.5
Plomo	Pb (mg/L)	0.5
Selenio	Se (mg/L)	0.5

Art. 74, decreto 1594 del 26 de Junio de 1984, sobre las concentraciones para el control de la carga de las sustancias de interés sanitario.

## **ANEXO B. Procedimientos utilizados en la caracterización de la arcilla.**

**1. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC):** Se llevó a cabo por método gravimétrico, tomando para cada muestra 5g de arcilla, dispersándola en acetato de amonio y dejando en reposo durante 12 horas con el fin de suministrar cationes en solución que desplacen a los iones intercambiables que posee la arcilla, hasta alcanzar equilibrio entre estos. Una vez filtrado, el precipitado obtenido se lavó repetidas veces con alcohol etílico para eliminar el exceso de sal amoniaca y luego con cloruro de sodio sin dejar secar. Finalmente se tituló con NaOH.

La determinación del intercambio catiónico se llevó a cabo por la siguiente ecuación:

$$CIC(meq/100g) = [(V \cdot N)_{soda} * 100] / w$$

*w*: peso de la muestra

*V*: volumen de soda

*N*: normalidad de la soda.

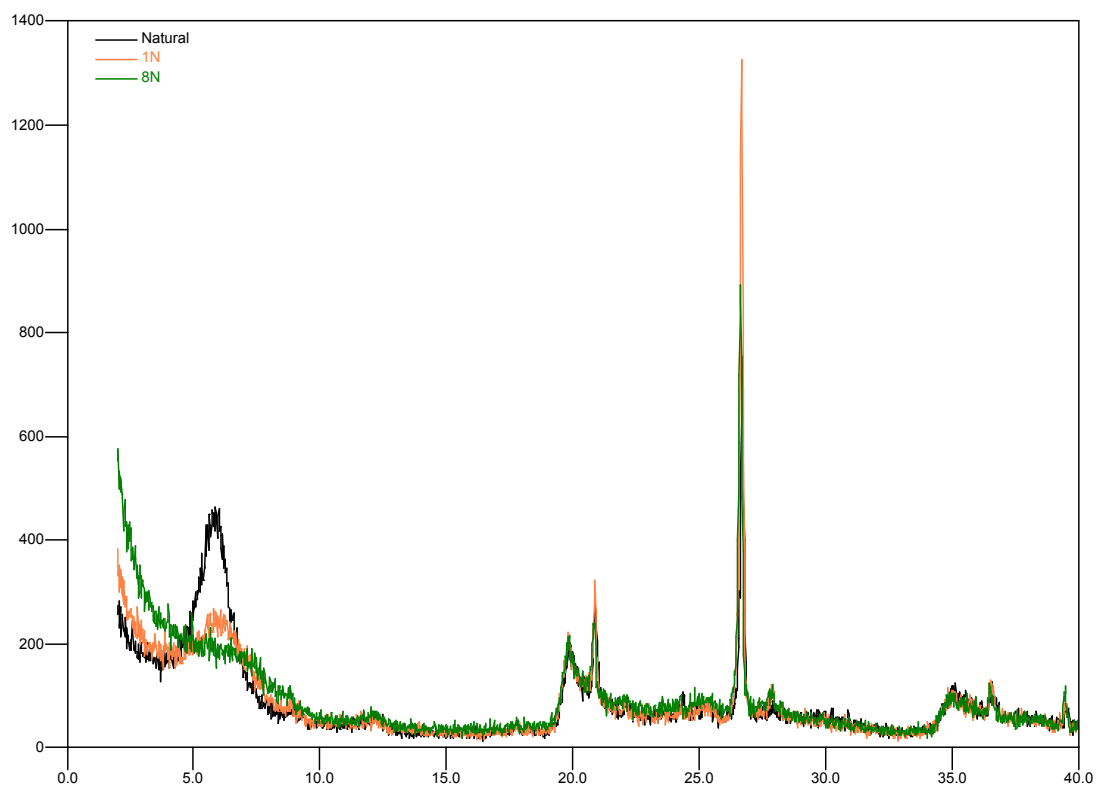
**2. Análisis por difracción de rayos X:** Para este proceso se maceró la muestra en un mortero de ágata y se montó en un portamuestra mediante la técnica de llenado lateral. Se utilizó un difractómetro marca Rigaku modelo D-MAX-III/B, con monocromador de Grafito y radiación  $CuK\alpha$  a 30kV y 15 mA. El rango de medición fue de  $10-70^\circ 2\theta$  con un intervalo de medición de  $0.02^\circ 2\theta$ .

**3. Espectroscopia de infrarrojo (IR):** Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo FTIR 8400S SHIMADSU con un rango de 500 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Se prepararon pastillas con una relación de arcilla:KBr de 1:4.

