

**ESTUDIO DEL EFECTO FLOCULANTE DE ORGANOARCILLAS
BENTONICAS EN DISPERSIONES ACEITE DE PALMA / AGUA**

LUDY MARGARITA CÁCERES MONTERO
Ingeniera Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2011

**ESTUDIO DEL EFECTO FLOCULANTE DE ORGANOARCILLAS
BENTONICAS EN DISPERSIONES ACEITE DE PALMA / AGUA**

LUDY MARGARITA CÁCERES MONTERO
Ingeniera Química

**Proyecto de Investigación para optar al título de
Magister en Ingeniería de Materiales**

DIRECTOR:
GUSTAVO NEIRA ARENAS
Ingeniero Metalúrgico, Ph,D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2011

DEDICATORIA

A Dios por acompañarme en cada día de este proceso y darme la fuerza para concluirlo.

A mi Familia por su constante apoyo y paciencia y quienes son en esencia el motivo de la alegría y el compromiso de cada día, A mi Papá por sus abrazos de fortaleza y mi Mamá por su ejemplo de entereza y esperanza fusionadas y representadas en ella misma. A mis hermanos Jorge Luis, Tebitan y María P, porque cada uno con su particular estilo de chispa y su locura le impregnan energía a mi vida.

A mis tías.net.

A la memoria de quienes ya no están entre nosotros, pero igual nos siguen acompañando desde las altas cortes azules.

A mis amigos.

Ludy Margarita.

AGRADECIMIENTOS

Como autora del presente trabajo quiero expresar mis más sinceros agradecimientos:

A la Universidad Industrial de Santander y al Departamento Administrativo de Ciencia y Tecnología e Innovación COLCIENCIAS, entidades que a través del Proyecto de Investigación COLCIENCIAS - UIS. Código: 1102-332-18536 titulado *Desarrollo y aplicación de organoarcillas bentoníticas colombianas para la obtención de nuevos materiales poliméricos y filtros cerámicos*, se hizo posible el desarrollo de este trabajo.

Al Profesor Gustavo Neira Arenas, por sus orientaciones y recomendaciones como director de este proyecto. Agradezco su dedicación y colaboración a lo largo de todo el proceso de formación que hizo parte de esta maestría.

A los miembros del Grupo de Investigación en Minerales Biohidrometalurgia y Ambiente GIMBA, por su colaboración en el desarrollo de este proyecto.

A los profesores de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de materiales quienes con sus aportes nutrieron cada día nuestro proceso de formación integral.

A los integrantes del Laboratorio de Rayos X, especialmente al Profesor Antonio Henao y José Luis Pinto, profesional Analista por su colaboración y disposición para contribuir con el desarrollo de este trabajo.

Al profesor Enrique Mejía de la Escuela de Química por su colaboración en los análisis de FTIR.

Al Ingeniero Carlos Fernández, por su constante ayuda en el suministro de efluentes industriales.

CONTENIDO

| | Pág. |
|---|------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 15 |
| 2. OBJETIVOS..... | 21 |
| 2.1 OBJETIVO GENERAL | 21 |
| 2.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS | 21 |
| 3. HIPÓTESIS..... | 22 |
| 4. ANTECEDENTES..... | 23 |
| 5. MARCO TEÓRICO | 30 |
| 5.1 LOS MINERALES DE ARCILLA | 32 |
| 5.2. COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DE LAS BENTONITAS..... | 33 |
| 5.2.1. Propiedades fisicoquímicas..... | 38 |
| 5.2.2. Superficie específica | 38 |
| 5.2.3. Capacidad de intercambio catiónico..... | 38 |
| 5.2.4. Hidratación e hinchamiento..... | 39 |
| 5.2.5. Plasticidad | 39 |
| 5.3. OBTENCIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LAS ORGANOARCILLAS..... | 39 |
| 5.4 FLOCULACIÓN | 42 |
| 5.4.2 Estabilidad de suspensiones..... | 46 |
| 5.5. PROCESOS DE ADSORCIÓN | 49 |
| 5.5.1Parámetros de adsorción | 51 |
| 5.5.2 Modelos empíricos de adsorción..... | 51 |
| 6. METODOLOGÍA | 56 |
| 6.1. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LA ARCILLA NATURAL Y MODIFICADA | 57 |
| 6.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)..... | 57 |
| 6.1.2 Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)..... | 57 |
| 6.1.3 Análisis de Potencial Zeta (ZPC)..... | 58 |
| 6.1.4 Capacidad de Intercambio Catiónico CIC..... | 58 |
| 6.1.5 Superficie Específica (BET) | 58 |
| 6.1.7 Determinación de acidez..... | 59 |

| | |
|--|--------------------------------------|
| 6.1.8 Determinación de la densidad real: | 59 |
| 6.2. MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA CON AMINA CUATERNARIA (OCTADECILAMINA C ₁₈ H ₃₉ N)..... | 59 |
| 6.3 EVALUACIÓN DE LA ORGANOARCILLA EN EL PROCESO ADSORCIÓN- FLOCULACION EN MEZCLAS SINTÉTICAS ACEITE DE PALMA/AGUA..... | 60 |
| 6.4. PLANTEAMIENTO DE LOS POSIBLES ESCENARIOS DE INTERACCIÓN ACEITE/ARCILLA EN MEZCLAS SINTÉTICAS Y EFLUENTES INDUSTRIALES: | 62 |
| 7. RESULTADOS EXPERIMENTALES..... | 63 |
| 7.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LA ARCILLA NATURAL Y DE LA ORGANOARCILLA | 64 |
| 7.1.1 Resultados de Difracción de rayos X (DRX)..... | 64 |
| 7.1.3 Capacidad de Intercambio catiónico (CIC) de las organoarcillas..... | 69 |
| 7.1.4 Determinación de Potencial Zeta | 69 |
| 7.1.5 Resultados del Análisis Termogravimétrico..... | 70 |
| 7.2 EFECTO DE LA ORGANOARCILLA EN MEZCLAS ACEITE DE PALMA/AGUA Y EFLUENTES INDUSTRIALES | 71 |
| 7.2.1 Efecto del área disponible para la adsorción | 74 |
| 7.3 CINÉTICA DE ADSORCIÓN-FLOCULACIÓN..... | 92 |
| 7.3.1 Efecto del tiempo y las condiciones hidrodinámicas en el proceso de adsorción- floculación..... | 92 |
| CONCLUSIONES | 98 |
| RECOMENDACIONES | 100 |
| BIBLIOGRAFIA..... | ¡Error! Marcador no definido. |
| ANEXOS..... | 1186 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 1. Clasificación de la montmorillonita. [52]. | 33 |
| Figura 2. a: Grupo tetraédrico; b: Lámina tetraédrica; c: Grupo octaédrico; d: lámina octaédrica [53]. | 34 |
| Figura 4: Estructura ideal de un filosilicato 1:1 dioctaédrico [56]..... | 37 |
| Figura 3. Unidad estructural básica de los filosilicatos [56] | 37 |
| Figura 6. Estructura en 3D de un filosilicato | 37 |
| Figura 5. Estructura ideal de un filosilicato 2:1 dioctaédrico [56]..... | 37 |
| Figura 7. Cationes de intercambio presentes en las interlamina de la bentonita [84]. | 41 |
| Figura 8. Floculante como puente entre partículas coloidales aglomeradas | 43 |
| Figura 9. La doble capa eléctrica y el potencial Zeta. [79]..... | 48 |
| Figura 10. Comparación entre la arcilla natural y la arcilla modificada con diferentes porcentajes de agente modificador y su efecto sobre el espaciado basal. | 67 |
| Figura 11. Espectro de Infrarrojo para la arcilla Natural. | 68 |
| Figura 12. Espectros IR para las organoarcillas a diferentes porcentajes de sal de amonio como agente modificador. | 68 |
| Figura 13. Potencial Zeta para las muestras de organoarcilla..... | 70 |
| Figura 14. Curvas de pérdida de peso de la arcilla natural | 71 |
| Figura 16. Grafico de efectos Principales para la remoción de aceite..... | 73 |
| Figura 17. Efecto de la cantidad de arcilla sobre el porcentaje de Remoción de aceite en mezclas aceite de palma/agua..... | 76 |
| Figura 19. Ajuste al modelo de Langmuir para las Isotermas de Adsorción de aceite en Mezclas sintéticas O/W..... | 82 |
| Figura 20. Ajuste al modelo de Freundlich para las Isotermas de Adsorción de aceite en Mezclas sintéticas O/W..... | 83 |
| Figura 21. Efecto del pH sobre la remoción de aceite. | 84 |

| | |
|--|----|
| Figura 22. Efecto de la cantidad de organoarcilla sobre el porcentaje de Remoción de aceite en efluentes industriales provenientes del proceso de extracción de aceite de palma, para diferentes niveles de modificación de la arcilla. | 86 |
| Figura 23. Ajuste del proceso de adsorción de aceite al modelo de Langmuir..... | 89 |
| Figura 24. Ajuste del proceso de adsorción de aceite al modelo de Freundlich.... | 90 |
| Figura 26. Efecto del pH sobre la adsorción en efluentes industriales. | 91 |
| Figura 27. Cinética de adsorción de aceite sobre organoarcilla. | 93 |
| Figura 28. Comparación del modelo de Elovich y los datos experimentales recolectados para cinéticas de adsorción de aceite sobre a) Mezclas O/W, b) Efluente industrial | 95 |
| Figura 29.Efecto del tiempo de contacto organoarcilla/aceite, con agitación constante 400 rpm..... | 96 |
| Figura 30.Efecto del tiempo de contacto organoarcilla/aceite, con agitación constante de 100 rpm luego de cinco (5) y siete (7) minutos de agitación a 400 rpm para mezclas O/W y Efluente industrial respectivamente- | 97 |
| Figura 31. Flóculos formados en mezclas O/W | 97 |

Lista de tablas

| | Pág. |
|---|-------------|
| Tabla 1. Composición del aceite de palma [10]..... | 45 |
| Tabla 2. Muestras de organoarcilla modificadas en soluciones | 63 |
| Tabla 3. Caracterización fisicoquímica de la arcilla natural y modificada | 64 |
| Tabla 4. Composición química de bentonita (% peso) | 64 |
| Tabla 5. Especies mineralógicas de las muestras de arcilla. | 65 |
| Tabla 6. Reporte de Espectroscopía de Infrarrojo para la arcilla natural..... | 69 |
| Tabla 7. Capacidad de intercambio catiónico muestras de organoarcilla..... | 69 |
| Tabla 8. Factores y niveles estudiados para la remoción de aceite | 72 |
| Tabla 9. Datos de % de remoción de aceite..... | 76 |
| Tabla 10. Registro de aceite remanente en mezcla | 81 |
| Tabla 11. Coeficientes de Langmuir ajustados para las isothermas de adsorción de aceite en Mezclas sintéticas O/W..... | 81 |
| Tabla 12. Coeficientes de Freundlich ajustados para las isothermas de adsorción de aceite en Mezclas sintéticas O/W..... | 81 |
| Tabla 13. Datos de Porcentaje de Remoción de aceite en efluentes industriales provenientes del proceso de extracción de aceite de palma. | 86 |
| Tabla 14. Registro de aceite remanente en mezcla | 88 |
| Tabla 15. Coeficientes de Langmuir ajustados para las isothermas de adsorción de aceite en Efluente Industrial. | 88 |
| Tabla 16. Coeficientes de Freundlich ajustados para las isothermas de adsorción de aceite en Efluente Industrial. | 88 |
| Tabla 17. Ajuste de datos experimentales a los Modelos cinéticos de adsorción. | 94 |

LISTA DE ANEXOS

| | Pág. |
|--|-------------|
| ANEXO A. Determinación de la Densidad Real | 118 |
| Norma ASTM C 329-88 | 118 |
| ANEXO B. Determinación de grasas y aceites standard Methods. | 119 |
| ANEXO C. Parámetros de la Norma ambiental vigente para el vertimiento de efluentes en fuentes hídricas | 121 |
| ANEXO D. Registro fotográfico del proceso de adsorción-floculación..... | 122 |
| de aceite en mezclas sintéticas O/W | 122 |

RESUMEN

TÍTULO:

ESTUDIO DEL EFECTO FLOCULANTE DE ORGANOARCILLAS BENTONITICAS EN DISPERSIONES ACEITE DE PALMA / AGUA*

AUTOR:

Ludy Margarita Cáceres Montero**

PALABRAS CLAVE:

Bentonita, organoarcilla, montmorillonita, aceite de palma, efluentes industriales.

El uso intensivo de materiales durante los últimos años, tiene sus raíces en los albores de la revolución industrial. La dinámica actual de consumo que implica las fases de extracción, producción, distribución, consumo y descarte, constituyen lo que hoy se denomina economía de materiales, la cual se orienta a la satisfacción de las necesidades de nuestra sociedad. De este modo se ha desencadenado un desarrollo dentro de un modelo insostenible desde el punto de vista de capacidad de los recursos naturales. El auge de los materiales desechables ha ocasionado una sobrecarga de desechos y contaminación de nuestro medio sin precedentes, y aún cuando las políticas de normatividad ambiental se han tornado un poco más exigentes en esta materia, los esfuerzos no han sido suficientes.

La presencia de aceite en efluentes industriales, representa un serio problema ambiental. Las sustancias oleosas no son tóxicas como tal, sin embargo reducen sustancialmente la actividad fotosintética del agua al dificultar el paso de luz y consumir gran parte del oxígeno presente, afectando de manera sustancial los ecosistemas acuáticos, además de obstruir filtros para remoción de otros contaminantes como metales pesados, al presentarse taponamientos.

Ante este escenario surge el interés por analizar nuevas alternativas en el tratamiento de efluentes oleosos, que permitan ofrecer una posible técnica que satisfaga las necesidades de la normatividad ambiental para grasas y aceites, sin dejar de lado el problema de los contaminantes adicionales indeseados que pueden ser añadidos al efluente en el proceso mismo de remoción de aceites.

El presente trabajo está enfocado al desarrollo y aplicación de materiales floculantes particulados para la remoción de contaminantes oleicos presentes en efluentes acuosos a partir de arcillas montmorilloníticas procedentes del Occidente del país, dadas sus propiedades superficiales y por ende se catapultan como potenciales materiales absorbentes de sustancias contaminantes presentes en efluentes industriales.

ABSTRACT

*Proyecto de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Director: Gustavo Neira Arenas, Ph.D.

TITLE:**ESTUDY OF EFFECT FLOCCULANT OF BENTONITIC ORGANOCCLAY BENTONITICAS IN OIL/WATER DISPERSION *****AUTHOR:****Ludy Margarita Cáceres Montero******KEY WORDS:****Bentonita, organoarcilla, montmorillonita, aceite de palma, efluentes industriales.****DESCRIPCIÓN:**

The intensive use of materials in recent years, started in the industrial revolution. The current dynamics of consumption that involves the stages of extraction, production, distribution, consumption and disposal, constitute what is now called economy of materials, for cover the needs of our society. This has triggered a development within an unsustainable model from the viewpoint of natural resource capacity. The rise of disposables has caused an overload of waste and pollution of our environment without precedent, and even when the policies of environmental regulations have become a little stricter in this regard, efforts have been insufficient. The presence of oil in industrial effluents, represents a serious environmental problem. The oily substances are not toxic, but substantially reduces the photosynthetic activity of water to hinder the of light's transit and use up much of the oxygen, substantially affecting aquatic ecosystems, also to blocking filters to remove other contaminants such as heavy metals, the cork occur. Given this scenario there is the interest in analyzing alternatives in the treatment of oily wastewater, thereby offering a possible technique that meets the needs of environmental standards for fats and oils, without leave aside the issue of any unwanted contaminants that may add to the effluent in the process of removing oils. This work is focused on materials development and application of flocculants for removing particulate contaminants present in aqueous effluents oleic from montmorillonite clay from the West of the country, given its surface properties and thus catapulted absorbing materials as potential contaminants present in industrial effluents.

*Research work

**Physical Chemical Engineering's Faculty, School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Master in Materials Engineering. Project Director: Gustavo Neira Arenas, Ph.D.

1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de bienes y servicios motivada ante el compromiso de la industria por satisfacer las necesidades de la sociedad, ha desencadenado un acelerado proceso de consumo y degradación de la calidad del ambiente y los recursos naturales en general. Por este motivo, en las últimas décadas, ha surgido un interés colectivo mundial por preservar y ahorrar este patrimonio, haciendo que las restricciones en esta materia sean cada vez más rigurosas. El recurso hídrico no ha sido ajeno a este fenómeno, razón que ha motivado estudios sobre nuevos materiales con miras a la mitigación de los impactos que desarrollo industrial trae consigo.

El uso intensivo de materiales durante los últimos años, tiene sus raíces en los albores de la revolución industrial. La dinámica actual de consumo que implica las fases de extracción, producción, distribución, consumo y descarte, constituyen lo que hoy se denomina economía de materiales[1], la cual se orienta a la satisfacción de las necesidades de nuestra sociedad. De este modo se ha desencadenado un desarrollo dentro de un modelo insostenible desde el punto de vista de capacidad de regeneración de los recursos naturales renovables. El auge de los materiales desechables ha ocasionado una sobrecarga de desechos y contaminación de nuestro medio sin precedentes, y aún cuando las políticas de normatividad ambiental se han tornado un poco más exigentes en esta materia, los esfuerzos no han sido suficientes.

Las aguas aceitosas industriales de desecho, constituyen un serio problema ambiental, por cuanto alteran sustancialmente los sistemas bióticos acuáticos. Procesos tales como filtración, flotación, adsorción, absorción, decantación, tratamientos con floculantes entre otros[2], han sido implementados en la disminución de cargas de material oleoso. Cada uno de estos tratamientos está controlado por una serie de variables que determinan su efectividad en cada caso

particular. Es así como se siguen explorando nuevas técnicas acordes a la tendencia global del ahorro de energía y el control de ciertas sustancias contaminantes añadidas a los efluentes por cuenta incluso de agentes químicos flocculantes empleados en la remoción de aceites, como el cloruro férrico, sulfato ferrico, aluminato de sodio, Poliacrilamidas que posiblemente dejan trazas en los cuerpos de agua que pueden ser tóxicas para peces y organismos acuáticos, mutagénicas y hasta carcinógenas, afectando notablemente los ecosistemas hídricos[3].

En Colombia, desde 1984, El Ministerio de Salud expidió el Decreto 1594 [4] mediante el cual se regula parcialmente lo relacionado con los usos del agua y los residuos líquidos. Este decreto reglamenta y establece límites permisibles para las descargas de aguas residuales, basados en la remoción en porcentaje de carga de contaminantes como grasas y aceites. Sin embargo, el criterio de “remoción en porcentajes de carga inicial”, ha generado inequidades entre los diferentes usuarios, por ser menos restrictivo con los mayores contaminadores. En general, la norma Colombiana, presenta falencias por cuanto exige un 80% de remoción en carga de grasas y aceites independientemente de la concentración inicial de contaminante, conduciendo a ambigüedad en su aplicación y sobre todo, en el juzgamiento subjetivo de la efectividad del proceso de descontaminación aplicado.[5]

En los efluentes de procesos industriales, no es extraño encontrar mezclas de sustancias insolubles en agua, como grasas y aceites, que de no ser sometidos a tratamientos previos antes de su descarga final a los lechos de agua naturales ocasionan deterioro de ecosistemas acuáticos, y conducen a su inutilización ya que sus valores son generalmente superiores a los establecidos dentro de la normatividad ambiental. Es común que los efluentes provenientes del proceso de extracción de aceite de palma contengan aceite en emulsión en concentraciones que van desde los 9 hasta los 15 g/l (gramos de aceite por litro de efluente) [10]. Este fenómeno de emulsificación se atribuye a la presencia de agentes

tensoactivos presentes de manera natural en el fruto de la palma de aceite [34]. El aceite de palma está constituido por 50% de ácidos grasos saturados, 39 % monoinsaturados y 10,9% poliinsaturados [10]. La presencia de grasas y aceites no solo reduce la oxigenación del agua, sino que también interfiere en la remoción de otros agentes contaminantes, conduciendo por ejemplo, a la obstrucción de filtros para la retención de metales pesados[6].

Adicionalmente, la normatividad ambiental restringe las descargas de grasas y aceites sin distinción de grupos específicos como ácidos grasos, aceite vegetal y animal, entre otros. En este sentido, no se hace referencia a la presencia de compuestos específicos sino a grupos de compuestos, en función de su afinidad por las sustancias usadas como solventes. [4].

Para la reducción de cargas de grasas y aceite en los efluentes, actualmente se recurre a técnicas que implican la adición de energía (que contribuyen a la reducción de la viscosidad de la fase continua y disminución de la tensión interfacial) y/o el uso de agentes químicos (coagulantes, floculantes entre otros). [5]. Estos compuestos químicos a su vez agregan a los efluentes otras sustancias contaminantes, por lo que este tipo de tratamientos remedia, tan solo parcialmente el problema. Normalmente, no se conocen con la suficiente precisión la dosis requerida para el tratamiento, y este depende de la naturaleza del efluente, por lo que se debe recurrir a ensayos aproximados, que permitan analizar el efecto de los distintos productos. También se determinan el pH y la dosificación óptima [7], parámetro fundamental para asegurar una remoción que permita cumplir con la norma vigente [5].

En los procesos de extracción de aceite de palma se considera que por cada tonelada de aceite virgen producido, se originan entre dos (2) y tres (3) toneladas de aguas residuales [8], que son vertidas posteriormente a lechos naturales. Estas aguas residuales son ricas en sustancias orgánicas que reducen la

oxigenación a través de la interfase aire-agua, disminuyendo el oxígeno disuelto y absorbiendo la radiación solar, afectando así la actividad fotosintética, y conduciendo a la merma significativa de la calidad y cantidad de los sistemas bióticos [9].

Dada la gran demanda de aceite de palma, su producción mundial se ha incrementado de manera notable. Durante el periodo comprendido entre 1998 y 1999, el aceite de palma, fue el segundo aceite vegetal producido con un 24% del volumen mundial de aceites vegetales, siendo superado solo por el aceite de soya que abarcó un 31% de la producción mundial. La tendencia creciente se evidencia con las cifras reportadas para el periodo comprendido entre 2007 y 2008, siendo ahora el aceite de palma, el líder de la producción con un 31%, seguido del aceite de soya con un 30% de la producción mundial. En forma paralela, los volúmenes de aguas residuales de desecho, también han registrado aumentos como era de esperarse. Colombia no ha sido ajena a esta tendencia. Para el periodo comprendido entre 2001 a 2005 nuestro país tuvo un incremento del 42,4 % en áreas sembradas, llegando a una producción de 673.000 toneladas de aceite crudo en 2005 con una participación en el mercado mundial cercana al 2%. Se prevé que la tendencia creciente se mantenga y así para el presente año, Colombia se cumpla la meta de 900.000 hectáreas sembradas de palma de aceite *Elaeis guineensis Jacq* [10].

Como consigna el Informe de Cenipalma para el primer semestre de 2006, en donde se reporta a nivel nacional pérdidas promedio de 0,53% aceite /TRFF^{3*} (7,06 g aceite / l efluente) para las plantas extractoras de aceite. [10] y teniendo en cuenta la relación entre aceite y aguas residuales producidas, se puede tener una idea de la magnitud del problema ambiental originado. Adicionalmente, en años recientes también se han presentado importantes eventos de derrame de sustancias oléicas en cuerpos de aguas naturales, las cuales a pesar de su carácter accidental, no dejan de ser preocupantes. Así por ejemplo en la bahía

* TRFF: Toneladas de racimos de fruta fresca.

Colombiana de Taganga, un puerto de pescadores artesanales, sufrió en 2008 el derrame de diez (10) toneladas de aceite de palma, afectando de manera significativa el ecosistema natural y por ende la calidad de vida de sus habitantes que en gran parte dependen de la pesca y del turismo como actividades económicas.

El presente trabajo de investigación está enfocado al desarrollo y aplicación de materiales aglomerantes particulados para la remoción de contaminantes oleicos presentes en efluentes acuosos, se propone el uso de arcillas bentoníticas modificadas orgánicamente como potenciales promotores de la separación de la fase oléica en mezclas aceite de palma/agua a través de procesos de interacción superficial localizados principalmente en la interfase gotícula de aceite-medio acuoso continuo. La bibliografía reporta la existencia de este tipo de materiales, con fines específicamente en la remoción de aceite [11], sin embargo, para materiales nacionales, la aplicación propuesta, no ha sido estudiada ni desarrollada por ningún autor.

Inicialmente es necesario establecer un procedimiento de modificación que a través de la localización e incorporación de grupos orgánicos especiales en la estructura de la arcilla natural, que transforme su típico comportamiento hidrofílico en uno completamente hidrófobo que tenga las características adecuadas para interactuar y aglomerar al contaminante oleoso, facilitando su concentración y separación de la matriz acuosa del efluente tratado. La inversión del carácter hidrofílico de la arcilla y su posterior afinidad con el material oleoso a remover, se espera obtener por el balanceo de la carga negativa de la arcilla natural con los cationes de intercambio del agente modificador. [12]. La inquietud por la aplicación de las organobentonitas en este tipo de efluentes surge ante los resultados en trabajos previos realizados en el Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente GIMBA [13-16], en los que se evidencia el potencial de este tipo de arcillas en remediación de efluentes, para lo cual se aplican distintos procesos de modificación según la naturaleza del material

contaminante a remover. Tanto el material orgánicamente modificado como el residuo orgánico obtenido después de la separación serán analizados mediante una combinación de técnicas analíticas que permitan establecer su naturaleza fisicoquímica y explicar las bases fundamentales de su comportamiento durante el proceso de remoción de aceite por adsorción-floculación.

Una segunda parte del trabajo se enfocará al estudio de las variables de la adsorción-floculación mediante partículas sólidas de arcilla, con un énfasis particular en la influencia de la cantidad relativa de arcilla y su efectividad de remoción de sustancia oleica. Finalmente una vez se hayan establecido los parámetros determinantes y las condiciones más apropiadas de remoción (relación g organoarcilla/ml de aceite), que permiten una remoción superior o equivalente a lo establecido por la normatividad ambiental, en mezclas sintéticas aceite/agua, el tratamiento será aplicado a algunos efluentes industriales típicos con el ánimo de establecer las posibilidades de su aplicación real. Así, el estudio contribuirá también a la identificación de nuevas y tal vez mejores alternativas de separación de la fase oleica, en sistemas aceite-agua, profundizando en el conocimiento de estos sistemas y su manipulación, lo cual es importante tanto desde el punto de vista industrial como ambiental. Es importante señalar también que la obtención de arcillas orgánicamente modificadas y su aplicación en este tipo de sistemas tiene un carácter novedoso en nuestro país y hace posible el conocimiento de opciones para incrementar el valor agregado de materiales autóctonos tales como las arcillas montmorilloníticas. Tanto en uno como en otro caso, es importante realizar estudios como el planteado, que permitan establecer las posibilidades de su aplicación práctica y las características fisicoquímicas y fenomenológicas de la remoción de aceite con agentes sólidos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar las variables y las condiciones fisicoquímicas más importantes para la remoción de aceite presente en dispersiones aceite de palma / agua, con una arcilla bentonítica modificada con una sal de amonio cuaternaria.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- Determinar el potencial de la organoarcilla bentonítica, como agente removedor de aceite en mezclas sintéticas aceite/agua y efluentes industriales provenientes del proceso extracción de aceite de palma.
- Establecer las principales características fisicoquímicas y cinéticas del proceso de remoción de aceite, en mezclas aceite de palma /agua, utilizando organoarcillas bentoníticas.

3. HIPÓTESIS

- *Las estructuras superficiales de la arcilla generadas por el previo proceso de modificación orgánica, pueden producir efectos de aglomeración mixta de estas partículas y aceite en medio acuoso, presente en dispersiones sintéticas (aceite/agua) y efluentes industriales provenientes del proceso de extracción de aceite de palma.*

4. ANTECEDENTES

Colombia es hoy el quinto productor de aceite de palma del mundo, y exporta la mayor parte de su producción a Europa [17]. En los últimos años, la producción de aceite de palma ha estado en constante aumento debido principalmente a la demanda de la industria de los agrocombustibles [18]. Estas iniciativas cuentan con el apoyo del Banco Interamericano de Desarrollo y la Comisión Interamericana de Etanol [19]. Se estima que tan solo en el 2008 se produjeron alrededor de 798.499 toneladas de aceite, mientras que para el 2009, la producción aumento a 802.000 toneladas, previéndose además que para el 2015 se alcancen las 2'018.786 toneladas[17]. Al lado del crecimiento en la producción de aceites, también se espera que se tengan mayores volúmenes de descargas de aguas residuales aceitosas, por lo que se gestan estudios como posibles alternativas a la mitigación de este impacto.

A pesar del gran potencial de las organoarcillas como alternativa de remediación ambiental, a nivel nacional no se reportan trabajos de aplicación de las mismas para la remoción de aceites presentes en efluentes industriales. A continuación se presenta un resumen sobre los trabajos encontrados en la literatura acerca, de organoarcillas aplicadas en tratamientos ambientales, con énfasis en aceites y grasas.

Owens E. (1999), estudió el efecto de la presencia de mineral particulado en derrames de crudo en zonas costeras, en las que al cabo de un tiempo se redujeron sustancialmente las concentraciones de material oléico. Reduccion atribuida a la acción del mineral junto con el efecto hidrodinámico de las mareas..

Slavec & Pickering (1981), estudiaron los efectos de pH en la retención de cobre, plomo Pb, cadmio Cd, cromo Cr y zinc Zn en mezclas arcillosas en medio ácido. Los materiales arcillosos utilizados fueron caolinita, illitas y bentonitas. La adición

de ácidos dio por resultado un incremento en la adsorción de metales pesados en rangos de pH entre 3,0 y 6,0

Helios & Rybicka (1983), estudiaron la adsorción de zinc Zn, cadmio Cd y magnesio Mg, en arcillas minerales tales como montmorillonita, beidellita, caolinitas e illitas. Basado n sus estudios, ellos sugirieron el uso de mezclas de minerales conteniendo arcillas caolinitas, illitas y montmorillonitas para uso como adsorbentes para la remoción de metales pesados. Usando arcillas de la serie de las esmectitas (illita y montmorillonita), se obtenía un 80 a 90% de remoción de dichos metales y sólo un 50% usando caolinita.

Barnes et al, (1990), utilizaron caolinitas y bentonitas para la remoción del cromo Cr en los desechos del Estado de New Jersey y encontraron que las bentonitas eran mejores adsorbentes que las caolinitas para dicha adsorción.

Alther (1995), estudió el comportamiento de zeolitas y bentonitas modificadas con aminas cuaternarias, aplicada como tratamiento intermedio para la remoción de aceites en procesos por cochadas. El uso de estas arcillas retarda el taponamiento de los filtros de carbón activado por cuenta de la acción de las grasas y aceites. Se concluyó que el proceso mostró mejoras entre 5 a 7 veces con la aplicación de estas arcillas.

Alther (1996), evaluó la reducción de costos que se puede lograr al aplicar organoarcillas en aguas residuales y de desecho subterráneas, hasta en un 50%, tomando como materia prima para tal fin, arcillas bentoníticas y zeolitas modificadas orgánicamente con sales de amonio. El estudio se centró en la remoción de hidrocarburos de baja densidad y queroseno.

Viciano et al, (1998), compararon los efectos de aplicar diferentes agentes modificadores a una esmectita y observando los cambios estructurales resultantes, al igual que el incremento en su capacidad de intercambio catiónico, para la posterior remoción de un herbicida de base acuosa. Los comportamientos en la adsorción son comparados para cada arcilla modificada con su respectivo agente modificador. La evaluación de la adsorción mostro remociones del orden de 1031 mmol de herbicida/kg de organoarcilla.

Mijaylova Nacheva (2002), analizó las diferentes variables en los procesos de coagulación-floculación de grasas y aceites, y el efecto de otros factores contaminantes en los efluentes como DQO y turbiedad, junto con su posible influencia conjunta en la remoción de aceite por aire disuelto. Parte del éxito en los resultados de este artículo, en cuanto a la remoción de grasas y aceites, se basan en el uso de reactivos químicos desestabilizantes de la emulsión. El efecto de estos reactivos sobre en las descargas finales no se analizó ni se tomó como un posible factor de riesgo para los lechos acuáticos.

Morante (2002), estudió la efectividad de la aplicación del proceso de electrocoagulación en la remoción de grasas y aceites presentes en efluentes industriales. La técnica empleada, mostró buenos resultados en los porcentajes de carga (aceite) removidos. Sin embargo, luego del proceso de remoción de aceite se encontró presencia de iones Fe^{+3} , Al^{+3} como trazas o residuos generados por el uso de precursores de la coagulación. Este hecho (presencia de iones Fe^{+3} , Al^{+3}) en los efluentes finales no es tenido en cuenta como problema agregado a los efluentes en el proceso de separación de grasas y aceites.

Tejedor (2002), estudió el comportamiento como material adsorbente de un mineral arcilloso tipo montmorillonita, luego de ser modificado estructuralmente

con el fin de potenciar su capacidad adsorbente de contaminantes orgánicos e inorgánicos, con miras a la aplicación de estas tecnologías en efluentes líquidos industriales, aprovechando el bajo costo que implicaría la implementación de dichos tratamientos.

Da Rosa (2002), estudió procesos de separación de aceite en emulsiones de hidrocarburos del tipo O/W, aplicando para tal fin un nuevo proceso que contempla el uso de floculación neumática en línea, seguido de el uso de separación por flotación, obteniendo eficiencias del orden del 93% para emulsiones sintéticas, reportando que la variable más influyente en este proceso es la caída de presión resultante de la inyección de aire. Además de la disminución en el contenido de aceite, también se lograron reducciones del 87% de la turbidez, 90% de sólidos en suspensión y 56% de la demanda química de oxígeno (DQO).

Beall (2003), realizó estudios sobre la efectividad de remoción de agentes contaminantes tales como el ácido húmico y aceites, con arcilla modificada con dimetil benzil octadecil amonio, y comparó los resultados obtenidos con otros métodos tradicionales como intercambio iónico, oxidación/reducción, flotación con aire disuelto, carbón activado entre otros. Concluyó que el uso de arcillas es una alternativa ambientalmente viable para tal fin, reportando por ejemplo reducciones en contenidos de aceite desde 7,1 ppm hasta valores menores al 2 ppm.

Tuesta y Colaboradores (2005), Aplicaron un tratamiento termoácido a una bentonita de la región central de Perú y estudiaron su acción como agente absorbente de colorantes textiles, observando que luego del proceso de modificación, la arcilla mejora su capacidad de remoción hasta en 30 veces comparando con la arcilla natural. Por cada gramo de arcilla aplicada, se lograron remover 75 mg de colorante azul y 30 mg de colorante rojo.

Islam (2006), Investigó la capacidad de remoción de aceite (en emulsiones sintéticas) con arcilla montmorillonítica y estableció la cinética de este proceso. Las arcillas utilizadas fueron vertidas en pequeños paquetes que se depositaban en la emulsión a tratar. Se encontró que la adsorción de aceite permite establecer una relación en peso entre aceite removido y arcilla modificada de 1:2.

Tripathy et al, (2006), estudiaron los fundamentos teóricos que se deben tener en cuenta para el tratamiento de aguas, específicamente aguas residuales. Fenómenos como coagulación-floculación, estabilidad de las suspensiones coloidales, doble capa eléctrica, potencial zeta, densidad de carga eléctrica, son estudiados como factores influyentes en los procesos de tratamientos de aguas. Además se sugiere especial cuidado con las propiedades de las soluciones a tratar, pH, tamaño de partícula, entre otros. Estos son los conceptos base para la interpretación de los fenómenos ocurridos al momento de producirse separación de material particulado presente en efluentes.

Ardanuy (2007), estudió la preparación y caracterización de arcillas modificadas y su posterior uso como estructuras de refuerzo en materiales compuestos nanoestructurados. Para esta aplicación la arcilla fue modificada con Dodecilsulfato de sodio, llegando a obtener espacio basal de 30 Armstrong.

Amado y Rueda (2007), estudiaron la capacidad de remoción de iones cobre y zinc disueltos en soluciones acuosas, aplicando para tal fin, arcillas montmorilloníticas modificadas con tratamiento térmico con rangos entre los 200°C a 400°C, y tratamiento ácido con ácido clorhídrico HCl en concentraciones de 1 a 8 N. Los mejores valores de adsorción los reportaron las muestras de arcillas con modificación térmica entre 200°C y 250°C, alcanzando incrementos de hasta 5,4% para el Cu y 3,8% para el Zn. En presencia de cianuro, la remoción con arcillas modificadas se redujo hasta en un 45%.

Reyes (2006), estudió la remoción de iones níquel disueltos en soluciones sintéticas y efluentes provenientes del proceso de galvanoplastia, para tal fin se usó una arcilla montmorillonita modificada con dodecil sulfato de sodio. Determinó parámetros termodinámicos como la constante cinética del proceso de adsorción de este sistema así como el cambio de entropía y entalpía estándar.

Xi (2006), realizó investigaciones sobre síntesis y caracterización de organoarcillas, para posibles aplicaciones en remediación ambiental, específicamente para el tratamiento de efluentes contaminados con hidrocarburos. Para tales fines sometió al proceso de modificación a minerales tipo montmorillonita usando diferentes agentes modificadores tales como DODMA dioctadecildimetilaminio, TOMA trioctadecilmetilamonio y ODTMA octadeciltrimetilaminio, encontrando que este último es el modificador que permite un mejor desempeño de la organoarcilla en la remoción de aceite, comportamiento que se atribuye a la extensión de su cadena.

Labarces (2007), estudió el uso del $Al_2(SO_4)_3$, en el proceso de coagulación-floculación para la potabilización de agua, identificando las principales variables que afectan la efectividad del proceso, llegando a obtener reducciones de los parámetros organolépticos aceptables por la normatividad ambiental vigente.

Carmody, Frost, Xi y Kokot (2007), evaluaron la aplicabilidad del uso de organoarcillas en la captación de hidrocarburos en derrames industriales, estudiando la relación entre las cadenas carbonadas de los hidrocarburos a remover y la efectividad en la remoción misma, relación costo beneficio y la posible reutilización de las organoarcillas cargadas.

Bengoechea et al, (2008), realizaron estudios sobre la distribución del tamaño de gotas y de las propiedades viscoelásticas lineales de emulsiones concentradas de aceite en agua, estabilizadas con diferentes proteínas (cangrejo, gluten y soja).

Concluyeron que aumentos en la velocidad de agitación en el momento de la preparación de emulsiones, producen aumentos de los modulos viscoelasticos y la disminución del tamaño de gota, favoreciendo la estabilidad de las emulsiones, debido al entramado entre goticulas de material de fase discontinua.

Barrera (2009), propuso una metodología para la modificación orgánica de arcillas bentoníticas con sales de amonio, para ser usadas como refuerzo en un material compuesto pigmentado PEAD/arcilla orgánicamente modificada, encontrando incrementos en la densidad y dureza del material compuesto, fenómenos atribuidos a la integración y dispersión efectiva del refuerzo en la matriz polimérica.

Villamizar (2009), estudió el uso de arcillas cálcicas provenientes de República Checa, en la remoción de iones Cu^{+2} en soluciones acuosas, para el tratamiento de aguas residuales. La modificación de la arcilla, se llevó a cabo por medio de intercalación con aminas cuaternarias y activación sódica, reportado aumentos de hasta 25% de remoción de iones Cu^{+2} en agua residual, con respecto a la arcilla natural.

Carro (2009), estudió procesos de remediación de aguas de reservorios con presencia de arsénico, mediante la aplicación de mecanismos de adsorción y floculación, a través del desarrollo de filtros domiciliarios a partir de arcilla gris y carbón activado.

Duarte (2010), estudió diferentes métodos de rompimiento de emulsiones de aceite de palma/agua tales como coagulación por sales, coagulación por polímeros, coagulación por biopolímeros y electrocoagulación, encontrando que la coagulación por polímeros es la técnica más efectiva dentro del grupo de técnicas evaluado, tanto por los porcentajes obtenidos de recuperación de agua (40%) como por costos de operación.

5. MARCO TEÓRICO

Los estudios actuales de recuperación de aguas [20-23], se perfilan todos dentro del marco de mecanismos menos agresivos, ambientalmente hablando. Operaciones como: permeación selectiva por medio de membranas [20, 24], separación por microondas [25], coagulación y floculación [26,27], columnas de flotación y separación por aire disuelto [5], desemulsificación [28], filtros coalescentes [29], son utilizados en la industria para la separación del aceite suspendido en agua.

Cuando las partículas a remover se encuentran en estado coloidal, la separación por un método mecánico clásico es inviable [30], puesto que en general estas suspensiones suelen ser muy estables, debido en muchas ocasiones a las interacciones eléctricas entre partículas que conducen a una baja velocidad de sedimentación [31], puesto que existe una relación inversamente proporcional entre estabilidad y velocidad de sedimentación. Bajo estas condiciones, son utilizados reactivos químicos (coagulantes, floculantes) que permitan el tratamiento de estos efluentes y la disminución de la carga a remover [32]. La remoción de cargas por estos métodos se atribuye a interacciones de las partículas coloidales cargadas eléctricamente que se repelen entre sí (fenómeno atribuido a la existencia de las dobles capas eléctricas que rodean las partículas) seguido de la aglomeración de los entes desestabilizados, inicialmente en forma de microfloculos y posteriormente en aglomerados de gran volumen relativo, llamados flóculos [33].

Generalmente las técnicas convencionales para el tratamiento de efluentes con presencia de aceites, requieren la adición de agentes químicos y/o energía (calentamiento, evaporación, acidificación, modificación de pH, neutralización eléctrica, microondas, etc) para romper las emulsiones; con estos tratamientos se obtiene problemas por la lenta transferencia de calor entre los lodos densos [35-39], desemulsificantes químicos como las poliamidas están sujetos a regulaciones

de descarga en aguas públicas [4], además en ocasiones no son lo suficientemente selectivos para grasas y aceites presentes emulsiones de lodos densos, [35] (como son los efluentes provenientes del proceso de extracción de aceite de palma), lo que puede ocasionar problemas posteriores por la presencia de contaminantes químicos adicionales en el efluente. Por tal motivo, todo este conjunto de metodologías, se convierten en técnicas parcialmente aceptables.

Teniendo en cuenta lo anterior, es evidente que se requiere identificar nuevas alternativas posibles para el tratamiento de efluentes con cargas de material oleoso, que permitan satisfacer las necesidades de la normatividad ambiental para grasas y aceites, evitando la posible introducción de contaminantes adicionales procedentes de reactivos añadidos al efluente en el proceso de remoción de aceites.

Dadas las propiedades estructurales de los minerales arcillosos,[40,41] este tipo de minerales han sido objeto de numerosos estudios buscando potencializar sus usos. Propiedades tales como la superficie específica, capacidad de hinchamiento e hidratación, capacidad de intercambio catiónico, entre otros, hacen atractivo y viable su uso como nuevos materiales, adicionalmente a las aplicaciones tradicionales, ya que estas propiedades pueden ser ajustadas según la necesidad [42,43]. Una de las nuevas aplicaciones ha tenido lugar en remediación ambiental. Así por ejemplo, su uso en los tratamientos de aguas naturales y efluentes industriales se ha intensificado y actualmente son objeto de continuas investigaciones en lo que hoy se conoce como química ambiental [44-50].

5.1 LOS MINERALES DE ARCILLA

Las arcillas hacen parte del grupo de los materiales cerámicos. Los materiales cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas, que comprenden fases que contienen elementos metálicos y no metálicos. Sus enlaces iónicos o covalentes les confieren una alta estabilidad y son resistentes a las alteraciones químicas. A temperaturas elevadas pueden conducir iónicamente, pero muy poco en comparación con los metales. Son generalmente aislantes. Tienen una amplia gama de propiedades mecánicas, sin embargo, su comportamiento mecánico real suele ser menos predecible que el de los metales, por eso su uso en aplicaciones críticas es muy limitado. Los materiales cerámicos no son tan simples como los metales, sin embargo pueden clasificarse y estudiarse en función de sus estructuras cristalinas [51].