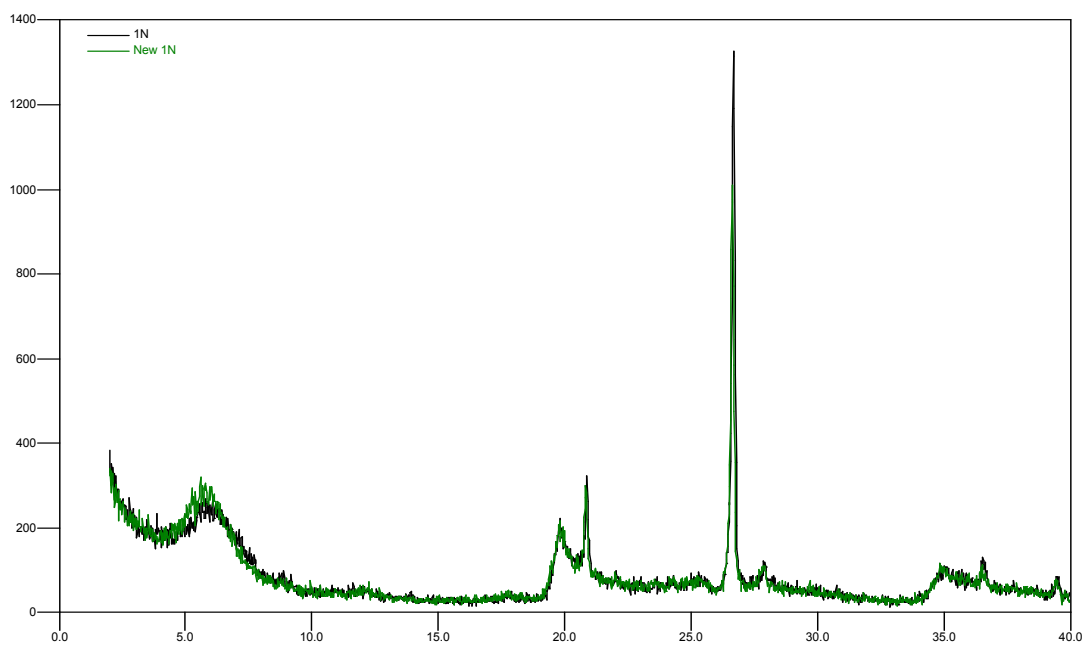
**4. Análisis termogravimétrico (TGA):** Se pesaron 15mg de muestra y se realizó el análisis termogravimétrico en un rango de temperatura de 30–900°C, con una velocidad de calentamiento de 7°C/min bajo flujo de nitrógeno. El equipo utilizado fue un TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer.

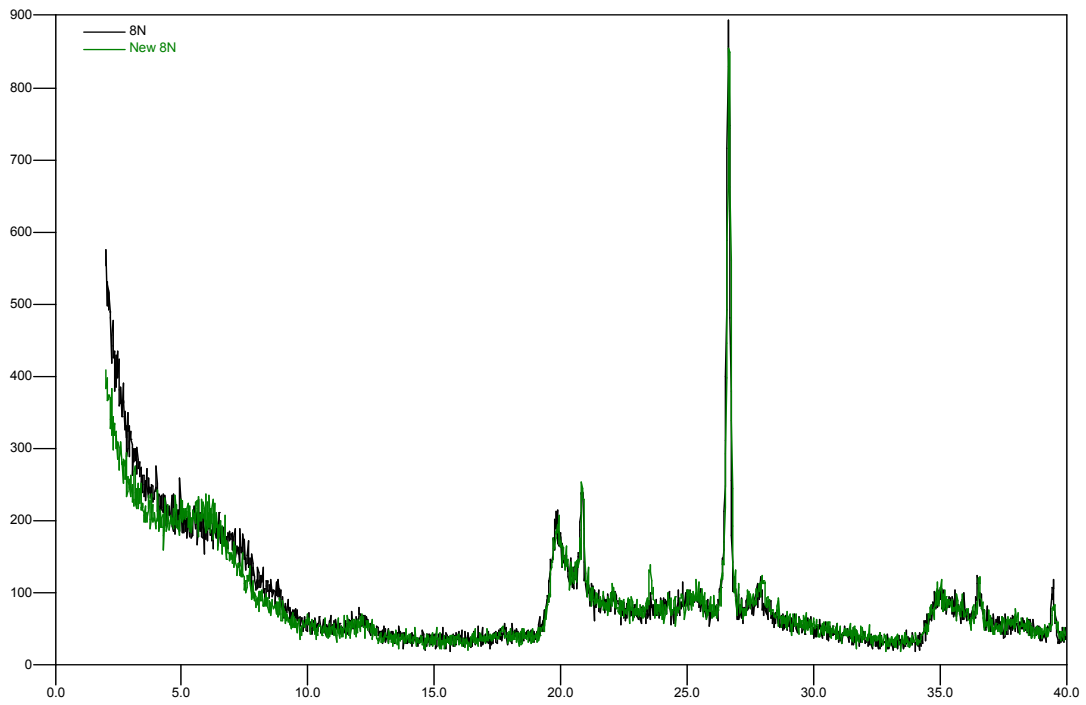
## ANEXO C. Resultados DRX y espectroscopia IR de las muestras de arcilla modificadas.