Las arcillas son un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino [52]. La mayoría de los minerales de arcilla están formados por dos unidades estructurales básicas diferentes, silicatos y aluminatos. También se definen las arcillas como silicatos aluminicos hidratados, La bentonita es un mineral arcilloso que se forma en gran parte por la descomposición de cenizas volcánicas; su constituyente principal es la montmorillonita. Las bentonitas son las más abundantes y, comercialmente, la forma más explotable de las esmectitas. La bentonita posee baja carga interlaminar, la mayor parte de las propiedades físico-químicas de las arcillas derivan de su morfología laminar (filosilicatos) y pequeño tamaño de partícula, así como de las sustituciones isomórficas en las láminas que dan lugar a la aparición de carga en las mismas. La clasificación de las arcillas tipo montmorillonita se consigna en la figura 1.

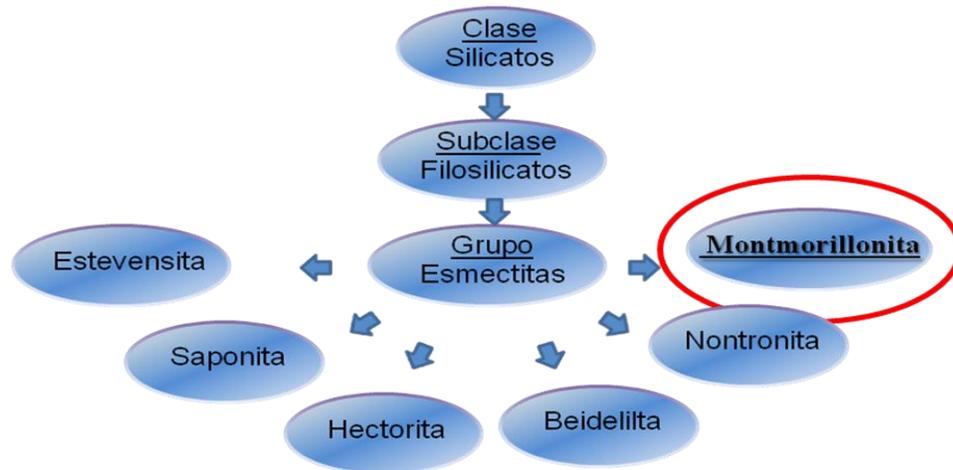


Figura 1. Clasificación de la montmorillonita. [52].

5.2. COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DE LAS BENTONITAS

Las arcillas bentoníticas hacen parte del grupo de las esmectitas, que a su vez se clasifican como silicatos. Los silicatos poseen estructuras tetraédricas formadas por un núcleo de sílice y oxígeno en sus vértices, mientras que los aluminatos son estructuras octaédricas formadas por un núcleo de aluminio y en sus vértices iones hidróxilos (OH-) como se observa en la figura 2. Ambas unidades se combinan formando partículas de forma hojosa que se caracterizan por tener una gran superficie específica (gran relación entre el área y la masa), propiedad que resulta determinante en el comportamiento del material [52,53]. La sílice y aluminio pueden aparecer sustituidos por otros elementos, hecho que se conoce como sustitución isomorfa, dando lugar a la aparición de cargas libres. La combinación de las unidades básicas da lugar a diferentes minerales arcillosos los cuales se componen de una combinación de estructuras en forma de hoja.

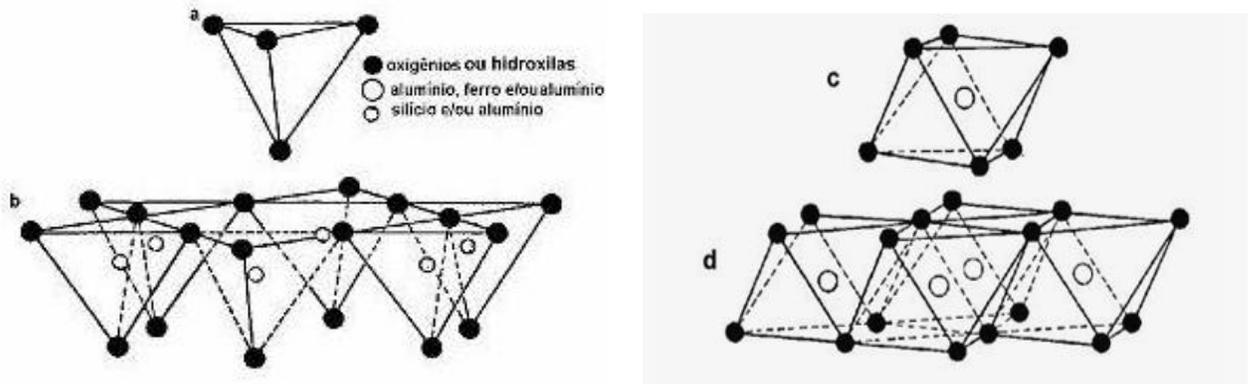


Figura 2. a: Grupo tetraédrico; b: Lámina tetraédrica; c: Grupo octaédrico; d: lámina octaédrica [53].

La unidad estructural básica de los filosilicatos, son tetraedros de silicio y oxígeno $(\text{SiO})_4^{4-}$. Dichos tetraedros se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ (capa tetraédrica), que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos, como puede verse en las figura 3. El silicio tetraédrico puede estar sustituido, en parte, por Al^{3+} o Fe^{3+} .

Los oxígenos del cuarto vértice del tetraedro (oxígenos sin compartir u oxígenos apicales), se dirigen perpendicularmente a la capa y forman parte de una capa octaédrica adyacente, formada por octaedros de grupos OH^- que se unen compartiendo las aristas.

Los cationes de la capa octaédrica son, generalmente, Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. *El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encuentran sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos $(\text{OH})^-$ de la capa octaédrica, de forma que, en este plano, quede un $(\text{OH})^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales[51-53].* El resto de los $(\text{OH})^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros (Figura 4).

Una unión análoga a la ocurrida en las capas tetraédricas, puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica, denominándose bilaminares, 1:1, ó T:O (Figura 4); o bien por tres láminas: una octaédrica y dos tetraédricas y se denominan trilaminares, 2:1 ó T:O:T (Figura 5). A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina. **[52,53]**.

Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina trioctaédrica (Mg^{2+} dominante en la capa octaédrica). Si dos tercios de las posiciones octaédricas están ocupadas y el tercio restante está vacante, se denomina dioctaédrica (el Al es el catión octaédrico dominante) **[52, 54]**.

En algunos filosilicatos, las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga (sustituciones isomórficas) **[59]**. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes individuales (como por ejemplo en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se las denomina T:O:T:O ó 2:1:1. La unidad formada por una lámina más la interlámina se denomina unidad estructural. Los términos plano, capa, lámina y unidad estructural tienen unos significados precisos y definen partes cada vez mayores de la disposición laminar. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca).) **[53,55]**.

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo todos los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas.

Además algunos de ellos (esmectitas, cloritas hinchables, vermiculitas hinchables) son capaces de incluir cationes hidratados, agua y distintos líquidos polares en su espacio interlamina (Figura 6), dando lugar a una mayor separación de las capas (aumento de su espaciado reticular) y por tanto hinchamiento. [55].

Las láminas de arcilla se encuentran separadas por cationes débilmente hidratados (fundamentalmente Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^{2+}), que compensan las cargas negativas resultantes de las sustituciones isomórficas (tanto tetraédricas como octaédricas) de cationes por otros con valencias diferentes. La presencia de la superficie interlamina así como de una débil carga en la misma, son características esenciales de este grupo de minerales [46,56].

Las combinaciones estructurales anteriormente especificadas, dan lugar a un sin número de aplicaciones de las bentonitas atribuidas a sus propiedades superficiales principalmente. Los criterios de clasificación de las bentonitas, utilizadas por la industria se basan en su comportamiento y propiedades fisico-químicas. La clasificación industrial más aceptada establece tipos de bentonitas en función de su capacidad de hinchamiento en agua:

- Bentonitas altamente hinchables o sódicas.
- Bentonitas poco hinchables o cálcicas.
- Bentonitas moderadamente hinchables o intermedias

Las bentonitas son usadas ampliamente en la industria, algunas son utilizadas en lodos de perforación, arenas de moldeo, peletización, absorbentes, adsorbentes, material de sellado, alimentación animal, catálisis, entre otras. [55,56].

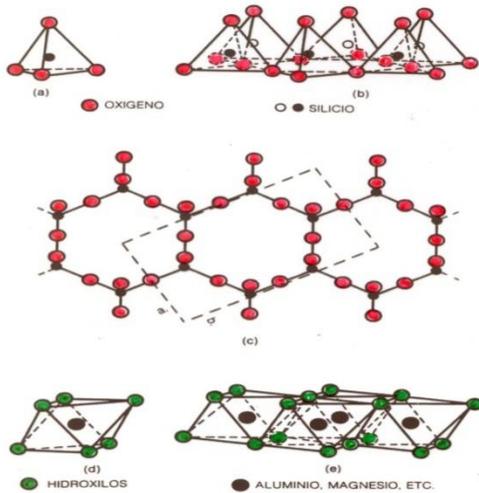


Figura 3. Unidad estructural básica de los filosilicatos [56].

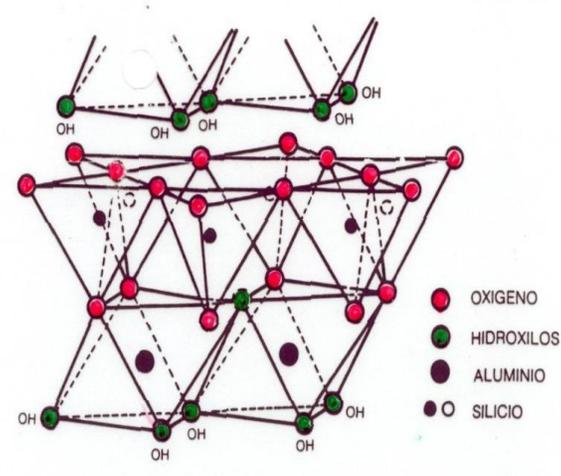


Figura 4: Estructura ideal de un filosilicato 1:1 dioctaédrico[56]

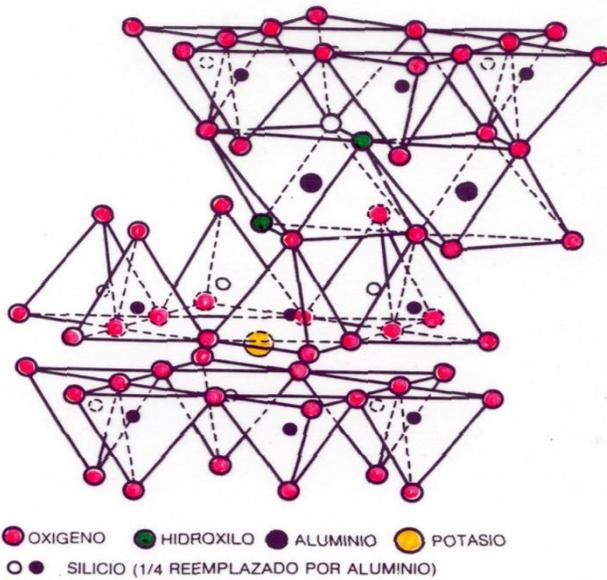


Figura 5. Estructura ideal de un filosilicato 2:1 dioctaédrico [56]

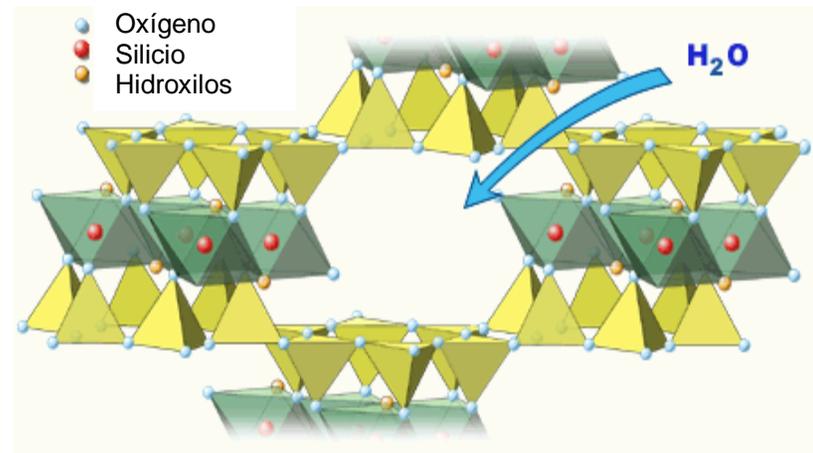


Figura 6. Estructura en 3D de un filosilicato

5.2.1. Propiedades fisicoquímicas

Las propiedades fisicoquímicas de la bentonita se derivan principalmente de sus propiedades superficiales, su morfología laminar, y de 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 [57].

5.2.2. 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 ésta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g . Las bentonitas poseen una elevada superficie específica (150-800 m^2/g), muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad [57,58].

5.2.3. Capacidad de intercambio catiónico

Las esmectitas son capaces de intercambiar, 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 (CEC) 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:

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

El primer tipo se conoce 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 de origen 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 el caso de las bentonitas, la capacidad de intercambio catiónico varía entre 70 y 130 meq/100 g. [46,57,59].

5.2.4. Hidratación e hinchamiento

La hidratación y deshidratación de la superficie interlaminar son también propiedades únicas de las esmectitas, y tienen una crucial influencia en los diferentes usos de la bentonita. 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 catión 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. Cuando el catión interlaminar es el Na^+ , las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, y si por el contrario, tienen Ca^{2+} o Mg^{2+} como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida [60].

5.2.5. Plasticidad

Las bentonitas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma un recubrimiento sobre las partículas laminares de esmectita 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 esmectitas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, extremadamente pequeño tamaño de partícula (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento. [57,61].

5.3. OBTENCIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LAS ORGANOARCILLAS

La capacidad de intercambio catiónico es una de las principales características que poseen los filosilicatos. Las arcillas bentoníticas poseen altos índices de

capacidad de intercambio catiónico propiedad que favorecen los escenarios para los tratamientos con sustancias que penetran en la estructura y puedan llegar a cambiar sus propiedades superficiales características. En el caso particular de estudio, se pretende invertir el carácter hidrofílico de la arcilla natural por un carácter organofílico y a la vez hidrofóbico **[47,81]**.

En años recientes, el Grupo de Investigación en Minerales Biohidrometalurgia y Ambiente de la Universidad Industrial de Santander ha desarrollado un amplio trabajo de investigación con el fin de establecer la posibilidad de aplicar arcillas, especialmente las de mayor capacidad de hincharse e intercambiar iones con el medio, al tratamiento de una variedad de efluentes industriales. Como resultado, se ha logrado establecer métodos apropiados para modificar las características superficiales de las arcillas con varios tratamientos (ácido, térmico**[16]**, orgánico **[49]**), las cuales han sido aplicadas al tratamiento de efluentes contaminados con iones de metales pesados tales como Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , y en el presente estudio, a la eliminación de aceites en medio acuoso **[82]**.

Procesos de modificación con ácidos, a través del ataque químico, buscan aumentar el área superficial de la arcilla, ocasionalmente también busca generar estructuras cristalinas que favorezcan la adsorción de cationes metálicos **[49]**. Los procesos de modificación térmica, se aplican con el fin de cambiar la estructura cristalina de la arcilla natural, para tal objetivo, la arcilla es sometida a la acción de altas temperaturas que además provocan la eliminación del agua superficial y de constitución, con el consecuente aumento del espaciado interlamilar, que promueva la remoción de los iones contaminantes específicos**[49]**. Por otra parte, en la activación termoácida, se elimina parte del Aluminio, hierro y magnesio de la estructura cristalina, dando lugar a una arcilla más porosa y electroquímicamente más activa, en esta activación también se

producen el reemplazo de cationes intercambiables Sodio y calcio (Na^+ , Ca^{2+}) ubicados en los espacios interlaminares de la arcilla natural. [47, 16, 83].

La modificación orgánica será la empleada en este estudio, usando como agente modificador una sal de amonio cuaternario. Estas sales al ingresar en la estructura producen una hinchazón de la misma debido a que sus cationes de intercambio se posan en las interlaminas de la arcilla desplazando a los que naturalmente posee la bentonita [14,39]. En la Figura 7 se muestra la sustitución de los cationes naturales de la arcilla (verdes) por los cationes de una sal de amonio (rojos).

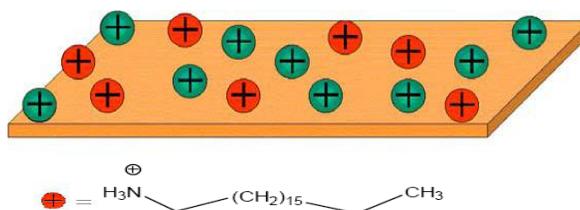


Figura 7. Cationes de intercambio presentes en las interlaminas de la bentonita [84].

Los principales factores que definen el grado de modificación en una arcilla son el tamaño del catión que se posa en la interlámina, la densidad de carga y el tamaño de la cadena de la sal de amonio empleada generando diversos espaciamientos basales. Estas características dan un indicio de la afinidad que puede llegar a tener la organoarcilla con las sustancias a remover, puesto que son índice de la capacidad de la misma para adsorber y retener en su estructura modificada, dichas sustancias. [84]

Como se ha dicho, en los efluentes industriales provenientes del proceso de extracción de aceite de palma, existe presencia de lodos, aceite en medio acuoso, que luego de tiempos suficientes de reposo, es posible apreciar con mayor claridad. Por tanto se puede decir que la floculación de las gotículas de aceite se puede dar de manera espontánea luego de periodos prolongados de reposo [25]

5.4 FLOCULACIÓN

La floculación es uno de los métodos que se han venido aplicando en la remediación de efluentes industriales. Este proceso se puede analizar como una secuencia de colisiones entre partículas en solución, cuyas cargas interfaciales han sido modificadas por efecto de sustancias químicas adicionadas a los efluentes, presentándose un cambio en el estado de las fuerzas intermoleculares así como también una variación de la tensión superficial. Según la naturaleza de las sustancias a remover, se aplican floculantes selectivos, puesto que existe una gama de floculantes iónicos, no iónicos y catiónicos [70].

Se puede decir que la floculación se desarrolla en dos etapas, una inicial (llamada Floculación pericinética) que es producida por el movimiento natural de las moléculas de agua y está inducida por la energía térmica (movimiento Browniano), y una segunda etapa (llamada Floculación ortocinética) basada en las colisiones de las partículas debido a un movimiento inducido del agua por energías externas (energía hidráulica o mecánica) [69-72]. Es importante tener en cuenta el grado de afinidad entre la arcilla y el aceite y el ángulo de contacto dada su influencia en la probabilidad de colisiones que promuevan la separación de las fases, aceite/agua.

En general, la floculación se puede definir como la acción de unir partículas desestabilizadas para formar mayores masas o flóculos, con el fin de promover su separación por efecto de la fuerza gravitacional, ya sea por sedimentación o flotación y su posterior filtración del agua tratada. Los procesos de coagulación-floculación son técnicas frecuentemente usadas para la remoción de sustancias contaminantes que producen color y turbiedad en el agua [73].

Los microflóculos formados inicialmente, producto del proceso de desestabilización que provoca la inmersión de la organoarcilla en las mezclas aceite de palma/agua o en las emulsiones industriales, se aglutinan formando

flóculos, causado por el efecto de la presencia de floculantes que se asocian fenómeno de transporte y aglomeración de los microfloculos, generalmente estas sustancias (floculantes) ejercen la función de ligandos entre las pequeñas aglomeraciones iniciales, como se observa en la figura 8. El crecimiento de los microfloculos depende de la permanencia y de la cantidad de energía aplicada (gradiente de velocidad) en los sistemas para generar aglomerados capaces de separarse de la matriz acuosa por efecto de la fuerza de gravedad. La energía aplicada puede ser suministrada al sistema por medios hidráulicos, mecánicos y/o neumáticos.



Figura 8. Floculante como puente entre partículas coloidales aglomeradas
(formación de flóculos más grandes) [74].

En conclusión, se dice que la floculación se puede analizar al seguir la secuencia de los mecanismos de transporte que en ella intervienen, y que son función de la energía térmica y el movimiento del fluido, además de la velocidad de separación de las fases [75]. Esta última para el caso particular de estudio, será la velocidad de sedimentación de la fase aceitosa, cuyo soporte o matriz será la arcilla modificada (aglomerado aceite de palma/arcilla modificada), y que puede ser cuantificada mediante la ley de Stokes, para régimen laminar de bajos Reynolds [76].

$$V = \frac{gD_p^2(\rho_0 - \rho_w)}{18\mu}$$

Donde:

V: Velocidad de separación de las fases (cm/h)

D_p: Diámetro de las partículas (micras)

ρ₀: Densidad relativa del agua

ρ_w: Densidad relativa del aceite

μ: Viscosidad del aceite.

Como se observa, la velocidad de sedimentación es proporcional al al cuadrado del diámetro de la partícula. Además, guarda relación directa con la diferencia de densidades entre el medio dispersante (agua) y el medio disperso (aceite), haciéndose nula cuando estas son iguales. Por otro parte es inversamente proporcional a la viscosidad del medio dispersante, lo que se favorece con la adición de calor a la mezcla [25,66]. Sin embargo en este caso particular de estudio, la alternativa de adición de calor para facilitar la separación, está condicionada por el hecho de que existe una temperatura crítica para la cual se tendrá descomposición del agente modificante en la estructura de la arcilla modificada, alterando posiblemente las propiedades organofílicas conferidas a esta en el proceso de modificación.

Los procesos de floculación y en general todo proceso que suponga separación de fases, está estrechamente ligado a la naturaleza y estabilidad de la emulsión matriz.

5.4.1 Emulsiones

Las emulsiones se consideran sistemas dispersos incoherentes y polidispersos. La fuerza soportada por la fase discontinua de la emulsión es función tanto de la densidad del medio disperso y dispersante (para este caso aceite y agua respectivamente), como del tamaño de partícula de aceite. Todos estos parámetros influyen a la hora de la desestabilización de la emulsión y es necesario estudiar su influencia en la acción de la arcilla orgánicamente modificada. En

procesos de desestabilización de emulsiones es de vital importancia, conocer la naturaleza de la carga eléctrica de las partículas, que puede ser determinada al ubicar a las partículas en un campo eléctrico, se notará que las partículas migran hacia el polo de carga opuesta (electroforesis). [78,79]

Las interacciones entre partículas son producidas por su carga eléctrica. Se pueden presentar factores de inestabilidad producidas por el movimiento continuo de partículas (fuerzas de atracción de Van der Waals) [71], además de factores de estabilidad que impiden la aglomeración de las partículas cuando estas se acercan unas a otras [72].

Son todos estos factores los que intervienen en la separación de fases en emulsión, sin embargo para el caso de estudio, en el proceso mismo de floculación se debe tener en cuenta la influencia de otros factores como:

- pH
- Temperatura de la fase continua
- Dosis de organoarcilla adicionada
- Velocidad de agitación
- Turbiedad inicial

La estabilidad de las emulsiones está directamente relacionada con la densidad y viscosidad de la fase dispersa[80], para este caso de estudio se utilizará aceite de palma. La federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite FEDEPALMA, reporta la composición del aceite de palma, como se consigna en la tabla 1:

Tabla 1. Composición del aceite de palma [10]

| Acidos Grasos | | | | | |
|-------------------|-------|----------------------|------|----------------------|------|
| Saturados 50% | | Monoinsaturados 39,0 | | Poliinsaturados 10,9 | |
| Láurico | 0,1% | Palmitoleico | 0,1 | Linoleico | 10,6 |
| Mirístico | 1,0% | Oleico | 38,9 | Linolénico | 0,3 |
| Palmítico | 43,8% | | | | |
| Esteárico | 4,8% | | | | |
| Araquídico | 0,3% | | | | |

Buena parte de estos ácidos grasos son precursores de agentes tensoactivos., lo que ocasiona la formación de emulsiones de manera espontanea, por la presencia de estos agentes activos que disminuyen la tensión interfacial de los componentes del efluente.

5.4.2 Estabilidad de suspensiones

Las partículas coloidales por efecto de su energía superficial, están sometidas a fuerzas de atracción y repulsión, del balance resultante entre ellas, depende la estabilidad de dicho sistema [75]. Se presentará aglomeración de partículas, si las fuerzas de atracción electrostática predominan, como consecuencia de las colisiones entre ellas, lo que conduce al rompimiento de emulsiones. Por otra parte, se favorecerá la estabilidad del sistema, si las fuerzas de repulsión son las predominantes, manteniendo las partículas separadas. El efecto de atracción es el resultado de las fuerzas de Van der Waals, mientras que las fuerzas de repulsión, provienen de la interacción entre las dobles capas eléctricas que rodean a la partícula, según el modelo clásico de DLVO. [72].

5.4.2.1. Carga Interfacial

Cuando un sólido o un líquido apolar está en contacto con una solución acuosa de electrólito, se puede decir en forma general que la superficie del sólido o la interfase líquido-líquido presenta un exceso de carga por unidad de área. Un exceso equivalente pero de signo contrario está ubicado en la fase acuosa a proximidad de la interfase. Ambas distribuciones de carga constituyen la llamada doble carga interfacial [69,65]. La carga interfacial, determinante en la estabilidad de coloides, es una variable gruesa en la preparación de emulsiones y en el proceso mismo de floculación.

5.4.2.2. Potencial zeta:

La estabilidad y propiedades físicas de las suspensiones está íntimamente ligada a las propiedades de los coloides, por lo que las características de una suspensión pueden ser modificadas al comprender las interacciones de un coloide individual

con otro, y con el medio que le rodea (fase continua). Los coloides poseen cargas individuales responsables de la estabilidad de la suspensión. Para visualizar la atmosfera iónica en la proximidad del coloide cargado se usa el modelo de la doble capa eléctrica propuesto por Derjaguin y Landau; y Verwey y Overbeek[65,69].

La doble capa eléctrica está constituida por una capa fija o de Stern, es la capa más cercana la partícula disuelta, y está formada por iones en la partícula y su respectivo contraión en la superficie. Seguida a la capa de Stern se encuentra la capa difusa, que es donde se disminuye el número de iones y contraiones. Luego de esta capa se encuentra una capa de neutralidad que es la última capa en la cual se consigue la neutralidad total de las cargas [65, 79].

La caída del potencial y la distancia desde el coloide hacia el medio continuo, es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el potencial zeta, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse. El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides. El potencial eléctrico zeta se puede medir experimentalmente por electroforesis. Da idea de la carga de la partícula (empieza en el límite de la capa de Stern y disminuye a través de la capa difusa). En conclusión se puede decir que cuanto el potencial zeta es lo suficientemente pequeño para que las micelas puedan aproximarse entre sí, las partículas coloidales se unen entre si y se produce la floculación, todo esto como producto de las fuerzas de atracción de Van der Waals [71, 79].

5.4.2.3. Doble capa eléctrica DLVO:

La diferencia de potencial eléctrico entre la superficie de la partícula y el líquido origina varios potenciales, que constituyen una doble capa eléctrica. Son estos los llamados potencial de Nernst (o en la superficie), potencial de Stern (o de la capa difusa) y potencial Zeta (o en el plano de cizalla) [72]. La teoría de la doble capa eléctrica, considera que cuando se acercan dos interfases, la fuerza resultante es la combinación de las fuerzas atractivas de Van Der Waals y de la fuerza de repulsión eléctrica. Además existe por supuesto la fuerza repulsiva de contacto, es decir aquella que se produce cuando la distancia es esencialmente cero, y que corresponde al concepto usual de compresibilidad. Esas tres fuerzas tienen una expresión matemática diferente, en particular las que se refiere a su variación con la distancia de las dos interfases que se acercan. La fuerza de repulsión eléctrica no es más que lo indicado por la ley de Coulomb, a saber una fuerza inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre las cargas [72-79]. En cuanto a las fuerzas atractivas de Van der Waals tienen en general una expresión inversamente proporcional a la potencia seis de la distancia intermolecular. En la figura 9 se presenta el esquema del modelo de la Doble capa eléctrica DLVO y el potencial Zeta.

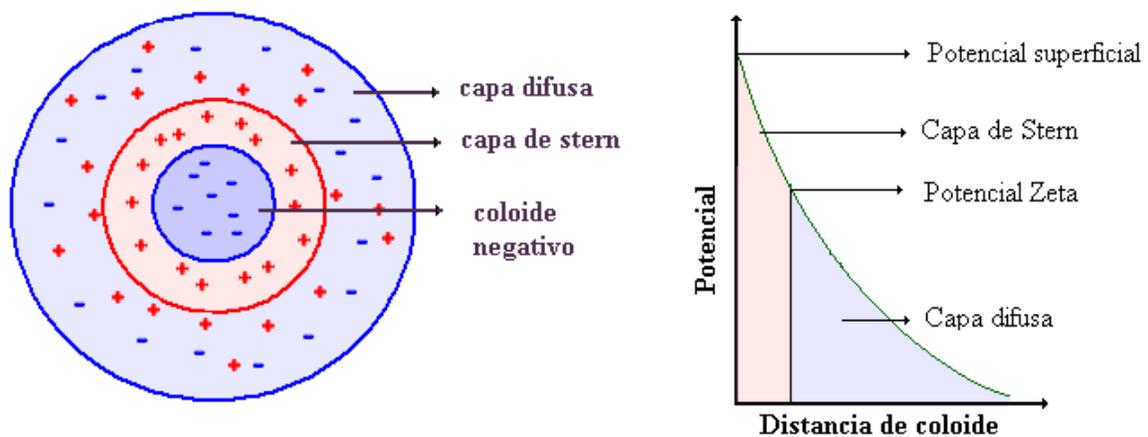


Figura 9. La doble capa eléctrica y el potencial Zeta. [79].

5.5. PROCESOS DE ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso que consiste en la migración de sustancias de una fase gaseosa o líquida hacia la superficie de un sustrato sólido. El fenómeno de adsorción se da en forma natural en sistemas físicos, biológicos y químicos. Los procesos de adsorción que emplean sólidos como el carbón activado y las resinas sintéticas son muy útiles en aplicaciones industriales y en la purificación de aguas residuales. En los procesos de adsorción de solutos, se identifican etapas sucesivas que implican la transferencia del adsorbato desde la matriz acuosa, hacia la superficie del adsorbente, proceso que depende en gran medida del Reynolds predominante en la fase continua, posteriormente se presenta la difusión del adsorbato en el interior del adsorbente para finalmente dar paso a la adsorción como tal, en donde las interacciones adsorbente-adsorbato gobernadas por adsorción física o fisisorción (predominio de fuerzas intermoleculares débiles) y/o adsorción química o quimisorción (proceso generalmente irreversible, dada la naturaleza covalente de las fuerzas predominantes) **[62,63]**.

El proceso de adsorción implica la transferencia de una sustancia de una fase a otra, con una consecuente acumulación de la sustancia sobre esta última. 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”. El término general “sorción”, engloba ambos procesos. **[64]**

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 [65].

La adsorción química o quimisorción se presenta debido a fuerzas de naturaleza química que predominan las interacciones entre adsorbente y adsorbato. En aplicaciones de remediación ambiental se presentan este tipo de fenómenos al compartir electrones entre el contaminante (adsorbato) y el sólido (adsorbente). Fundamentalmente es un proceso que depende del pH, de la temperatura, de la naturaleza química del sólido y de la concentración de las especies[3].

Los diferentes tipos de adsorción no son excluyentes el uno del otro (fisorción, quimisorción), de hecho es sabido que en sistemas naturales se dan diversas formas de adsorción en una misma superficie sólida. [44,16].

El volumen del material adsorbente requerido aumenta con la carga de soluto o adsorbato. De este modo, a altas concentraciones de soluto, las dimensiones que adquiriría un equipo de adsorción, hace que estos procesos sean poco viables económicamente. 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 lo han hecho el adsorbente elegido para eliminar una amplia gama de contaminantes como los aromáticos o los pesticidas [44,67]. Sin embargo, por su naturaleza no-selectiva, algunos compuestos orgánicos que son típicamente inocuos, y que con frecuencia se encuentran a concentraciones más elevadas que otros contaminantes peligrosos, pueden interferir en la eliminación de sustancias aun más perjudiciales. Debido a su bajo costo y excelente potencial en la retención de contaminantes, las arcillas modificadas se han presentado como una alternativa de manejo ambiental en efluentes industriales. Dependiendo de las características del adsorbato, la arcilla puede ser sometida a distintos procesos de

modificación según sea el caso, confiriéndole a la arcilla modificada características afines a los elementos a remover, ya sean iones metálicos, sustancias orgánicas entre otros.

5.5.1 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.

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 [68]:

- Tiempo de equilibrio
- Efecto del pH
- Efecto del medio iónico
- Efecto de la concentración inicial de soluto

5.5.2 Modelos empíricos de adsorción

Los dos modelos de isotermas de adsorción más utilizados para la recuperación de un único componente son los correspondientes a las ecuaciones de Langmuir (1915) y Freundlich (1939). 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 [25].

5.5.2.1 Isotherma 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 [25,67]:

- 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.

En la forma general de la isoterma de Langmuir intervienen parámetros que dependen de la naturaleza tanto del adsorbato como del adsorbente y se denota de la forma:

$$q_e = q_{max} \frac{b C_e}{1 + b C_e}$$

Donde:

q_{\max} = capacidad máxima de retención del adsorbente o capacidad de monocapa (g/g)

b= constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción y que refleja cuantitativamente la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato (L/g)

q_e : Cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente (g/g)

C_e : Concentración de adsorbato en la disolución (g/L)

5.5.2.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich 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. Esto responde a que los valores experimentales de adsorción de cationes inorgánicos, no cumplen la condición que todas las superficies del sorbente tienen la misma afinidad para las diferentes especies químicas del sorbato, lo que describiría una curva en lugar de una recta como el modelo de Langmuir plantea. [25,69]. La isoterma de Freundlich se expresa como:

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

Donde:

k: Mide la capacidad de adsorción de la fase sólida

n: Es un índice de la afinidad adsorbente-adsorbato

q_e : Capacidad de adsorción (g/g)

C_e : Concentración en el equilibrio (g/l)

La expresión de Freundlich es un caso especial para energías superficiales heterogéneas en que la constante 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 [25,68].

5.5.3 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

5.5.3.1. Modelos cinéticos de adsorción:

En aplicaciones industriales es de vital importancia la duración que implique cada operación, puesto que indirecta o directamente, este parámetro está relacionado con los costos totales de operación. Los procesos de adsorción de agente contaminantes de efluentes industriales, no son la excepción.

En el proceso de adsorción los fenómenos de transferencia de masa a través de la película líquida para alcanzar la superficie del sólido y difusión de adsorbente sobre la misma, gobiernan la cinética de adsorción. Algunos modelos cinéticos en los que la etapa de difusión es la etapa controlante son:

Modelo de Lagergren o pseudo primer orden:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Donde

q_e : cantidad de adsorbato por unidad de masa en el equilibrio

q_t , cantidad de adsorbato por unidad de masa en cualquier instante t

k_1 : constante cinética de adsorción de pseudo primer orden.

Este modelo se caracteriza por predecir adsorciones rápidas, cuando los datos experimentales no se ajustan a este modelo, existen diferencias significativas entre los sitios disponibles para la adsorción propuestos por el modelo y los sitios reales.

Modelo de pseudo segundo orden:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Siendo K_2 , la constante de segundo orden.

Modelo de Elovich:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \left[\ln \left(\frac{\alpha}{\beta} \right) \right] + \frac{1}{\beta} \ln t$$

Donde α y β , son constantes del modelo.

Difusión Parabólica:

$$\frac{q_t}{q_e} = R_d t^{0,5}$$

Los modelos cinéticos de orden 0, 1 y 2 suponen que el proceso de adsorción se da como una reacción entre el adsorbato y el adsorbente, formando un complejo adsorbato-adsorbente. Estos modelos se definen como:

Cinética de Orden 0:

$$c_{eq} = C_o - kt$$

Cinética de Orden 1:

$$\ln C_{eq} = \ln C_o - kt$$

Cinética de Orden 2:

$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_o} + kt$$

Siendo k , la constante cinética de cada modelo.[77]

6. METODOLOGÍA

El presente estudio tiene dos partes principales: primero, la obtención de un nuevo material organofílico a partir de un mineral arcilloso tipo montmorillonita, y segundo la aplicación de este material a la remediación de efluentes oleosos. Empleando una metodología apropiada, se busca estudiar las posibilidades de incrementar el valor agregado de estas sustancias naturales y su rango de aplicaciones, con miras al mejor aprovechamiento de sus propiedades. Investigaciones previas han demostrado que es posible mejorar las propiedades fisicoquímicas superficiales de la arcilla natural confiriéndole un carácter afín a los compuestos específicos que se desean remover de las soluciones acuosas, y en particular proporcionarle características organofílicas, aptas para la separación de componentes orgánicos en efluentes industriales. Es así como este trabajo de investigación se orienta al estudio experimental, a nivel de laboratorio, del proceso de remoción de aceite (según los requerimientos de la normatividad ambiental) presente en efluentes industriales provenientes de la extracción de aceite de palma, mediante un proceso de adsorción-floculación, utilizando para tal fin, arcilla modificada orgánicamente. Además de la contribución práctica del estudio, se busca analizar las variables fisicoquímicas que regulan la adsorción de aceites por parte de arcillas organofílicas, aspecto que ha sido escasamente estudiado y que al abordarlo permitiría fundamentar desarrollos futuros en este importante tema.

El trabajo inicialmente se enfoca a la obtención de la organoarcilla y su caracterización (Etapas 1 y 2) y posteriormente a su aplicación a la separación de aceite en mezclas aceite/agua y efluentes industriales (Etapa 3). Finalmente, con los resultados obtenidos experimentalmente, se analiza la interacción organoarcilla-aceite a partir de una concepción de adsorción-floculación teniendo en cuenta fenómenos eléctricos, influencia del pH, concentración de aceite, relación organoarcilla/volumen de mezcla, entre otros (Etapa 4).

6.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LA ARCILLA NATURAL Y MODIFICADA

La arcilla tipo montmorillonita empleada, proviene del Valle del Cauca; fue sometida a la evaluación de sus propiedades fisicoquímicas y mineralógicas para lo cual se realizaron las pruebas que se describen a continuación. Se realizaron análisis tanto para la arcilla natural como para la organoarcilla con el fin de apreciar los cambios estructurales que impartidos a la arcilla luego del proceso de modificación.

6.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis DRX se realizó en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB, y permitió llevar a cabo el análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras. Los perfiles de difracción se analizaron en cada muestra de arcilla modificada, con particular énfasis en los ángulos 2θ entre 2 y 20° , y se compararon con la arcilla natural para observar el respectivo desplazamiento interlamilar. El análisis se realizó mediante comparación del difractograma obtenido con los perfiles de difracción reportados en la base de datos del International Centre for Diffraction Data. (ICDD).

6.1.2 Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

El análisis de Espectroscopía de Infrarrojo se realizó en un equipo FTIR 8400S SHIMADSU con un rango de 500 a 4000cm^{-1} , empleando KBr al 2% como medio continuo. Este análisis se utilizó para la determinación de los posibles cambios en la estructura de la organoarcilla luego del proceso de modificación con amina cuaternaria.

6.1.3 Análisis de Potencial Zeta (ZPC)

El potencial Zeta se determinó tanto para las arcillas como para las organoarcillas preparadas, mediante un ZetaMeter® 3.0+ con suspensiones de concentración 0.1M de arcilla a varios pH. Se realizaron mediciones desde pH 2 hasta pH 10, ajustando la concentración con HCl 0.1M y NaOH 0.1M, manteniendo agitación constante. Con este análisis se determinó la carga superficial de las arcillas y organoarcilla.

6.1.4 Capacidad de Intercambio Catiónico CIC

La determinación de CIC se llevó a cabo por el método gravimétrico, tomando 5g de cada muestra de arcilla, dispersándola en acetato de amonio 1N, dejando en reposo durante 12 horas, con el fin de suministrar cationes en solución que desplacen a los iones intercambiables que la arcilla posee hasta llegar al equilibrio. Una vez se filtró, el precipitado obtenido se lavó varias veces con etanol del 95% para eliminar los excesos de sal de amonio, y luego con NaCl sin dejar secar mientras se realiza la adición. Finalmente, se tituló con NaOH y se calculó la CIC en meq/100g.

6.1.5 Superficie Específica (BET)

Una cantidad de muestra de peso determinado fue analizada con un equipo *Nova 1200 High Gas Sorption Analyzer*, al ser sometida a degasificación por 12 horas con lo que se busca retirar los gases entre poros. Con este análisis fue posible establecer el área específica disponible para la adsorción de cationes de intercambio. Este método es ampliamente utilizado para el cálculo de áreas de superficies sólidas.

6.1.6 Termogravimetría TG

La muestra fue sometida a análisis Termogravimétrico (TGA) con un TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer, con una velocidad de calentamiento de 7°/min bajo

flujo de nitrógeno, hasta alcanzar una temperatura de 600°C. Mediante este análisis se determinó las pérdidas en peso de las muestras según la naturaleza de su constitución.

6.1.7 Determinación de acidez

Para la determinación de la acidez, se prepararon muestras al 10% en peso de arcilla en agua destilada. El pH fue medido con un pHmetro marca Metrohm, manteniendo agitación constante.

6.1.8 Determinación de la densidad real:

El análisis de densidad se llevó a cabo para establecer la relación masa – volumen de la muestra de arcilla y organoarcilla, para lo cual se siguió la Norma ASTM C-329-88. (Ver anexo A).

6.2. MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA CON AMINA CUATERNARIA (OCTADECILAMINA C₁₈H₃₉N)

En esta etapa del estudio, según estudios anteriores [12,13] desarrollados en el laboratorio del Grupo de Investigación en Minerales Biohidrometalurgia y Ambiente **GIMBA**, para la modificación orgánica de arcillas bentoníticas Colombianas con sales de amonio (C₁₆H₃₅N), se procedió a modificar la arcilla natural con Octadecilamina **C₁₈H₃₉N**.

Los porcentajes a evaluar de agente modificador se seleccionaron partiendo de los valores encontrados como adecuados para lograr un nivel de modificación y de significativo cambio en el espaciado basal de la arcilla, - según los trabajos previamente realizados en el grupo GIMBA - , confiriéndole un carácter organofílico como efecto de las sustituciones isomórficas de iones. Se realizó un barrido teniendo como límite máximo de concentración 33% en peso, valor registrado como el de mejor desempeño, en relación costo-beneficio, en trabajos

anteriores [14,15]y con el que se reportó inversión del carácter hidrofílico de la arcilla natural, logrando la modificación de la bentonita.

Inicialmente, la arcilla se tamizó a través de una Malla Tyler Equivalente No. 100, se tomaron 50g de arcilla y esta se dispersó en 500 ml de agua destilada con agitación constante. Se agregó HCl 1.1M en 100 ml de agua destilada, y dicha mezcla se mantuvo en agitación constante durante dos horas. Transcurrido el tiempo de modificación, se dejó la muestra en reposo 12 horas para después ser centrifugada y llevada a 50 °C por 12 horas con el fin de remover la humedad presente. Finalmente la muestra seca se maceró y se tamizó en malla Tyler 100 con el fin de homogenizar el tamaño de partícula en la muestra.

6.3 EVALUACIÓN DE LA ORGANOARCILLA EN EL PROCESO ADSORCIÓN-FLOCULACION EN MEZCLAS SINTÉTICAS ACEITE DE PALMA/AGUA

Se realizaron ensayos preliminares (con mezclas de aceite libre/agua) de carácter exploratorio con el fin de establecer rangos de trabajo en los que se tendría un mejor desempeño de la organoarcilla modificada al 33% para la remoción de aceite de palma, mediante el proceso de adsorción-floculación. Las concentraciones de las mezclas de aceite libre utilizadas fueron similares a las reportadas en los efluentes industriales provenientes del proceso de extracción de aceite de palma (entre 9 y 15 g/l gramos de aceite/litro de efluente). En esta etapa se evaluó la influencia de la concentración de organoarcilla, concentración de aceite, tiempo de contacto e intensidad de agitación. Para tales propósitos se prepararon mezclas sintéticas aceite agua en presencia de un tensoactivo de nombre comercial Tween 80, de la casa Merck. Para tales propósitos se recurrió al desarrollo de un diseño experimental factorial 2^4 . El aceite usado fue de densidad 0,92 g/ml, suministrado directamente por una empresa extractora de la región.