### 1. DRX modificación ácida.

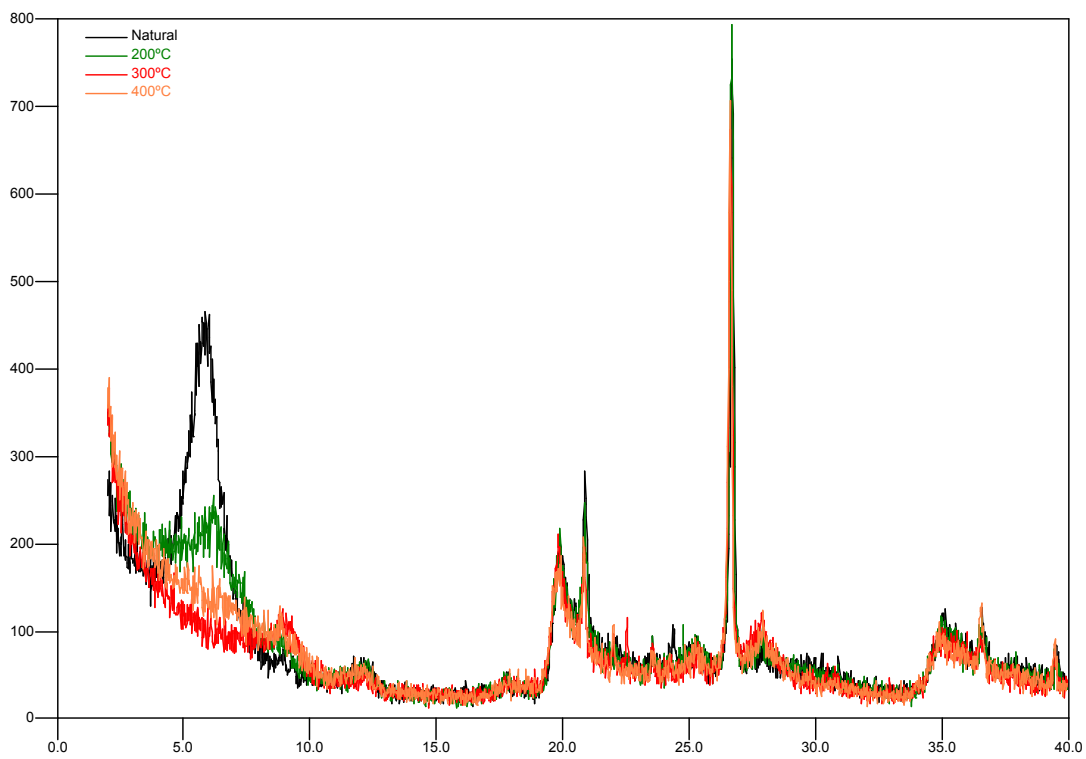


## 2. DRX arcillas neutralizadas



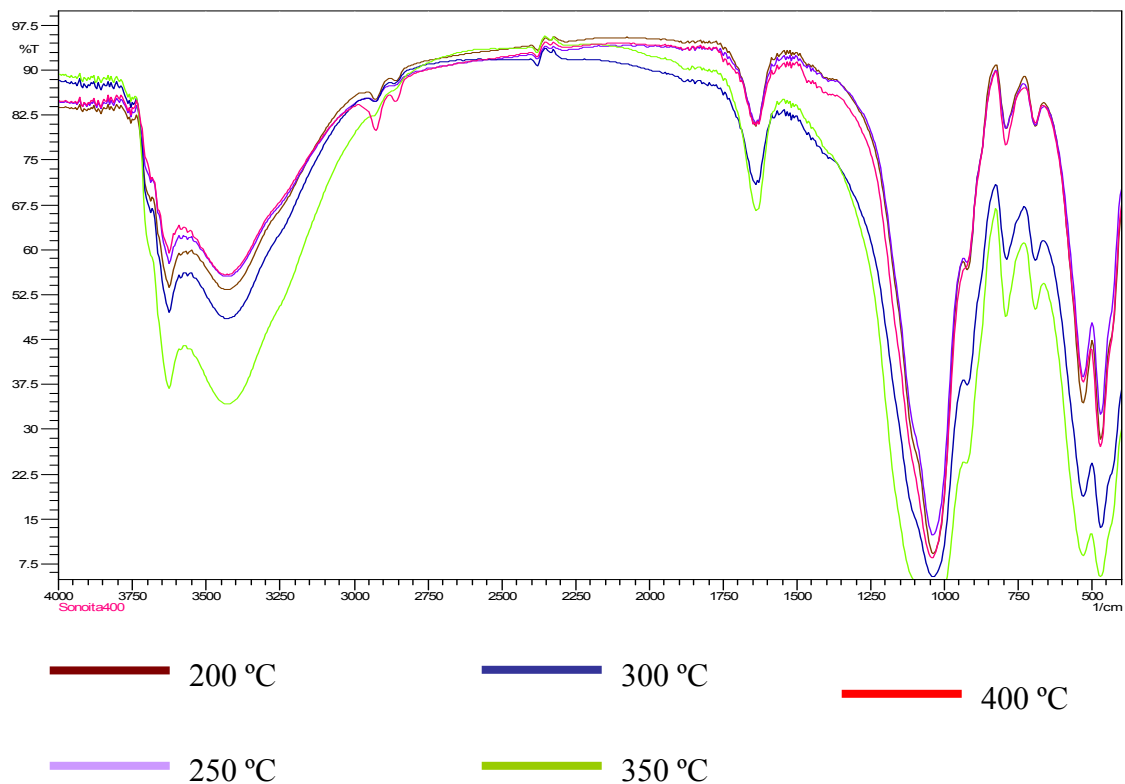


### 3. DRX modificación térmica

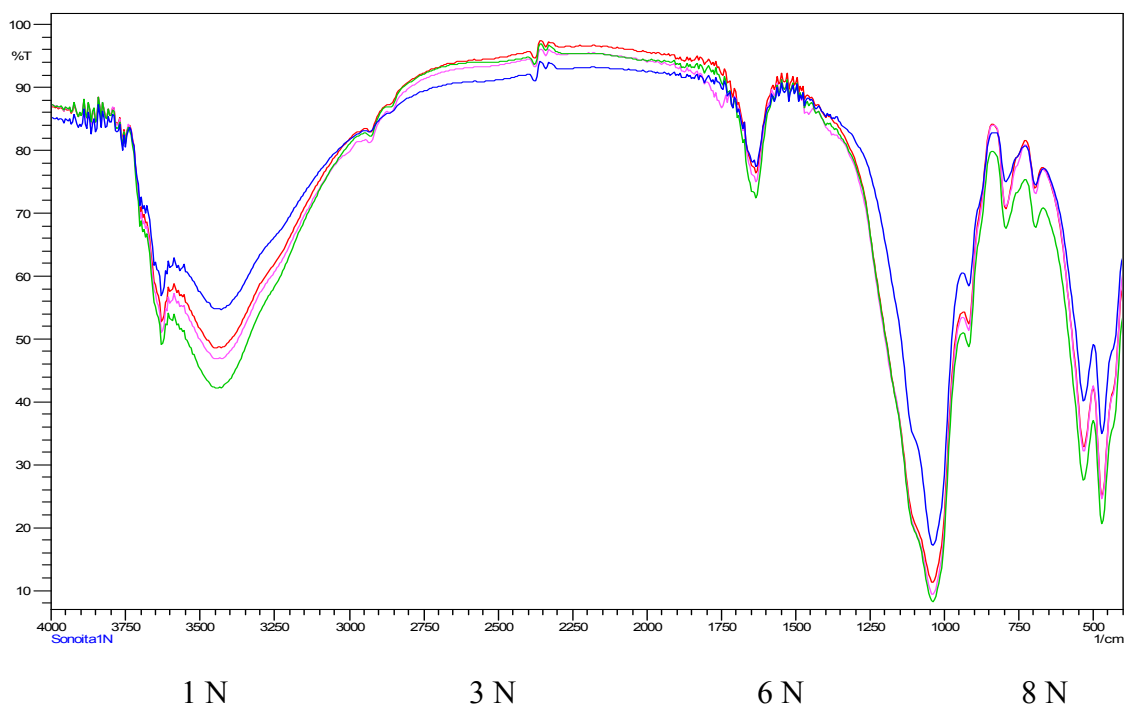


#### 4. Espectros IR arcillas modificadas

#### 4.a. Arcillas modificadas mediante tratamiento