Posteriormente, con base en los resultados reportados en los ensayos preliminares, se procedió a evaluar el desempeño de las muestras de organoarcilla (modificadas con distintos porcentajes de $C_{18}H_{39}N$) en mezclas sintéticas aceite/agua, con características similares de estabilidad (tiempo de separación física, concentración de aceite) a las encontradas en los efluentes industriales. Para tales efectos, se realizó un barrido con todas las muestras de organoarcilla (desde la A5 a la A33) para confirmar la inversión del carácter hidrofílico de la arcilla natural tomada como material de partida, poniendo de manifiesto la afinidad del material resultante por el aceite presente en mezcla. La variable respuesta fue el nivel de remoción de aceite para cada una de las condiciones experimentales evaluadas. Se estimaron los rangos de tiempo, agitación, relación gramos de organoarcilla/ml de aceite (área disponible para adsorción) y las variables más influyentes desde el punto de vista fisicoquímico sobre el proceso de remoción de aceite.

El porcentaje de remoción de aceite en cada prueba se determinó a través de método gravimétrico para grasas y aceites, Norma ASTM PS74-98 como se indica en el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (Ver anexo B). En este ensayo, se tomó un volumen fijo de muestra (entre 200ml y 500ml), que previamente ha sido preservada con ácido clorhídrico (1:1) hasta pH menor de 2. Posteriormente esta mezcla fue transferida a un embudo de separación, realizando lavados con un solvente (n-hexano), dejando estratificar y posteriormente se transfirió la mezcla a un embudo de filtración que contenía papel de filtro con sulfato de sodio, recogiendo el filtrado. Este lavado se repitió varias veces, a continuación el solvente se secó y dejando solo el material oleoso. Por diferencia de pesos, fue posible determinar el contenido de aceite en la muestra.

El análisis estadístico del comportamiento de la variable respuesta se realizó mediante un análisis matemático utilizando el software STAT-Graphics. Se

estableció el grado de influencia de las variables (organoarcilla, tiempo de agitación, velocidad de agitación, concentración de aceite) que intervienen en el proceso de remoción de aceite. Esta información sirvió para determinar los valores más adecuados para la posible aplicación de organoarcillas bentoníticas en la remoción de aceite en efluentes industriales provenientes del proceso de extracción de aceite de palma.

6.4. PLANTEAMIENTO DE LOS POSIBLES ESCENARIOS DE INTERACCIÓN ACEITE/ARCILLA EN MEZCLAS SINTÉTICAS Y EFLUENTES INDUSTRIALES:

Una vez establecidos los rangos de las variables que permitieron los mejores resultados en porcentaje de remoción de aceite, se procedió a realizar el ajuste y propuesta de un modelo para las isotermas de adsorción. En esta etapa, una vez establecido el potencial removedor de la organoarcilla bentonítica, se procedió a llevar a cabo ensayos de adsorción sobre organoarcilla. En esta etapa se ajustaron los resultados obtenidos a un modelo apropiado (Langmuir o Freundlich), con el fin de predecir el comportamiento de la adsorción de aceite para las diferentes condiciones estudiadas. El mismo procedimiento se aplicó para los efluentes industriales provenientes del proceso de extracción de aceite de palma.

7. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Siguiendo la metodología descrita, se presentan a continuación los resultados en tres secciones. La primera parte se dedica a la caracterización tanto de la arcilla natural como modificada (con distintos porcentajes de agente modificador). En segunda instancia se reportan los resultados de capacidad de retención de aceite de la organoarcilla y por último se presentan el análisis del proceso de adsorción-floculación y el ajuste de los resultados a las isothermas de adsorción.

Tomando como base estudios realizados en el Grupo de Investigación en Biohidrometalurgia y Ambiente de la UIS (GIMBA), se procedió a la modificación de la arcilla natural. [14-15] Se evaluaron distintas concentraciones de agente modificador $C_{18}H_{39}N$ en rangos entre 5 y 33%, con el fin de establecer el límite mínimo con el que se logra la inversión del carácter hidrofílico de la arcilla natural, por un nuevo carácter a la vez organofílico e hidrofóbico de la organoarcilla obtenida luego del proceso de modificación. La Tabla 2 presenta la codificación empleada para la identificación de las muestras de organoarcilla obtenida con distintas concentraciones de modificador orgánico.

Tabla 2. Muestras de organoarcilla modificadas en soluciones con distintos porcentajes de $C_{18}H_{39}N$.

| Muestra | Concentración de $C_{18}H_{39}N$ |
|---------|----------------------------------|
| A5 | 5% |
| A10 | 10% |
| A15 | 15% |
| A20 | 20% |
| A25 | 25% |
| A33 | 33% |

7.1 CARACTERIZACIÓN FISCOQUIMICA Y MINERALÓGICA DE LA ARCILLA NATURAL Y DELA ORGANOARCILLA

En las tablas3 y 4 se consignan los resultados de los ensayos de caracterización de la arcilla natural empleada,clasificada mediante malla Tyler No. 100.

Tabla 3. Caracterización fisicoquímica de la arcilla natural y modificada

| Parámetro | Valor |
|--------------------------|-------------------------|
| CIC | 60 meq/100g |
| Porcentaje de Humedad | 4,05 |
| Densidad Real | 2,40 g/cm ³ |
| Acidez (pH) | 10,50 |
| Potencial Zeta* | -10 mV |
| Perdidas por Calcinación | 12,35% |
| Superficie específica | 64,77 m ² /g |

Tabla 4. Composición química de bentonita (% peso)

| Grupo | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | MgO | CaO | Ti ₂ O | K ₂ O | LOI |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------|------|-------------------|------------------|-------|
| % | 47,80 | 19,47 | 10,16 | 2,36 | 3,33 | 0,98 | 1,01 | 2,47 | 12,35 |

Los resultados del análisis químico por absorción atómica reportados en la tabla4[14] de la bentonita empleada como material de partida se acercan a la composición ideal de las arcillas bentoníticas sódicas [34], (57,49% SiO₂, 20,27% Al₂O₃, 3,94% Fe₂O₃, 2,87% Na₂O).

7.1.1 Resultados de Difracción de rayos X (DRX)

Los resultados de difracción de rayos X de la arcilla natural registraron la presencia de especies mineralógicas que se consignan en la tabla 5. Además se observó un ángulo de difracción $2\theta=6.6^\circ$ equivalente a un espaciado basal de 13,1582 Å.

Tabla 5. Especies mineralógicas de las muestras de arcilla.

| Fase cristalina | Nombre |
|-----------------|---|
| Cuarzo | Si O ₂ |
| Albita | Na Al Si ₃ O ₈ |
| Lizabardita | Mg ₃ Si ₂ (OH) ₄ O ₅ |
| Cristobalita | Si O ₂ |
| Moscovita | K (Al ₄ Si ₂ O ₉ (OH) ₃) |
| Anatasa | Ti O ₂ |
| Caolín | Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄ |
| Montmorillonita | (Na, Ca) _{0,3} (Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . XH ₂ O |

El análisis de Difracción por rayos X (DRX) de las organoarcillas, reportó un significativo aumento en el espaciado basal si se compara con la arcilla natural, alcanzando valores del orden de 35 Å. Los difractogramas se muestran en la Figura 10. El desplazamiento del pico característico de la arcilla natural (13.1582 Å), se atribuye al efecto de la intercalación de la sal de amonio en la galería de la arcilla, dando lugar a diferentes niveles de desplazamiento basal durante la modificación, como resultado de una serie de interacciones entre la arcilla y el agente modificador. Se presume que durante el proceso de modificación inicialmente se presenta adsorción de la amina sobre la superficie de la arcilla natural seguida de una intercalación y finalmente se presenta el intercambio catiónico, promoviendo la protonación de la amina. Los iones de intercambio de la arcilla que se aloja en las galerías de la arcilla, son desplazados por la estructura de la amina, generando una nueva estructura (organoarcilla) con un carácter hidrófobo y a la vez organofílico.

La muestra de arcilla A15 presentó un mayor espaciado basal, alcanzando 35,3381 Å, para un ángulo de difracción 2θ igual a 2.5, lo cual significa un aumento de 22,1799 Å en su espaciado basal original. Se presentó un incremento del espaciado interlamina en las 6 muestras analizadas, alcanzando mayores valores para las muestras A15, A20, A25 y A33. Para las muestras A5 y A10, que son las muestras con menores porcentajes de sal de amonio en el proceso de modificación orgánica, no se presentaron aumentos en el espaciado basal superiores a 1 Å, por lo cual se puede asumir que estas muestras aún conservan

el carácter hidrofílico y organofóbico de la arcilla natural [85,86]. Esta observación se deberá reflejar cuando la organoarcilla entre en contacto con la fase oleosa de las mezclas aceite-agua. Es de esperarse que el aumento en el espaciamiento interlaminar de la arcilla, y por consiguiente su mayor carácter organofílico, contribuyan a una mayor remoción de aceite al momento de aplicarla en las mezclas aceite de palma-agua.

7.1.2 Análisis mediante Espectroscopia de Infrarrojo

En el análisis por Espectroscopia de Infrarrojo (Ver Figura 11) para la muestra de arcilla natural, se presentan bandas de absorción a 3620 cm^{-1} (vibraciones de grupos OH estructurales), 3437 cm^{-1} (vibración característica de las arcillas que se agrupan como montmorillonitas), 1610 cm^{-1} (agua interlaminar H-O-H), 1030 cm^{-1} y 770 cm^{-1} (vibraciones de estiramiento Si-O), 680 cm^{-1} (cuarzo) y señales a 523 cm^{-1} (correspondientes a vibraciones Si-O-Al). En los espectros de las organoarcillas (Figura 12) se presentan nuevos picos entre 2930 cm^{-1} a 2870 cm^{-1} , atribuidos posiblemente a los enlaces C-H y a tensiones hidroxílicas. Así mismo, se observa el aumento de la tensión del grupo NH_3^+ representado en el pico a 1640 cm^{-1} , el cual se pronuncia más a medida que aumenta el contenido de sal de amonio en la organoarcilla, y a la vez que se revela a 1466 cm^{-1} un ligero pronunciamiento atribuido a las tensiones debidas a los grupos Si-O. Los Espectros tanto para la arcilla natural como para la organoarcilla modificadas a distinta concentración de agente modificador se muestran en las Figuras 11 y 12.

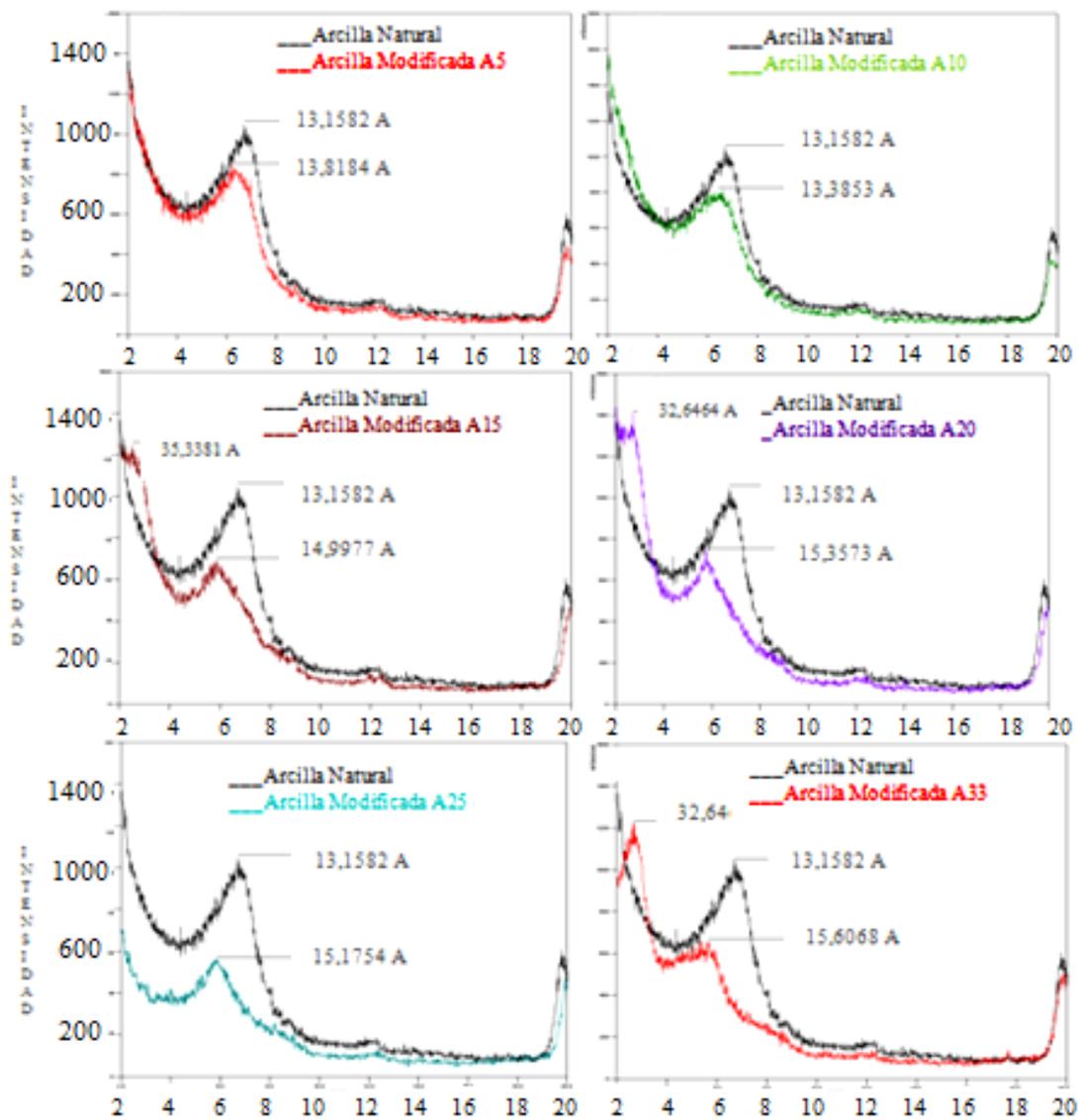


Figura 10. Comparación entre la arcilla natural y la arcilla modificada con diferentes porcentajes de agente modificador y su efecto sobre el espaciado basal.

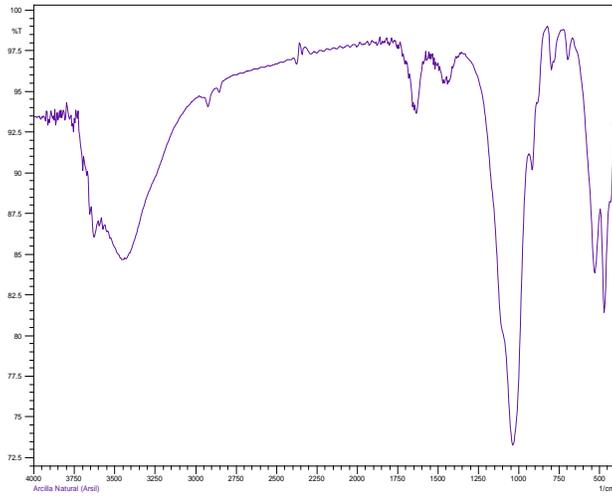


Figura 11. Espectro de Infrarrojo para la arcilla Natural.

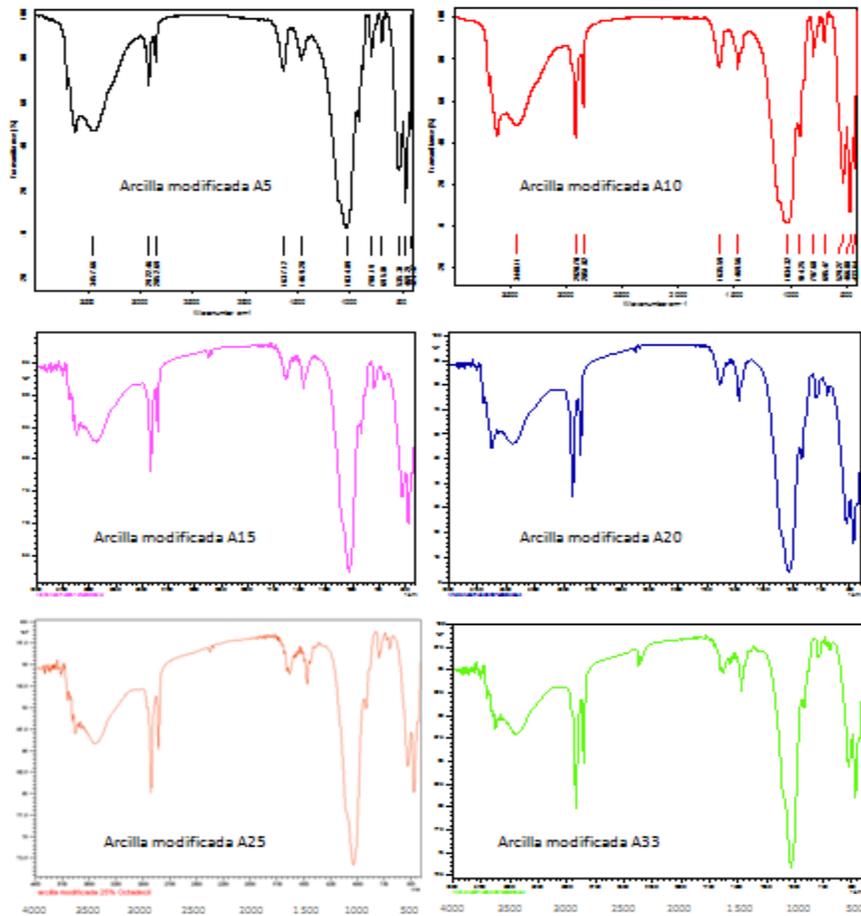


Figura 12. Espectros IR para las organoarcillas a diferentes porcentajes de sal de amonio como agente modificador.

Tabla 6. Reporte de Espectroscopía de Infrarrojo para la arcilla natural.

| Frecuencia (cm ⁻¹) | Grupos Funcionales |
|--------------------------------|--|
| 3500-4750 | Enlaces de hidrógeno del agua interlaminar con los oxígenos superficiales. |
| 3400 | Enlaces H-O-H |
| 3600-3700 | Asociado al grupo Oh |
| 3680-3550 | Grupos OH en la estructura mineral |
| 1000, 1110 y 950 | Enlaces Si-O |
| 720 | Feldespatos |

7.1.3 Capacidad de Intercambio catiónico (CIC) de las organoarcillas

Como se observa en la tabla 7, las muestras modificadas con menores cantidades de agente modificador al 5 y 10% respectivamente, denominadas Muestras A5 y A10, los valores de CIC siguen siendo cercanos a los reportados por la arcilla natural, lo que evidencia que el carácter hidrofílico de la arcilla natural, se mantiene sin variar en gran medida.

Tabla 7. Capacidad de intercambio catiónico muestras de organoarcilla

| Organoarcilla | A5 | A10 | A15 | A 20 | A 25 | A 33 |
|--------------------------|----|-----|-----|------|------|------|
| CIC (meq/100g) | 57 | 55 | 9.8 | 9.2 | 6.6 | 7.2 |

Por otra parte, las muestras A15, A20, A25 y A33, registran drásticos cambios en los valores de CIC con respecto a la arcilla natural, lo cual confirma que se efectuó una reacción de intercambio entre los cationes de la amina protonada (NH₃⁺) y los cationes interlaminares de la arcilla. Estos resultados concuerdan con los reportes de los ensayos de DRX donde se observó un aumento en el espaciado basal de la organoarcilla, producto de la instalación de las cadenas de amina cuaternaria en las galerías de arcilla.

7.1.4 Determinación de Potencial Zeta

Como se observa en la figura 13, las muestras A5 y A10 registran un potencial zeta positivo para todo el intervalo de pH evaluado, al igual que la arcilla natural, resultado que concuerda con lo reportado para DRX. Por otra parte, las muestras

que registran inversión de su carácter hidrofílico inicial, presentan puntos isoeléctricos para valores de pH entre 8 y 9, lo que indica un cambio en la carga superficial de la arcilla en comparación con la carga negativa que posee la bentonita natural, debido al proceso de modificación con octadecilamina. Se puede apreciar que la mayor carga (mV) se encuentra cuando el pH es cercano a 2.

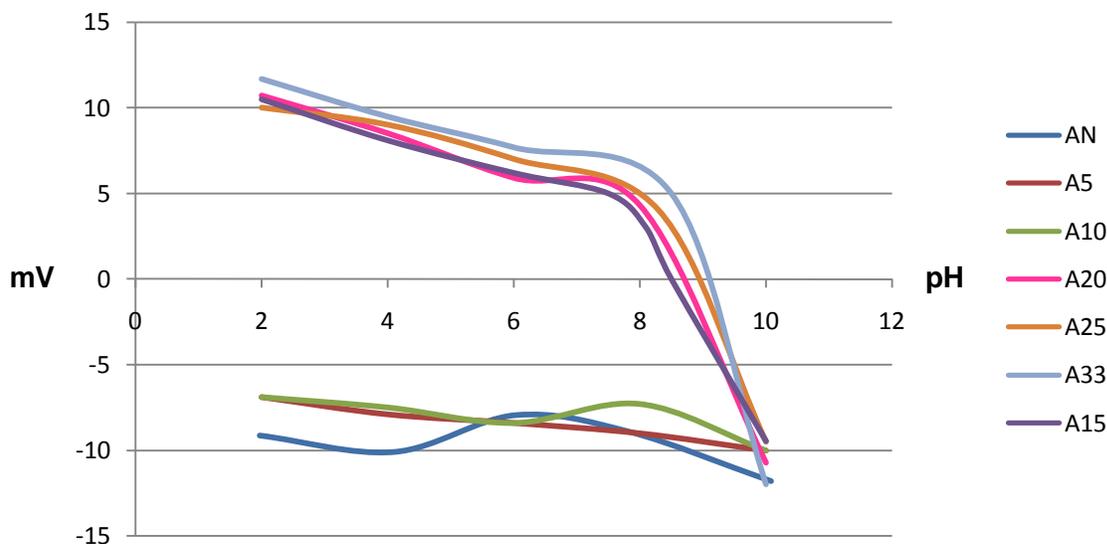


Figura 13. Potencial Zeta para las muestras de organoarcilla.