térmico

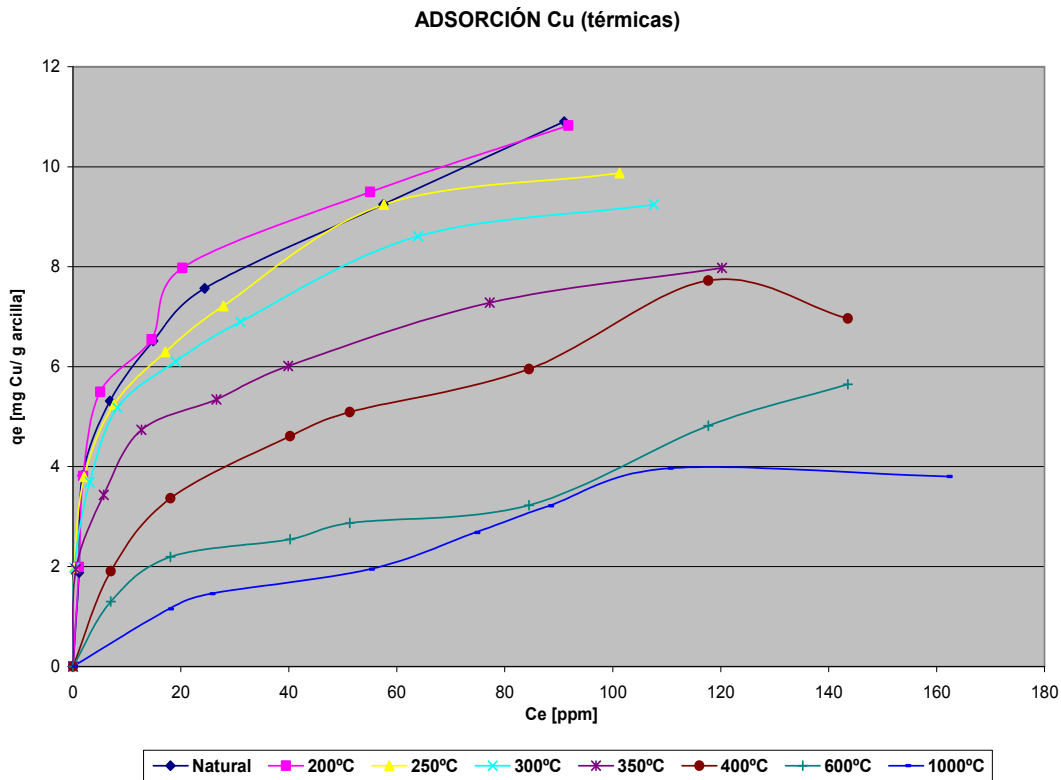


#### 4.b. Arcillas modificadas mediante tratamiento ácido

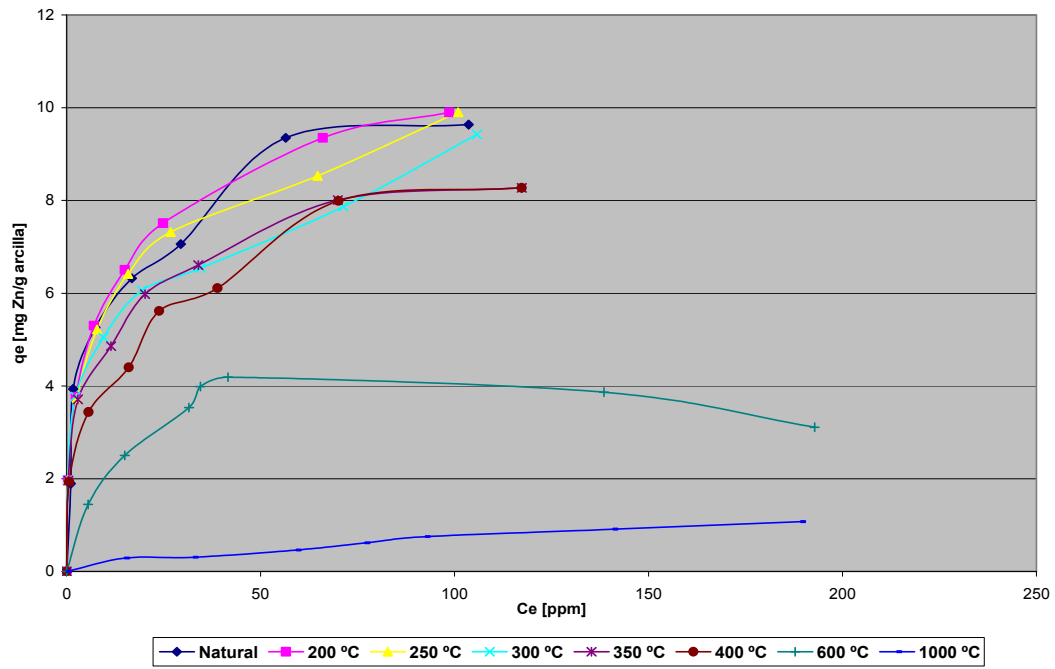


ANEXO D. Gráficas de la cantidad de iones metálicos adsorbidos por la arcilla, tanto natural como modificada, en función de la concentración de metal en el equilibrio.

1. Arcillas con tratamiento térmico, soluciones libres de cianuro. (pH: 7,2 – 7,5)

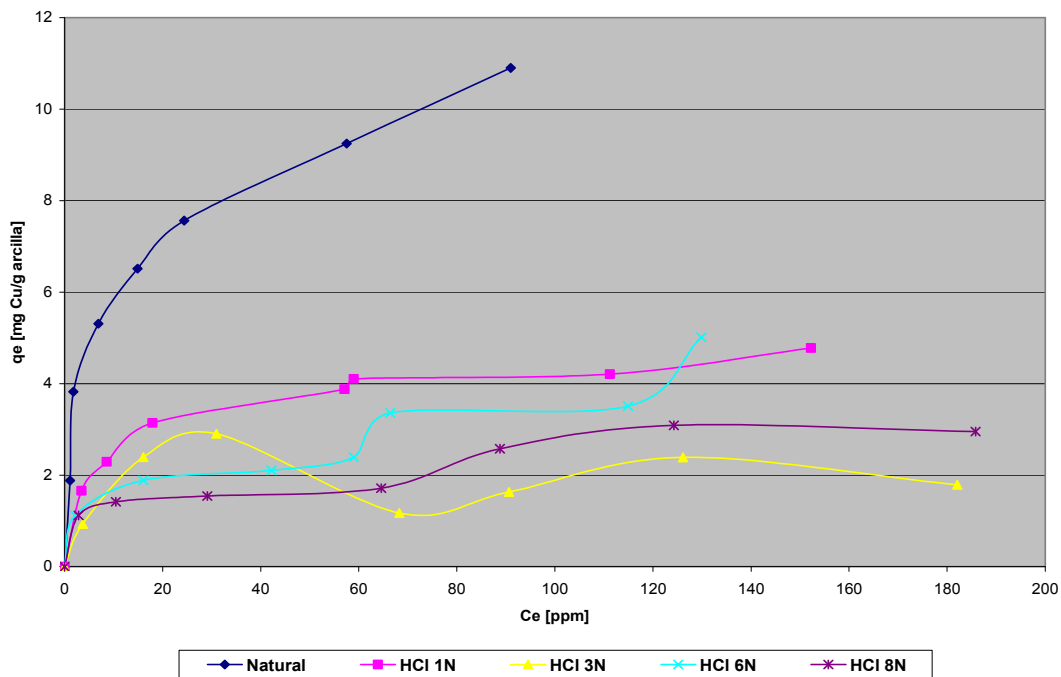


### ADSORCIÓN Zn (térmicas)

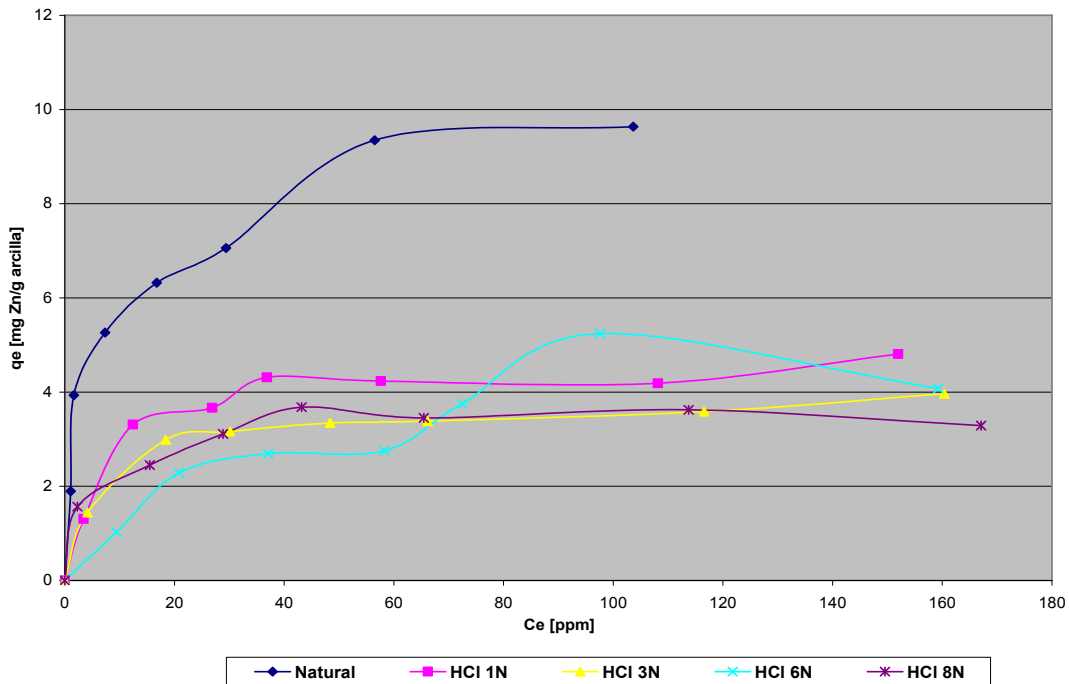