7.1.5 Resultados del Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de la arcilla natural reportó dos pérdidas significativas de peso, En primer lugar, una disminución progresiva entre 20 y 140°C con una disminución de 7% en peso, atribuido a la pérdida de humedad superficial e interlaminar correspondiente a agua adsorbida físicamente. Posteriormente se observa que en el rango comprendido entre los 420 y 600 °C, se registra una pérdida del 6% que se atribuye a la pérdida de agua de constitución debida a la eliminación de los hidroxilos ligados a la red cristalina, comportamiento característico de las arcillas montomorilloníticas. Luego del proceso de modificación, se observan cambios apreciables en el peso del material a partir de 200°C a partir de los 200°C. El retraso en el inicio de la descomposición

del material se atribuye posiblemente la disminución del agua superficial de la organoarcilla. El constituyente orgánico se descompone entre los 220 a 400°C. La organoarcilla reporta una disminución total de su peso de aproximadamente 18% durante todo el proceso de calentamiento. Para el análisis de termogravimetría se empleó la muestra A15, que se obtuvo con menor porcentaje de agente modificador y que reportó una inversión del carácter hidrofílico de la arcilla natural. Estos resultados se corroboraron al evaluar la capacidad de retención de aceite de todas las muestras de organoarcilla (A5 a A33). El termograma se observa en la figura 14.

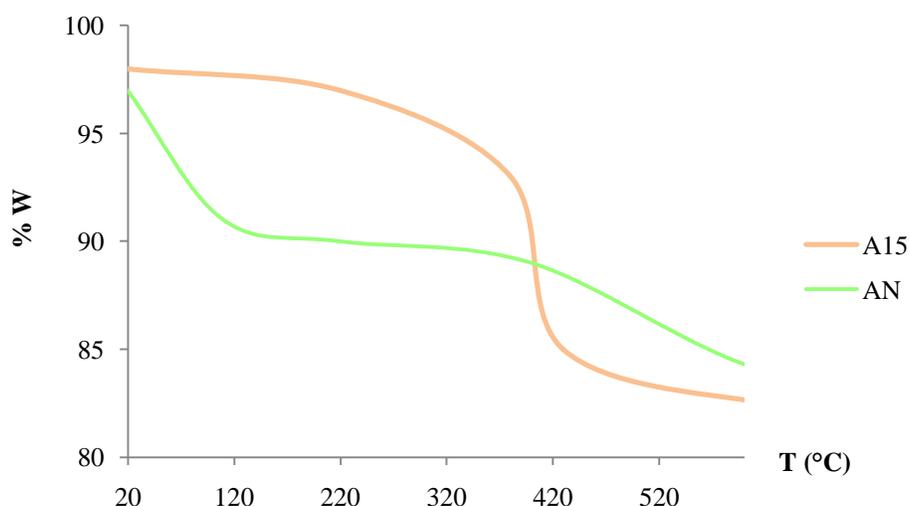


Figura 14. Curvas de pérdida de peso de la arcilla natural

7.2 EFECTO DE LA ORGANOARCILLA EN MEZCLAS ACEITE DE PALMA/AGUA Y EFLUENTES INDUSTRIALES

En trabajos anteriores [14, 15, 82] empleando sales de amonio como modificador se ha demostrado la organofiliidad de la arcilla modificada al 33%, y por lo tanto, para las pruebas preliminares, la muestra A33 se tomó en esta como muestra de partida para la evaluación de la capacidad de retención y posterior remoción de aceite, y la influencia de la concentración de la misma en mezcla. Una vez identificadas las variables mas robustas en el proceso de remoción de aceite, se

procedió a evaluar el desempeño de las demás muestras de organoarcilla (A5 a A25) con el fin de determinar la influencia de la concentración de agente modificador en la estructura de la organoarcilla. Las muestras de arcilla modificada fueron aplicadas en la remoción de aceite presente en mezclas aceite/agua con diferentes concentraciones de aceite, comprendidas entre los 5 g/l y 15 g/l (gramo de aceite por litro de mezcla). Este rango de concentración de aceite en mezcla se seleccionó con base en los reportes promedio de concentración de aceite presente en los efluentes finales del proceso de extracción de aceite de palma [10]. La densidad del aceite de palma usado en mezclas sintéticas fue de 0.92 g/cm³. Para el estudio de la remoción de aceite se acudió a un diseño experimental 2⁴, cuyos factores y niveles se consignan en la tabla 8.

Tabla 8. Factores y niveles estudiados para la remoción de aceite

| Proceso de remoción de aceite | | | | |
|-------------------------------|---------------|---|-----|-----|
| | Factores | Unidades | (-) | (+) |
| A | Organoarcilla | g/oa/l (gramos de organoarcilla/ml aceite) | 0,3 | 0,5 |
| B | Aceite | g/oi/l (gramos de aceite / litro de efluente) | 9 | 15 |
| C | Tiempo | Min. | 5 | 10 |
| D | Agitación | rpm | 400 | 600 |

Las mezclas sintéticas aceite/agua, (preparadas con tensoactivo polioxietileno sorbitano monooleato) de nombre comercial Tween 80), registraron valores de potencial Zeta entre los -12,46 a -15,3 mV. Diversos autores han estudiado aplicaciones de organoarcillas para la eliminación de material orgánico con miras a aplicaciones en remediación ambiental [67, 86, 87] quienes definen el proceso de remoción en dos fases consecutivas; fenómeno de difusión mecánica, seguido de difusión de superficie [38].

Los resultados de remoción de aceite así como los efectos principales, se observan en las figuras 15 y 16.

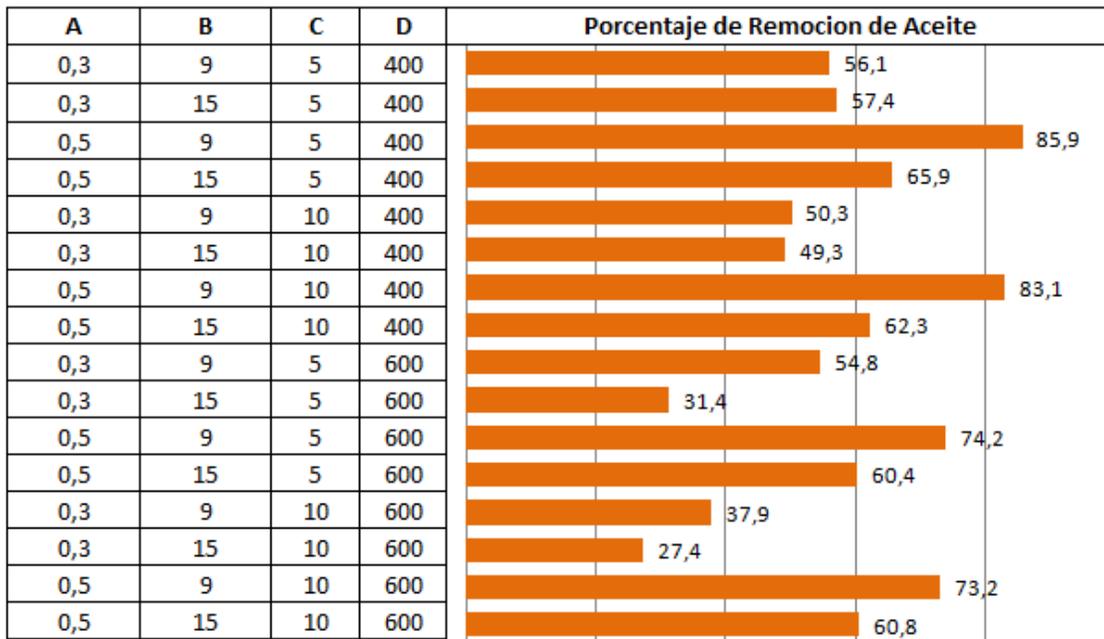


Figura 15. Reporte de remoción de aceite para diseño 2⁴ inicial

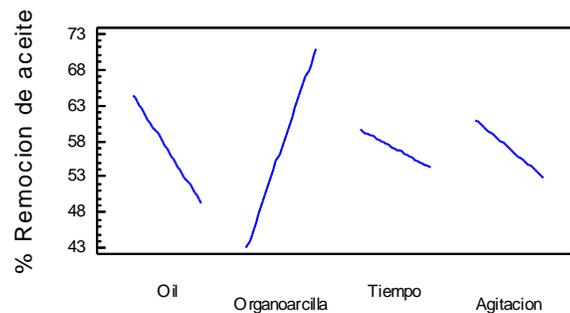


Figura 16. Grafico de efectos Principales para la remoción de aceite.

Como se observa en la figura 16, la remoción de aceite aumentó a medida que se incrementó la concentración de arcilla, mientras que el aumento del tiempo de contacto junto con el aumento de la agitación y el contenido de aceite produjeron una reducción en el porcentaje de aceite removido para los rangos estudiados. La combinación que reporta las remociones más altas se da para los rangos alrededor de 0,5 g_{oa}/ml aceite, 9 g_{oil}/l, 5 min y 400 rpm.

Como se observa en la figura 15, el gráfico de efectos principales para la remoción de aceite reporta que el aumento del contenido de organoarcilla, es el factor con mayor influencia en el diseño estudiado, por lo que se procedió a evaluar de

manera progresiva y ascendente, el efecto del aumento del área disponible para la remoción, como se consigna en a continuación.

7.2.1 Efecto del área disponible para la adsorción

Con el propósito de encontrar la máxima remoción posible y la dosificación adecuada de organoarcilla para tal fin, se estudiaron rangos ascendentes de concentración de organoarcilla en relación con la concentración de aceite, como se observa en la figura 8, en donde **R** es el cociente entre los gramos de organoarcilla requeridos por ml de aceite presente en mezcla (g_{oa}/ml_{oil}). Se realizó un barrido con todas las muestras de organoarcilla para confirmar la inversión de su carácter hidrofílico original por organofílico e hidrófobo luego de haber sido sometidas al proceso de modificación con amina cuaternaria $C_{18}H_{39}N$.

Dadas las propiedades superficiales de las arcillas tipo bentonita, al ser sometidas al proceso de modificación con aminas cuaternarias, específicamente con Octadecilamina y obtener así un material hidrófobo, la estructura resultante contiene en sus láminas iones nitrogenados, provenientes de la cadena de amina cuaternaria que ahora se aloja en las galerías de la organoarcilla, confiriéndole así una carga superficial positiva, como se confirmó con la lectura del potencial zeta (ver figura 13). Según diversos autores cuando la organoarcilla (obtenida tras la modificación con sales de amonio cuaternario) es puesta en contacto con la mezcla aceite/agua o la muestra de efluente emulsionado, la amina inicia la formación de sales de sodio, al interactuar con los aniones monovalentes del sistema acuoso unidos débilmente a la cadena carbonada, seguidamente la cabeza organofílica de la amina se asocia con los glóbulos de aceite, para iniciar el proceso de adsorción sobre la estructura de arcilla y la posterior formación de flóculos.[6, 11, 23, 36]

En la figura 3 se observa que las muestras A5 y A10 presentan remoción nula de

aceite, lo que se atribuye principalmente a la relativa baja concentración de octadecilamina en el proceso de modificación conduciendo a un bajo carácter organofílico. Este resultado es coherente con el análisis de DRX, en el que no se reportaron sustanciales cambios en el espaciado basal de las organoarcillas A5 y A10, por lo cual se descartan estas muestras para posibles aplicaciones en la remoción de sustancias oleosas. De las restantes muestras de arcilla, la que reporta un mayor porcentaje de remoción es la arcilla A15, que también es la muestra que reportó mayor espaciado basal luego del proceso de modificación con sales orgánicas. Es además la muestra que menor porcentaje de agente modificador requiere para lograr altas remociones de aceite, en comparación con las demás muestras (**A20**, **A25** y **A33**) que reportaron porcentajes similares de remoción de aceite.

Las muestras de la A15 a la A33, reportan remociones superiores a lo establecido por la norma ambiental vigente, que contempla una remoción superior al 80% en carga, con respecto a la carga inicial. Se observa también que existe un punto límite para el cual se alcanza la mayor remoción de aceite, luego de rebasar este punto, la remoción de aceite disminuye. La muestra de organoarcilla A15, presentó los valores más altos de remoción de aceite, y a medida que aumentó la concentración de agente modificador en las muestras, la remoción de aceite fue levemente menor, además el punto de capacidad máxima de remoción para cada una de ellas, se encontró a menores valores de **R**, como se consigna en la tabla 9, siendo **R** la relación en p/v (gramos de organoarcilla / ml de aceite). Estas pruebas se realizaron para valores fijos de agitación a 400 rpm y tiempos de 5 minutos, valores registrados como los más favorables en las pruebas preliminares, en donde se evaluaron concentración de organoarcilla, concentración de aceite, tiempo de contacto y agitación, como se consignó en la tabla 8.

Como se ha dicho, existe un punto máximo de remoción para todas las organoarcillas. Sin embargo, este punto se encuentra a menores valores de **R** a medida que aumenta la concentración de $C_{18}H_{39}N$ en la galería de la organoarcilla.

Sin embargo, se observa que todas las muestras tienen comportamiento similar y porcentajes máximos de remoción cercanos entre sí luego de este punto como se observa en la figura 17. Además, el aumento en la concentración de organoarcilla en las mezclas aceite de palma/agua reduce la remoción de aceite, comportamiento atribuido a las posibles interacciones repulsivas que se pueden presentar entre las partículas de organoarcilla con igual carga, conduciendo a una fuerza repulsiva neta resultante en el sistema aceite/agua/organoarcilla con una consecuente disminución del porcentaje de remoción de aceite.

Dado que la muestra de organoarcilla A15 reporta el mejor porcentaje de remoción de aceite, fue esta la concentración de modificador seleccionada para modificar la arcilla requerida en la siguiente etapa del estudio, que se orientó a evaluar la posible aplicación de organoarcillas en la remoción de aceite presente en efluentes industriales.

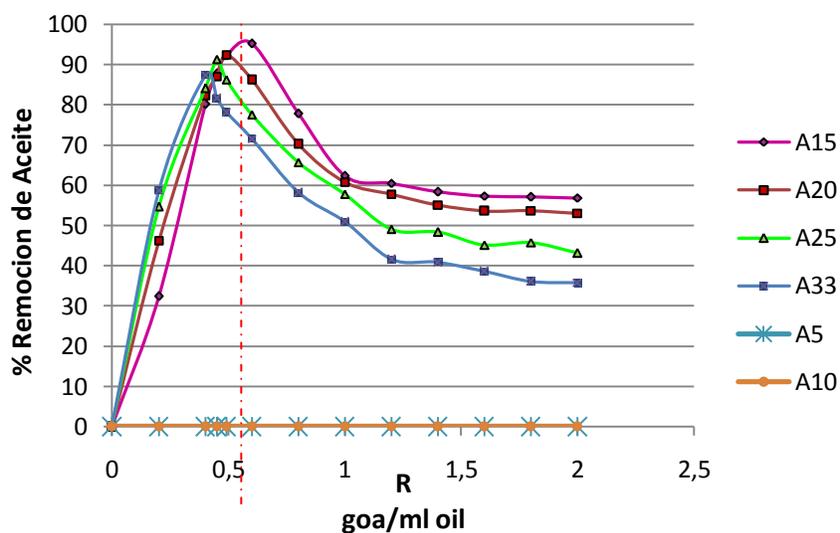


Figura 17. Efecto de la cantidad de arcilla sobre el porcentaje de Remoción de aceite en mezclas aceite de palma/agua.

Tabla 9. Datos de % de remoción de aceite.

| Porcentaje de remoción de Aceite | | | | |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| R* | A15 | A20 | A25 | A33 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0.2 | 32.4±1.3 | 46.3±3.2 | 54.7±3.4 | 58.8±4.5 |
| 0.4 | 80.2±2.4 | 82.3±2.2 | 84.1±2.1 | 87.4±2.5 |

| | | | | |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------|
| 0.45 | 87.8±2.7 | 87.1±3.5 | 91.3±1.9 | 81.6±3.2 |
| 0.49 | 92.2±3.1 | 92.4±1.4 | 86.3±1.6 | 78.2±2.6 |
| 0.6 | 95.2±1.3 | 86.2±3.7 | 77.6±3.2 | 71.6±2.5 |
| 0.8 | 77.8±3.2 | 70.2±3.2 | 65.7±3.5 | 58.2±3.7 |
| 1.0 | 62.3±2.1 | 60.8±3.6 | 57.8±2.4 | 50.9±1.8 |
| 1.2 | 60.5±3.5 | 57.8±4.3 | 49.1±3.4 | 41.6±2.8 |
| 1.4 | 58.4±2.8 | 55.1±3.2 | 48.4±2.8 | 40.9±2.2 |
| 1.6 | 57.3±3.6 | 53.6±2.3 | 45.2±2.9 | 38.6±2.0 |
| 1.8 | 57.1±3.2 | 53.7±2.2 | 45.8±4.1 | 36.1±2.7 |
| 2.0 | 56.9±1.7 | 53.1±2.6 | 43.2±3.2 | 35.8±4.8 |

R:* gramos de organoarcilla / ml de aceite

Como se observa en la figura 17, todas las muestras de organoarcillas presentan comportamientos cercanos al lineal para $R < 0,6$. Además se nota que la organoarcilla A15 presenta valores levemente superiores en porcentajes de remoción de aceite. Dicha muestra de organoarcilla será la empleada en las fases siguientes del estudio, dado que es la muestra que requiere un menor porcentaje de agente modificador (15%) para lograr la inversión del carácter hidrofílico de la arcilla natural, y según se reporta en la tabla 9 y figura 17, posee afinidad con las gotículas de aceite en la mezcla. Con base en los datos de la tabla 9, se observa que el comportamiento para la organoarcilla A15, puede ser representada por la ecuación (1) para el proceso de remoción con un coeficiente de regresión R^2 de 0,975, para $R < 0,6$. Cabe recordar que $R = 0,6$ es el valor límite para el que se alcanza el máximo porcentaje de remoción de aceite, valores superiores a éste producen caídas en el porcentaje de remoción.

$$\% Rem_{oil} = -134,5 R^2 + 235,9 R \quad (1)$$

Según estos resultados se puede decir entonces que concentraciones de organoarcilla en exceso o defecto ($0,4 < R < 0,6$) reportan remociones de aceite inferiores a los requerimientos de la norma ambiental vigente para este tipo de efluentes, que estipula se deben tener remociones superiores al 80% con respecto a la concentración inicial de aceite presente en medio acuoso, ya sea libre o en

emulsión. Por lo que se puede decir que se requerirá al menos R de 0,4 para lograr remociones de 80% de aceite en mezclas sintéticas.

En la figura 18, se observa con más detalle el comportamiento de la organoarcilla A15 para el rango de R entre 0 a 0.6, rango dentro del cual la organoarcilla presente un mejor desempeño en la captación y remoción de aceite en medios acuosos. Se puede hablar entonces de un factor límite de concentración de organoarcilla, por encima del cual la remoción decae. La efectividad de la remoción se ve reducida por la presencia de excesos de arcilla, lo que hace presumir un aumento en las fuerzas iónicas a la vez que se presume una disminución en el radio efectivo de las partículas de arcilla dado el aumento de la concentración de las mismas en la mezcla.

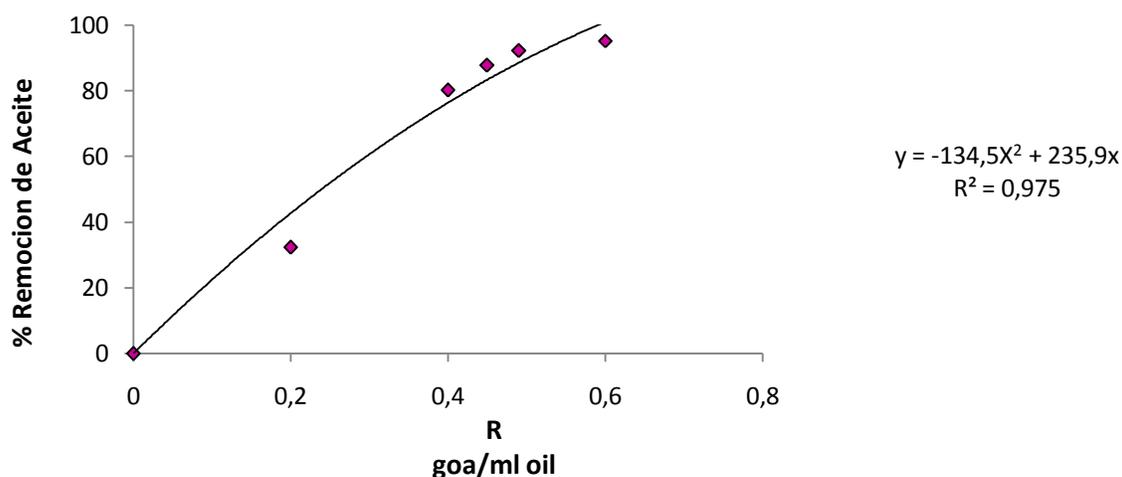


Figura 18. Porcentaje de Remoción de aceite con la muestra A15.

Con los datos reportados en las corridas experimentales, se determinó que para valores de **R** superiores a 0,4, se obtienen remociones superiores al 80%

alcanzando los requerimientos de la norma ambiental vigente (Decreto 1594 de 1984, mediante el cual se regula parcialmente lo relacionado con los usos del agua y los residuos líquidos), que reglamenta y establece límites permisibles para las descargas de aguas residuales, basados en la remoción en porcentaje de carga de contaminantes como grasas y aceites, se exige una remoción del 80% en carga independientemente de la concentración inicial del efluente. Por lo anterior se puede decir que para valores de R entre 0,4 y 0,6 se obtendrán remociones que cumplen con los parámetros exigidos por la normatividad ambiental vigente

7.2.3 Remoción de aceite: adsorción-floculación

Con miras a la posible aplicación de la organoarcilla a nivel industrial, se realizó un barrido entre los rangos promedio de concentración de aceite presentes en las descargas de los efluentes industriales del proceso de extracción de aceite de palma [8]. Los valores de R , se tomaron con base en ensayos preliminares, llegando a establecer a $R=0,4$ y $R=0,7$ (gramos de organoarcilla/ml de aceite), para emulsiones sintéticas, y efluente industrial proveniente del proceso de extracción de aceite de palma, respectivamente.

El mecanismo de remoción de aceite se rige por dos procesos consecutivos: adsorción-floculación, que ocurren de manera rápida lo que ofrece una significativa ventaja del uso de organoarcillas para este tipo de aplicaciones. Inicialmente por efecto de fuerzas electrostáticas se propicia la adsorción del material oleoso sobre la superficie de la organoarcilla, que posteriormente se aglomera para formar flóculos que son separados de la solución acuosa – ya sean mezclas sintéticas aceite/agua o efluentes industriales oleosos – por sedimentación [90].