### 2. Arcillas con tratamiento ácido, soluciones libres de cianuro. (pH: 4,0 – 4,3)

### ADSORCIÓN Cu (ácidas)

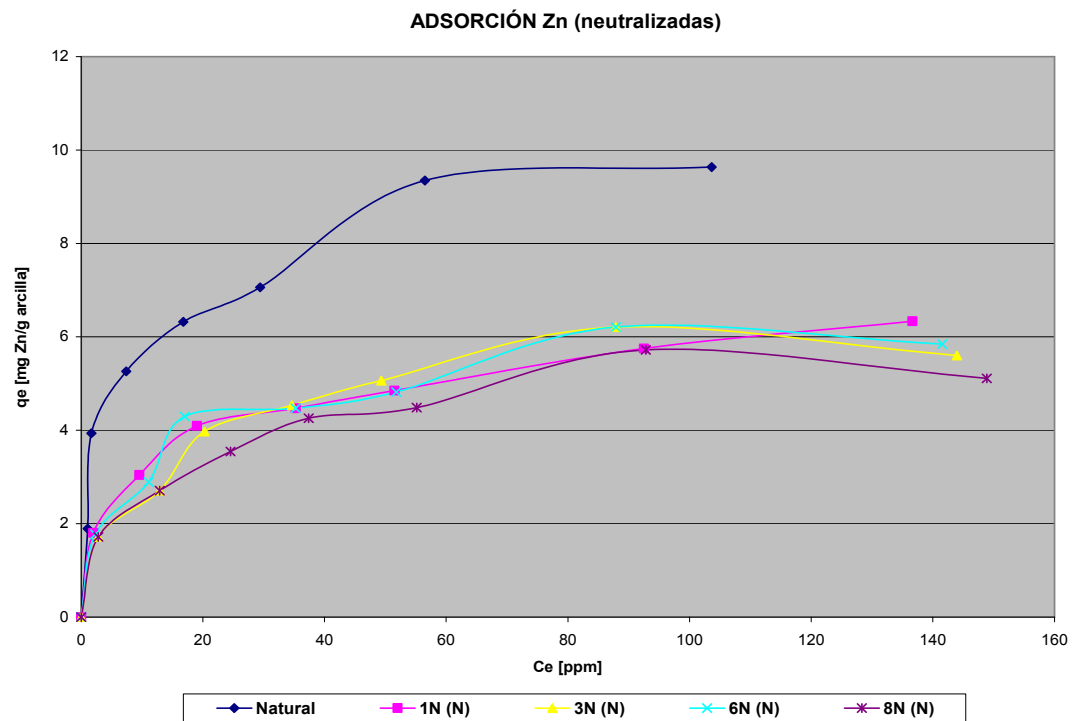
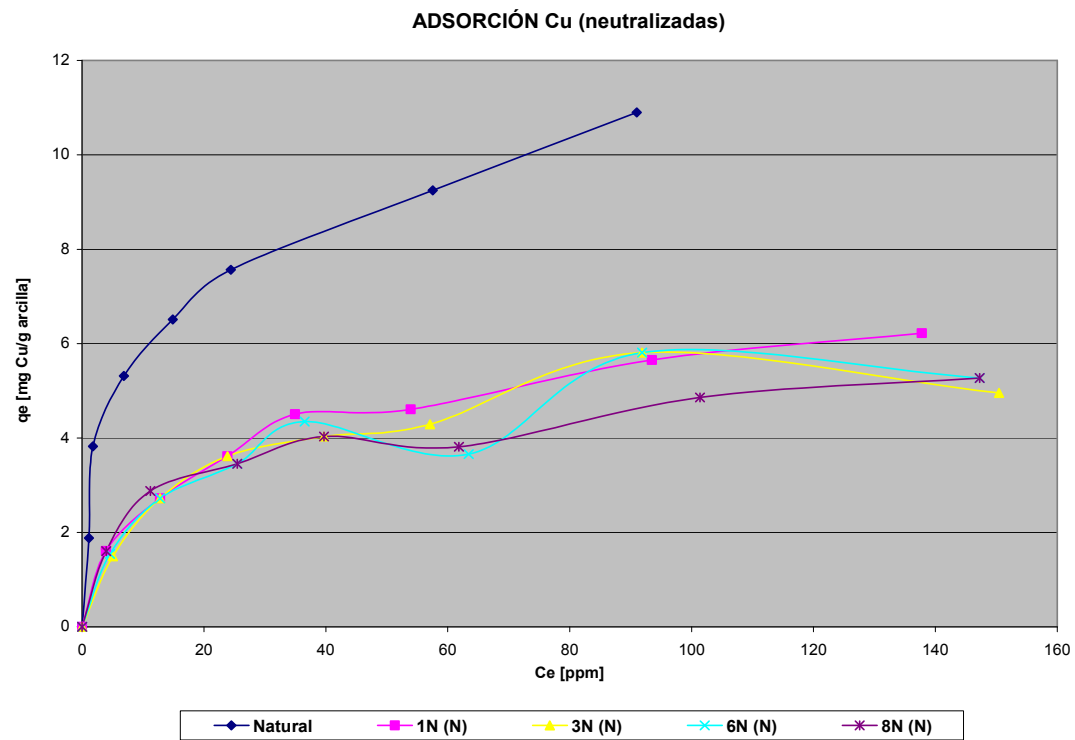


### ADSORCIÓN Zn (ácidas)

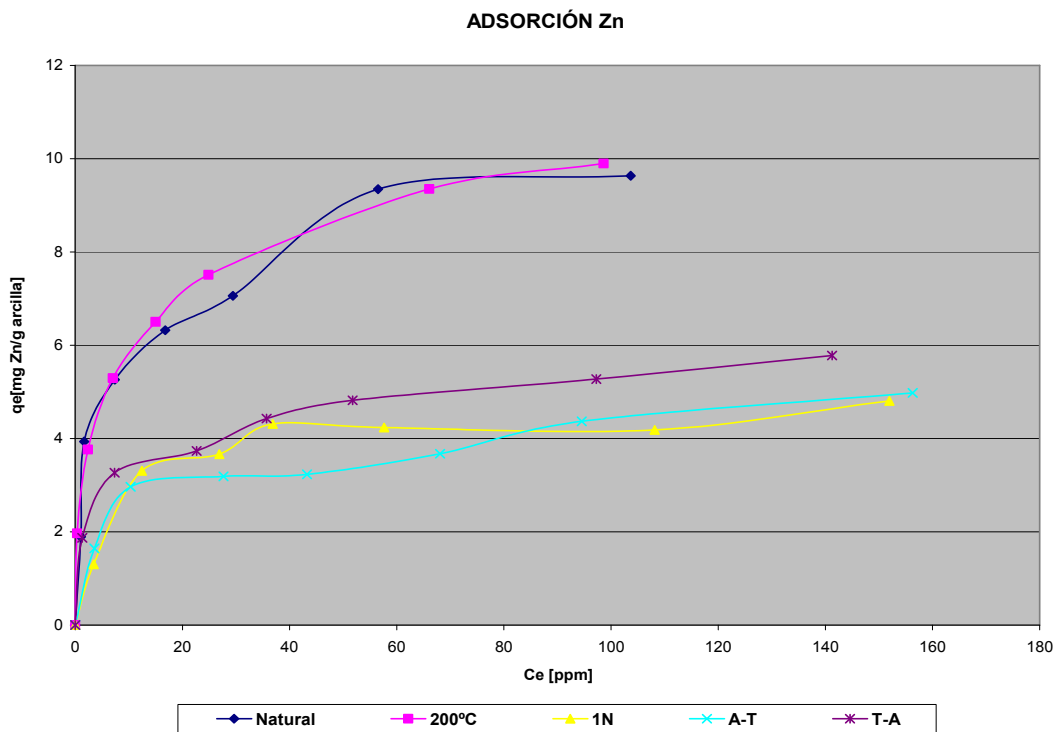
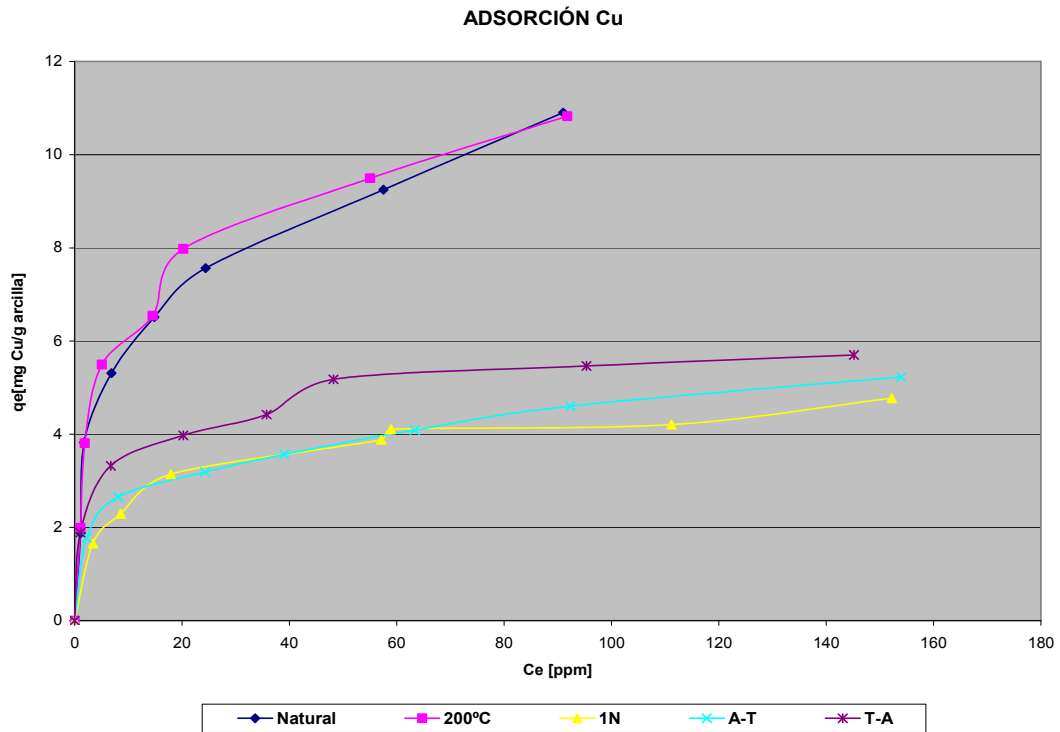