7.2.3.1 Proceso de Adsorción

La afinidad entre la organoarcilla y el aceite de palma fue determinada recurriendo al uso de isotermas de adsorción. Los modelos de ajuste propuestos por

Freundlich y Langmuir que son los más comúnmente usados para cuantificar las remociones en efluentes industriales[49] puesto que permiten el desarrollo de modelos en aplicaciones de remediación ambiental. [38]

El modelo de Langmuir, propone que la superficie del adsorbente posee un número fijo de sitios de adsorción, capaces de adsorber una sola molécula de adsorbato, para lo que se supone una superficie de adsorción uniforme, con la consecuente formación de monocapa de adsorbato sobre ella, sin que exista interacción entre las moléculas adsorbidas [75], siendo esta la forma linealizada del modelo:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k*b} + \frac{C_e}{b} \quad (2)$$

Por otra parte, el modelo de Freundlich supone que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea. Este modelo es generalmente empleado para sistemas sólido-Líquido, y es usado como un modelo empírico para este tipo de sistemas. La forma linealizada del modelo de Freundlich describe:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } k + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (3)$$

7.2.3.2 Adsorción – floculación en Mezclas sintéticas aceite/agua O/W

Se evaluó la capacidad de adsorción-floculación de aceite en mezclas sintéticas aceite/agua, para concentraciones que van desde 0 a 15 g/l (gramos de aceite/litro de mezcla), a distintos pH de mezcla, conservando una relación de R=0,4 (gramos de organoarcilla/ml de aceite) en mezclas sintéticas y R=0,7 para el efluente industrial. El compendio de datos experimentales obtenidos se registra en la tabla 10, en donde el aceite residual se define con el aceite remanente en mezcla, luego de la aplicación de la organoarcilla. En las tablas 11 y 12 se registran los coeficientes ajustados para las isothermas de adsorción de los modelos de Langmuir y Freundlich, que en su forma linealizada se representan por las ecuaciones 2 y 3.

Tabla 10. Registro de aceite remanente en mezcla

| Co (g/l) | % Aceite Residual en Mezcla O/W | | | |
|----------|---------------------------------|-------|------|------|
| | pH 2 | pH 4 | pH 6 | pH 8 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 80 | 44 | 62 | 72 |
| 2 | 73 | 34 | 47 | 60 |
| 3 | 68 | 30 | 40 | 54 |
| 5 | 65 | 25 | 35 | 47 |
| 7 | 63 | 21,2 | 31,1 | 44 |
| 10 | 62,3 | 18,53 | 28,3 | 43,3 |
| 12 | 60,3 | 18 | 27,7 | 42,3 |
| 15 | 57,4 | 17,7 | 26,3 | 41,2 |

Co: Concentración Inicial de aceite en mezcla

Tabla 11. Coeficientes de Langmuir ajustados para las isotermas de adsorción de aceite en Mezclas sintéticas O/W.

| pH | q _{max} (g/g) | b (l/g) | R ² |
|----------|------------------------|---------------|----------------|
| 2 | 1,007 | 7,248 | 0,987 |
| 4 | 1,996 | 33,400 | 0,992 |
| 6 | 1,838 | 13,949 | 0,982 |
| 8 | 1,458 | 9,942 | 0,986 |

Tabla 12. Coeficientes de Freundlich ajustados para las isotermas de adsorción de aceite en Mezclas sintéticas O/W.

| pH | K (g/g) | n | R ² |
|----------|--------------|--------------|----------------|
| 2 | 0,121 | 3,534 | 0,927 |
| 4 | 0,518 | 4,651 | 0,941 |
| 6 | 0,214 | 3,115 | 0,866 |
| 8 | 0,155 | 3,145 | 0,865 |

Dentro del rango de pH evaluado, los porcentajes de remoción más altos se registraron aun valor de pH 4, alcanzando hasta el 80%. Este resultado se refleja también en los valores registrados para los parámetros de cada modelo (q_{\max} y b para el modelo de Langmuir y k y n para el modelo de Freundlich), que alcanzaron los valores más altos para pH 4. Para el ajuste a la isoterma de Langmuir se observa que a pH 4, se alcanzaron valores de $b=33,400$ (l/g) (Ver Tabla 11)

reflejando que a este pH, se logran condiciones de atracción electrostática que favorecen la afinidad entre las gotículas de aceite y la superficie de la organoarcilla. Del mismo modo para el ajuste a la isoterma de Freundlich (Ver Tabla 12), en donde K representa capacidad de adsorción de aceite sobre la superficie de la organoarcilla, mientras que n es un índice de afinidad entre el aceite y la organoarcilla, se obtuvieron los valores más altos de estos 2 parámetros a pH 4. Como puede observarse en las tablas 10 y 11, los coeficientes de regresión (R^2) para pH 4, muestran un mejor ajuste al modelo de isotermas de adsorción propuesto por Langmuir $R^2 = 0,992$. Las tendencias de los modelos de Freundlich y Langmuir se grafican en la figuras 19 y 20.

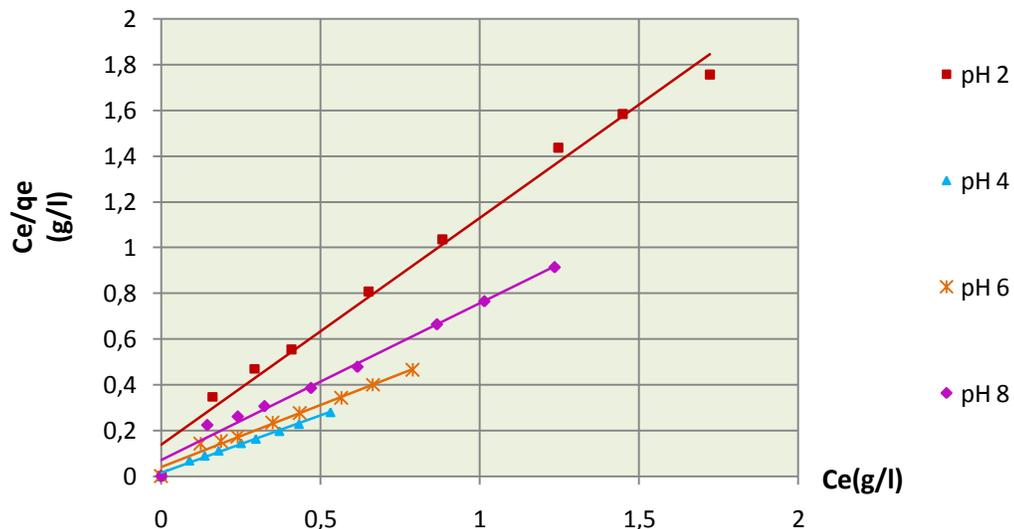


Figura 19. Ajuste al modelo de Langmuir para las Isotermas de Adsorción de aceite en Mezclas sintéticas O/W.

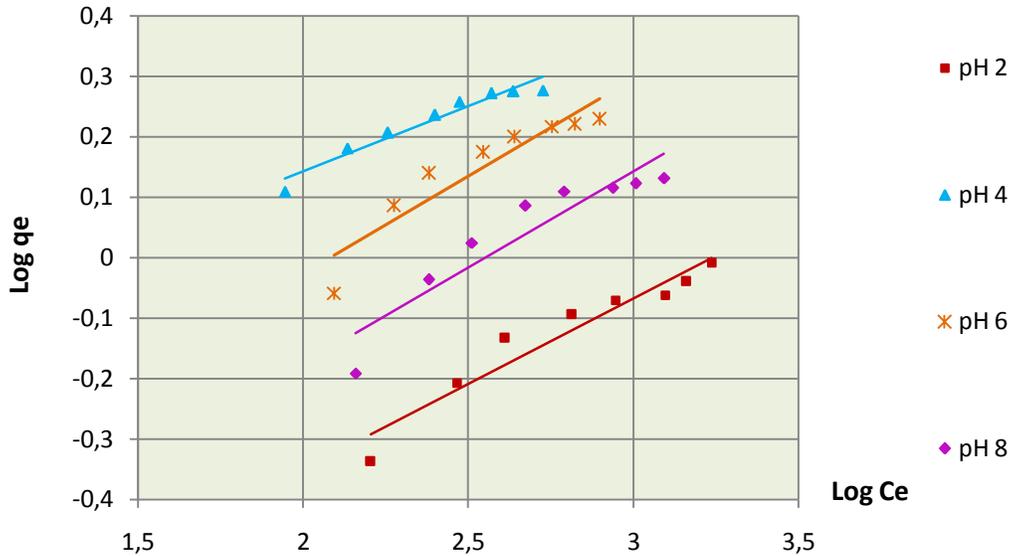


Figura 20. Ajuste al modelo de Freundlich para las Isothermas de Adsorción de aceite en Mezclas sintéticas O/W.

Como se consigna en las tablas 11 y 12, y en las figuras 19 y 20, la adsorción se vio influenciada por efecto de la variación de pH, registrando remociones más altas a pH 4, en donde la organobentonita registra cargas superficiales del orden de 7,5 mV, según lo observado en las mediciones de potencial zeta. Cabe recordar que la organoarcilla A15, registró su punto isoeléctrico para rango de pH entre 8 y 9. La remoción de aceite registrada como la más alta a pH 4, se atribuye al efecto de las fuerzas electrostáticas resultantes luego de agregar la organoarcilla, puesto que al ser puesta en contacto con la mezcla sintética o el efluente industrial, el pH tiene a aumentar, (hacia valores alrededor del punto isoeléctrico de la muestra A15) propiciando condiciones de fuerzas resultantes atractivas entre organoarcilla y aceite, favoreciendo la remoción de aceite. Para valores de pH ácidos se presentan remociones bajas, comportamiento atribuido a la alta concentración de iones hidrógeno, los cuales compiten con las gotículas de aceite por los sitios adsorbentes activos de la organobentonita. Para todos los casos estudiados, la remoción se vio favorecida a pH 4. En la figura 21 se puede observar la tendencia de la remoción de aceite, para diferentes valores de pH en la mezcla.

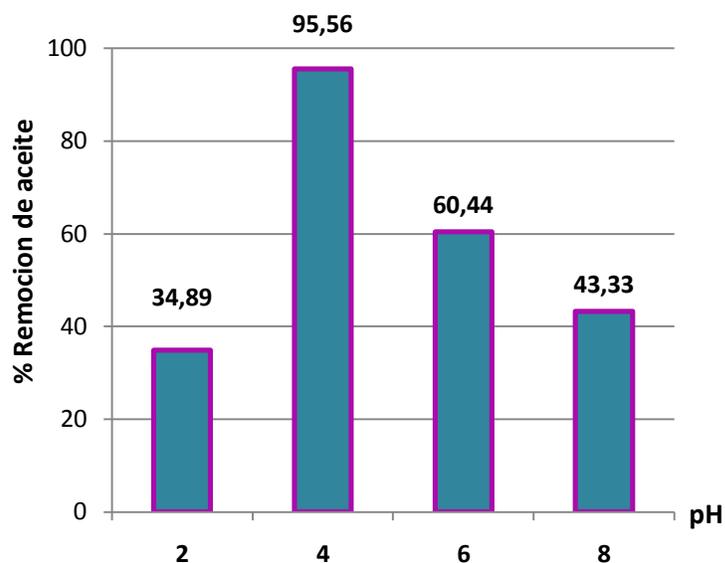


Figura 21.Efecto del pH sobre la remoción de aceite.

Como se observa, el pH es un factor determinante en el proceso de adsorción-floculación de aceite. Cabe recordar que el pH de la organoarcilla es un pH básico, por lo que al ser adicionado a las mezclas a ser tratadas, el pH sufrirá variación por efecto de la presencia de la organoarcilla en el sistema, puesto que el pH del sistema acuoso aumentará[89].

7.2.3.3 Adsorción de aceite en efluentes industriales del proceso de extracción de aceite de palma

Con el fin de proponer aplicaciones industriales para el material desarrollado, se procedió a evaluar el comportamiento de la organoarcilla A15 (que presentó los mejores porcentajes de remoción para mezclas aceite de palma/agua), en efluentes provenientes del proceso de extracción de aceite de palma. El estudio se enfocó en el análisis del efecto del área disponible de organoarcilla para la remoción de aceite en el efluente acuoso y el posterior ajuste de las isotermas de

adsorción a los modelos estudiados. Los efluentes industriales del proceso productivo de aceite de palma estudiados poseen cargas superficiales neta negativa, registrando valores de potencial Zeta del orden de -30mV.

7.2.3.3.1 Efecto del área de organoarcilla disponible para la adsorción:

En los efluentes provenientes del proceso de extracción de aceite de palma, se encuentran presentes además del aceite libre o en emulsión, trazas de material orgánico proveniente de los residuos vegetales de los racimos de frutos frescos procesados. Dada la naturaleza organofílica de la organoarcilla, el efecto en la remoción de aceite, se ve reducido por la presencia de carga de materia orgánica adicional en el efluente, puesto que no existe selectividad del adsorbente (organoarcilla) por el adsorbato de interés (aceite), presentándose así, saturación de la organoarcilla por efecto combinado de la carga orgánica neta del efluente.

Partiendo de los resultados obtenidos para las mezclas aceite de palma/agua, se procedió a determinar la relación entre área disponible de organoarcilla y la remoción de aceite, que promueve una valores más altos de adsorción de aceite presente en el efluente industrial, manteniendo una relación de $R=0,7$ g/ml. Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo a valores de pH entre 3,4 a 4,7, rango de pH de salida del efluente industrial. Las concentraciones de grasas y aceite en el efluente sin tratamiento oscilan entre 0y 15 g/l.

Como se muestra en la figura 22, la organoarcilla logra disminuciones de hasta el 77% de aceite presente en el efluente industrial. La tendencia es la misma para las 4 muestras de arcilla (A15, A20, A25, A33) que presentaron evidencias de la inversión de su carácter hidrofílico en estado natural. Las muestras de la A15 a la A33, presentaron registros cercanos en porcentaje de remoción de aceite, por lo que se seleccionó la muestra A15 para los posteriores tratamientos, dado que es la muestra que menor cantidad de C18H39N, requiere para el tratamiento de modificación. Las tendencias de remoción de aceite se consignan y grafican en la figura 22 y la Tabla 13, respectivamente.

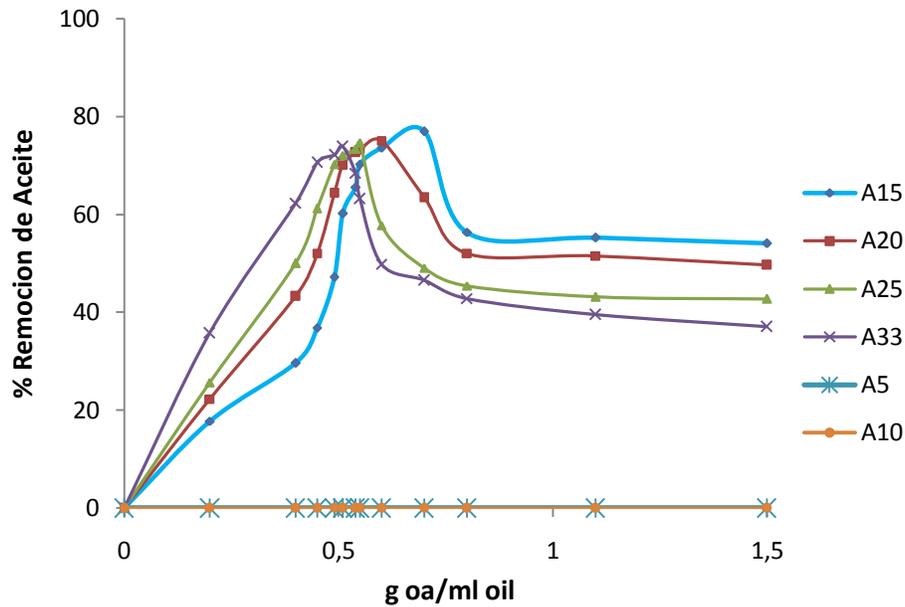


Figura 22. Efecto de la cantidad de organoarcilla sobre el porcentaje de Remoción de aceite en efluentes industriales provenientes del proceso de extracción de aceite de palma, para diferentes niveles de modificación de la arcilla.

Tabla 13. Datos de Porcentaje de Remoción de aceite en efluentes industriales provenientes del proceso de extracción de aceite de palma.

| Porcentaje de remoción de Aceite | | | | |
|----------------------------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| g oa/ ml oil | A15 | A20 | A25 | A33 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,2 | 17,8±3,2 | 22,3±2,1 | 25,7±2,5 | 35,8±3,6 |
| 0,4 | 29,7±2,5 | 43,3±2,6 | 50,1±3,2 | 62,4±3,9 |
| 0,45 | 36,9±4,3 | 52,1±3,4 | 61,3±3,6 | 70,6±2,1 |
| 0,49 | 47,2±4,1 | 64,4±4,3 | 70,3±2,7 | 72,2±2,5 |
| 0,51 | 60,2±2,5 | 70,2±2,3 | 72,1±4,2 | 73,9±2,0 |
| 0,54 | 65,6±3,6 | 72,7±3,7 | 73,4±2,3 | 68,5±3,2 |
| 0,55 | 70,3±2,8 | 73,2±2,1 | 74,7±1,9 | 63,2±3,1 |
| 0,6 | 73,6±2,4 | 75,1±1,3 | 57,8±3,2 | 49,9±2,5 |
| 0,7 | 77±1,2 | 63,5±2,8 | 49,1±3,5 | 46,6±2,7 |
| 0,8 | 56,4±3,7 | 52,1±2,1 | 45,5±2,7 | 42,9±1,9 |
| 1,1 | 55,3±2,5 | 51,6±2,6 | 43,2±1,9 | 39,6±2,1 |
| 1,5 | 54,1±1,5 | 49,7±2,2 | 42,8±1,7 | 37,1±1,9 |

Como se observa en la Figura 22, la muestra de organoarcilla A15 reportó los mejores resultados. Las curvas de remoción de aceite presentan puntos de inflexión mas definidos a medida que aumenta el contenido de sal de amonio en el proceso de modificación, siendo este parámetro (concentración de sal de amonio en las organoarcillas) inversamente proporcional a la cantidad de organoarcilla requerida para alcanzar el límite máximo de remoción de aceite, comportamiento atribuido a una mayor concentración de cationes de intercambio alojados entre las láminas de la organoarcilla.

Puede observarse también que la organoarcilla presenta la misma tendencia de saturación que el registrado en las mezclas sintéticas O/W, del mismo modo los mayores porcentajes de remoción se alcanzaron para la muestra de organoarcilla A15, al remover hasta 77% en peso de grasas y aceite inicial, para un valor limite de R de 0,7 p/v (g organoarcilla/ml aceite). Cabe recordar que para mezclas sintéticas aceite de palma/agua, se lograron remociones del orden del 95%. Esta menor remocion de aceite en el efluente industrial con respecto al registrado en las mezclas sintéticas, se atribuye a la presencia de otras sustancias orgánicas en el efluente, provenientes de trazas de residuos de mucílago de pulpa de los racimos de fruta fresca procesada, que también son atraídas sobre los sitios activos de la organoarcilla. Esto ratifica la afinidad de la arcilla por las sustancias orgánicas, pero sin existir una alta selectividad por el aceite presente en los efluentes.

El compendio de datos experimentales obtenidos se registra en la tabla 14. En las tablas 15 y 16 se registran los coeficientes ajustados para las isotermas de adsorción de los modelos de Langmuir y Freundlich. Los resultados de las isotermas de adsorción y su ajuste a modelos de Langmuir y Freundlich se muestran en las figuras 18 y 19.

Tabla 14. Registro de aceite remanente en mezcla

| Co (g/l) | % Aceite Residual en Efluente Industrial | | | |
|----------|--|------|------|------|
| | pH 2 | pH 4 | pH 6 | pH 8 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 95 | 47 | 62 | 71 |
| 2 | 88 | 44 | 47 | 60 |
| 3 | 81 | 40 | 44 | 54 |
| 5 | 78 | 30 | 40 | 52 |
| 7 | 77 | 27 | 35,1 | 45 |
| 10 | 73 | 25,5 | 31,3 | 39,3 |
| 12 | 76 | 22 | 29,7 | 42,3 |
| 15 | 75 | 20 | 28,3 | 44,5 |

Co: Concentración Inicial de aceite en mezcla

Tabla 15. Coeficientes de Langmuir ajustados para las isotermas de adsorción de aceite en Efluente Industrial.

| pH | q _{max} (g/g) | b (l/g) | R ² |
|----------|------------------------|---------|----------------|
| 2 | 0,399 | 2,510 | 0,891 |
| 4 | 1,126 | 31,714 | 0,993 |
| 6 | 1,049 | 13,812 | 0,982 |
| 8 | 0,833 | 9,926 | 0,986 |

Tabla 16. Coeficientes de Freundlich ajustados para las isotermas de adsorción de aceite en Efluente Industrial.

| pH | K (g/g) | n | R ² |
|----------|--------------|--------------|----------------|
| 2 | 0,005 | 1,709 | 0,785 |
| 4 | 0,224 | 4,167 | 0,934 |
| 6 | 0,135 | 3,401 | 0,911 |
| 8 | 0,151 | 3,012 | 0,863 |

Para el caso de las isotermas de adsorción en efluente industrial se reportaron los más altos porcentajes de adsorción, a pH natural del efluente (entre 3,7 a 4,5) rango dentro del cual se encontraron las índices más altos de remoción de aceite, tal como lo confirman los datos de las tablas 14. En las tablas 15 y 16, se puede observar que los valores de los parámetros K y b, correspondientes a los índices de afinidad entre adsorbato y adsorbente para los dos modelos Freundlich y Langmuir respectivamente, poseen valores más altos a valores de pH 4. Las tendencias de linealizadas de los modelos de Freundlich y Langmuir se grafican

en la figuras 23y 24, encontrándose que los resultados experimentales se ajustan de manera más cercana al modelo de Langmuir, dicho ajuste se aprecia en la figura 25.