### 3. Arcillas con tratamiento ácido + neutralización, soluciones libres de

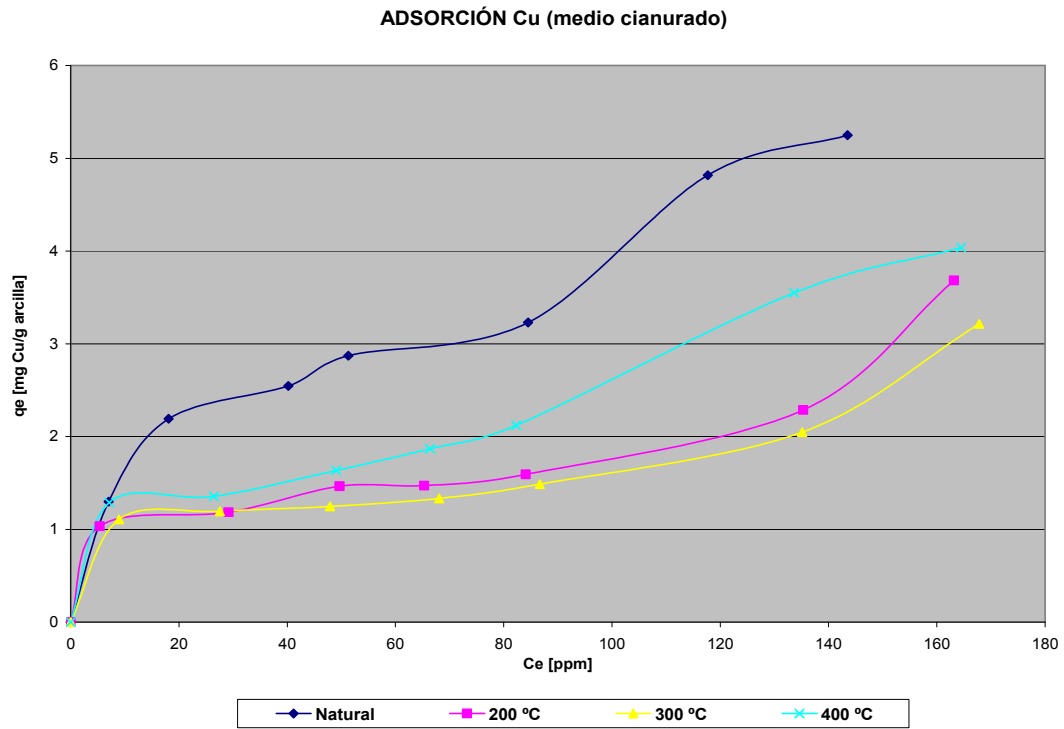
## Cianuro. (pH: 6,0 – 6,5)



#### 4. Arcillas con tratamientos de modificación combinados, soluciones Libres de cianuro.



## 5. Resultados de adsorción en soluciones con presencia de cianuro.



### ADSORCIÓN Zn (medio cianurado)