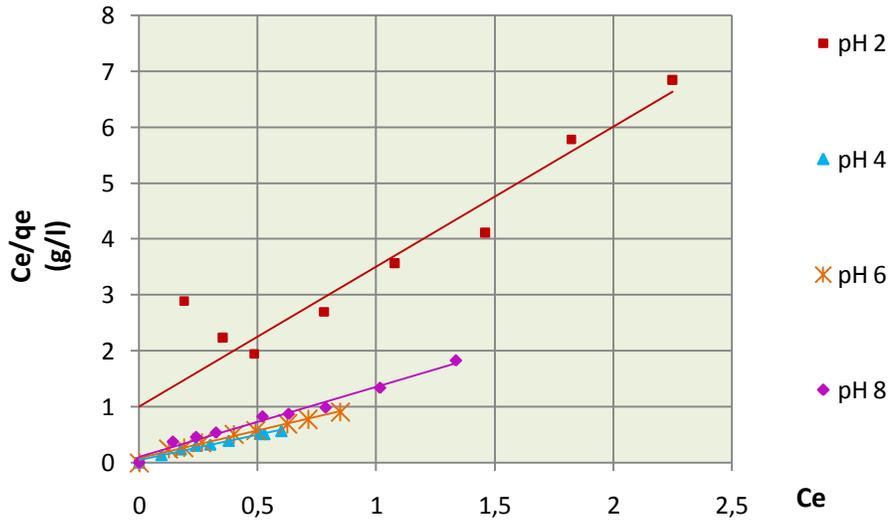


Figura 23. Ajuste del proceso de adsorción de aceite al modelo de Langmuir

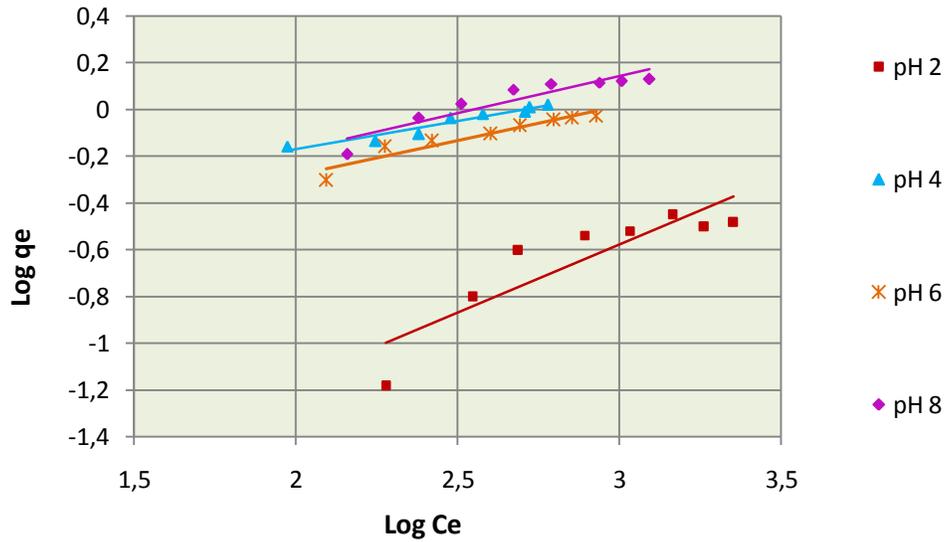


Figura 24. Ajuste del proceso de adsorción de aceite al modelo de Freundlich

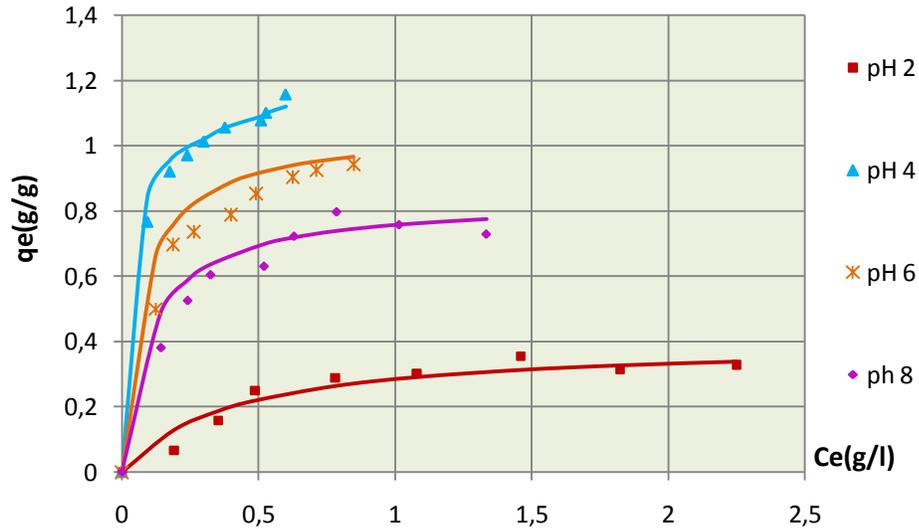


Figura 25. Ajuste al modelo de Langmuir para las Isotermas de Adsorción de aceite en efluentes industriales.

Como puede observarse en la tabla 14 y 15, para el rango de pH evaluado los coeficientes de regresión R^2 , fueron mayores para el modelo de adsorción propuesto por Langmuir comparado con el modelo de Freundlich, confirmando los resultados obtenidos para las mezclas sintéticas aceite/agua. La adsorción se vio influenciada por efecto de la variación de pH, registrando remociones más altas a pH 4. En la descarga, los efluentes industriales del proceso de extracción de aceite de palma registran valores de pH que oscilan entre 3,7 a 4,5, rango en el cual bajo condiciones discontinuas a escala laboratorio se registran los más altos niveles de remoción de grasas y aceites. Para valores de pH ácidos se presentan remociones bajas, comportamiento atribuido a la alta concentración de iones hidrógeno disponible, que compiten con las gotículas de aceite por los sitios adsorbentes activos de la organobentonita. Para todos los casos estudiados, la remoción de aceite presentó remociones más altas de aceite para pH= 4.

Para condiciones extremas del rango de pH evaluado, el efecto de la organoarcilla se ve mermado puesto que a pH cercanos a 2, la estructura de las láminas de arcilla colapsan mientras que con el aumento del pH, los sitios activos de la organoarcilla, son paulatinamente desprotonados, lo que desfavorece la adsorción de gotículas de aceite

emulsionado en el efluente industrial, ya que según los reportes de potencial zeta, poseen carga superficial neta negativa. En la figura 26 se puede observar la tendencia de la remoción de aceite, en relación a la variación del pH de la mezcla.

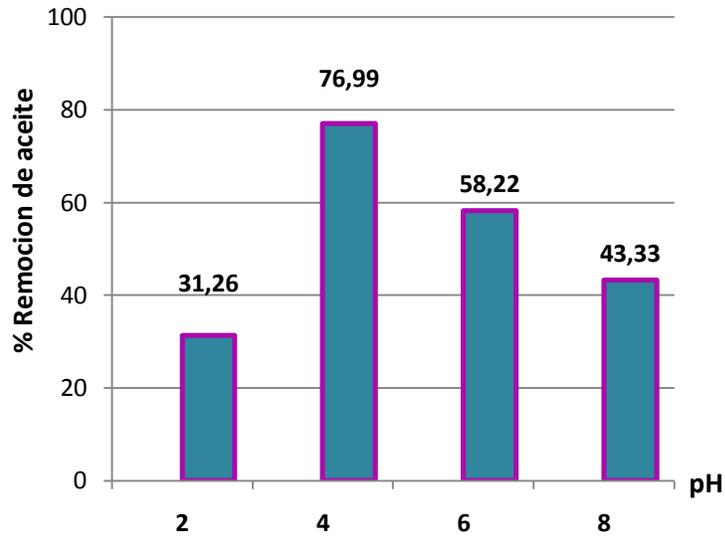


Figura 26. Efecto del pH sobre la adsorción en efluentes industriales.

El efecto del pH para la adsorción-floculación de aceite en el efluente industrial, presenta la misma tendencia observada en las mezclas O/W, por el aumento del pH del sistema al momento de entrar en contacto con la organoarcilla. Por esta Razón, el exceso de arcilla ($R > 0,7$) tiene una influencia negativa sobre el proceso de remoción de aceite. [89]

El comportamiento de adsorción, para bajas concentraciones de aceite, observadomuestra un comportamiento casi lineal, linealidad que se mantiene constante hasta cierta concentración, en que el avance de la carga q_e alcanza un límite en el que se mantiene prácticamente constante (Ver figura 25). El modelo de adsorción propuesto por Freundlich, no admite fenómenos de saturación, la capacidad de carga de la organoarcilla se incrementa sin un límite superior definido, con el aumento de la concentración de aceite en mezcla, Sin embargo como se ha observado en la práctica, excesos de organoarcilla que superen el valor de R establecido ($R = 0,6$ y $R = 0,7$ para mezclas

sintéticas O/W y Efluente industrial respectivamente) disminuyen la adsorción de aceite. Además tomando como referencia los resultados de adsorción a pH de mezcla 4, para el caso de las mezclas sintéticas O/W, los ajustes de los resultados experimentales de adsorción, se aproximan de manera más cercana al modelo de Langmuir con un R^2 de 0,992, mientras que para la isoterma de Freundlich, el R^2 no supera el 0,941. Del mismo modo ocurre con los efluentes industriales en donde se registraron valores de R^2 de 0,993 para el modelo de Langmuir y 0,934 para el modelo de Freundlich.

7.3 CINÉTICA DE ADSORCIÓN-FLOCULACIÓN

7.3.1 Efecto del tiempo y las condiciones hidrodinámicas en el proceso de adsorción-floculación

En el estudio de la cinética de adsorción juegan un papel determinante la intensidad y duración de la agitación del sistema, puesto que una vez alcanzado la máxima remoción de aceite que se da al minuto 5 y 7 para mezclas sintéticas O/W y efluente industrial, respectivamente, la estabilidad de los flóculos formados depende de ella. Se puede hablar entonces de 2 etapas fácilmente apreciables en el proceso de remoción. Para el caso de mezclas sintéticas O/W, el proceso de formación de flóculos firmes es un proceso rápido que tiene lugar durante los cinco primeros minutos. Luego de este tiempo, inicia una etapa de desintegración de algunos flóculos, por efecto de la intensidad de la agitación constante. Para efluentes industriales, se registró el mismo comportamiento en la primera etapa de formación de flóculos con un retardo de dos (2) minutos, para un total de siete minutos (7). Sin embargo si luego de alcanzada la primera etapa, se disminuye la intensidad de la agitación, la estabilidad de los flóculos se mantiene y no se presenta disociación de gotículas de aceite a la mezcla o el efluente, durante todo el tiempo de observación ciento veinte (120) minutos.

Al observar el comportamiento de las mezclas sintéticas y efluente industrial, con respecto al aumento en magnitud entre el límite de tiempo para alcanzar la máxima remoción, se presume que dicho aumento se deba a la presencia en el

efluente de otro tipo de material sólido como residuos de racimo de fruta fresca, que obstaculizan y compiten por la interacción directa entre las gotículas de aceite y la organoarcilla, dada la naturaleza organofílica de esta última. En la figura 27 se observa la relación entre la concentración en cada instante de tiempo t (C_t) y la concentración inicial (C_0) en el tiempo, tanto para las mezclas O/W como para el efluente industrial.

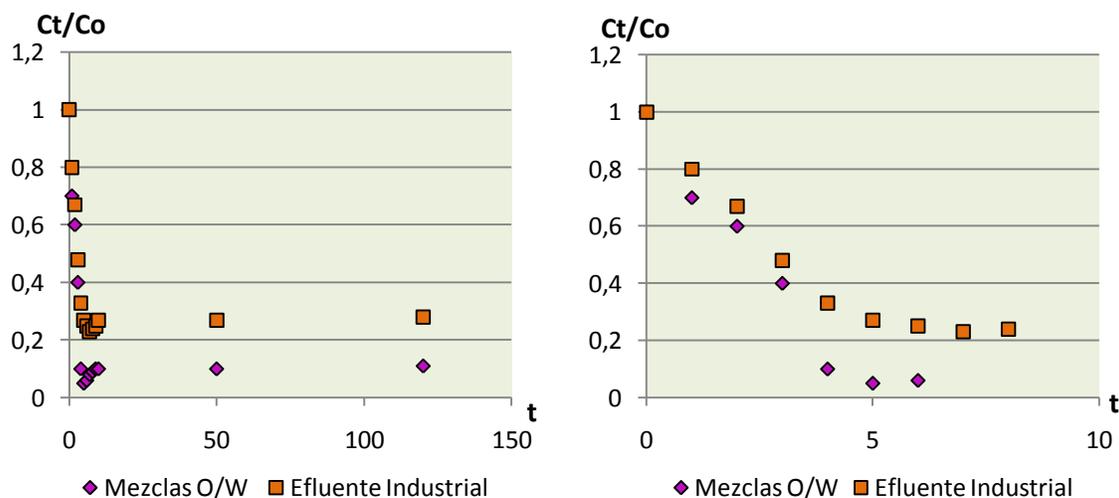


Figura 27. Cinética de adsorción de aceite sobre organoarcilla.

Con el propósito de comparar la adaptación de los resultados experimentales a los modelos estudiados para representar el comportamiento de la cinética de adsorción, se ha comparado los valores de R^2 de las representaciones lineales de cada modelo, obteniéndose un mejor ajuste de los datos experimentales al modelo de segundo orden con un $R^2 > 0,9$ tanto para las mezclas sintéticas O/W, como para los efluentes industriales. El resumen de los valores de las cinéticas estudiadas se consigna en la tabla 17, y en la figura 28 se observa la tendencia de los datos experimentales con respecto al modelo cinético de segundo orden o Elovich. [77]

Tabla 17. Ajuste de datos experimentales a los Modelos cinéticos de adsorción.

| Modelo Cinético | Mezclas O/W | | Efluente Industrial | |
|--|--|----------------|---|----------------|
| | Parámetros de cada modelo | R ² | Parámetros de cada modelo | R ² |
| Lagregren $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ | K ₁ =0,719 (g/min) | 0,727 | K ₁ =0,258 (g/min) | 0,898 |
| Pseudo Segundo orden $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ | K ₂ = 0,178 (g/min) | 0,625 | K ₂ =0,362 (g/min) | 0,625 |
| Elovich $q_t = \frac{1}{\beta} \left[\ln \left(\frac{\alpha}{\beta} \right) \right] + \frac{1}{\beta} \ln t$ | α=1,13 (g/g*min) β = 1,02 (g/g) | 0,981 | α= 3,78 (g/g*min) β = 2,24 (g/g) | 0,98 |
| Difusión Parabólica $\frac{q_t}{q_e} = R_d t^{0,5}$ | Rd=0,575 min ^{-0,5} | 0,947 | Rd=0,517 min ^{-0,5} | 0,93 |
| Cinética de orden 0 $c_{eq} = C_o - kt$ | K= 0,347 (g/l*min) | 0,973 | K=0,27 (g/l*min) | 0,972 |
| Cinética de orden 1 $\ln C_{eq} = \ln C_o - kt$ | K=0,606 (g/l*min) | 0,90 | K=0,272 (g/l*min) | 0,976 |
| Cinética de orden 2 $\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_o} + kt$ | K=1,929 (g/l*min) | 0,73 | K=0,308 (g/l*min) | 0,941 |

En el proceso de adsorción se encontró que el tiempo requerido para alcanzar el límite máximo de remoción de aceite se alcanza a los pocos minutos de contacto entre la organoarcilla y las gotículas de aceite. Dicho contacto es promovido por la agitación continua y constante a 400 rpm durante los primeros minutos, tiempo en el que ocurre la adsorción e inicia el proceso de formación de flóculos. Se observó que luego de este tiempo, si se mantiene constante la agitación (400 rpm) se ve afectada de manera negativa la remoción de aceite, puesto que la intensidad y duración de la agitación más allá de los primeros cinco (5) minutos, para las mezclas sintéticas aceite/agua, y siete (7) minutos para el caso de la muestra de efluente industrial, promueve la disociación de los flóculos formados, y posterior a

esto, la consecuente disminución de la adsorción de aceite sobre las superficie de la organoarcilla, ya que al desintegrarse los flóculos parte de las gotículas de aceite vuelven a la matriz acuosa de la mezcla O/W o efluente industrial, según el caso. Se puede hablar entonces del límite de dos factores clave – agitación y tiempo - para garantizar una acción efectiva de la organoarcilla en el proceso de remoción de aceite.

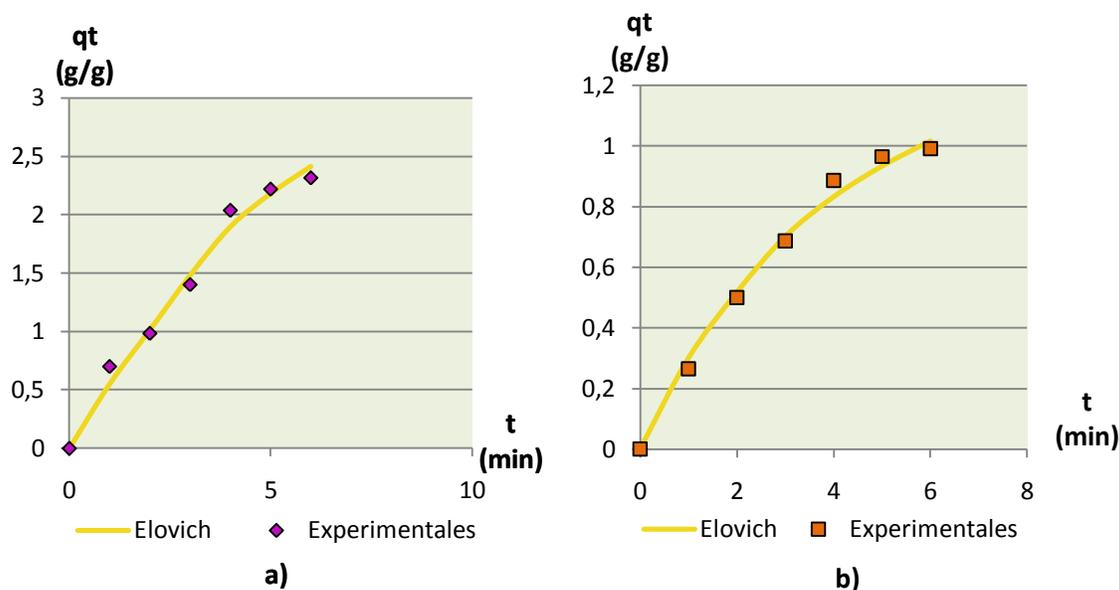


Figura 28. Comparación del modelo de Elovich y los datos experimentales recolectados para cinéticas de adsorción de aceite sobre a) Mezclas O/W, b) Efluente industrial

Los resultados obtenidos en el estudio cinético del proceso de adsorción-floculación sugieren que el proceso consta de dos etapas bien definidas, una rápida que tiene lugar durante los primeros 5 y 7 minutos para las mezclas sintéticas aceite/agua y los efluentes industriales respectivamente, en donde se notan cambios fuertes en la concentración de aceite en el sistema acuoso y una etapa en la que puede presentarse defloculación y posterior desorción de los glóbulos de aceite, comportamiento inducido por efecto de la agitación constante a 400 rpm que conduce a la desintegración de los flóculos formados en la primera etapa. En la figura 29 se observa el efecto sobre la remoción de aceite al mantener constante la agitación (400 rpm) durante 2 horas.

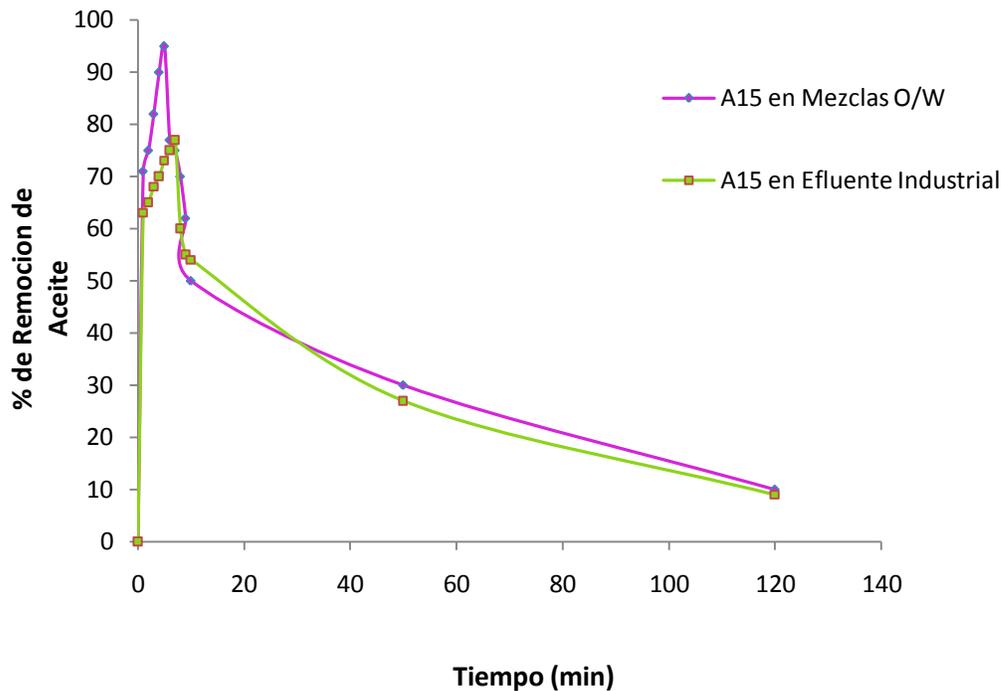


Figura 29. Efecto del tiempo de contacto organoarcilla/aceite, con agitación constante 400 rpm.

El límite de máxima adsorción se alcanzó más rápidamente para las mezclas sintéticas aceite/agua, que para las muestras de efluente industrial, con una diferencia de dos (2) minutos entre ellas, diferencia atribuida a la presencia de sustancias orgánicas adicionales a las gotículas de aceite en el efluente que compiten por los sitios activos de la organoarcilla, por lo que se incrementa el tiempo de contacto requerido para aumentar la probabilidad de alojamiento de las gotículas de aceite sobre la superficie y las galerías de la organoarcilla.

Por otra parte, si durante el proceso de adsorción-floculación, se disminuye la intensidad de la agitación de 400 a 100 rpm, luego de cinco (5) y siete (7) minutos para las mezclas sintéticas aceite/agua y la muestra de efluente industrial respectivamente, se observa que los flóculos permanecen sin desintegrarse, de modo que no se ve disminuida la acción de la organoarcilla en la remoción de aceite, como se observa en la figura 30.

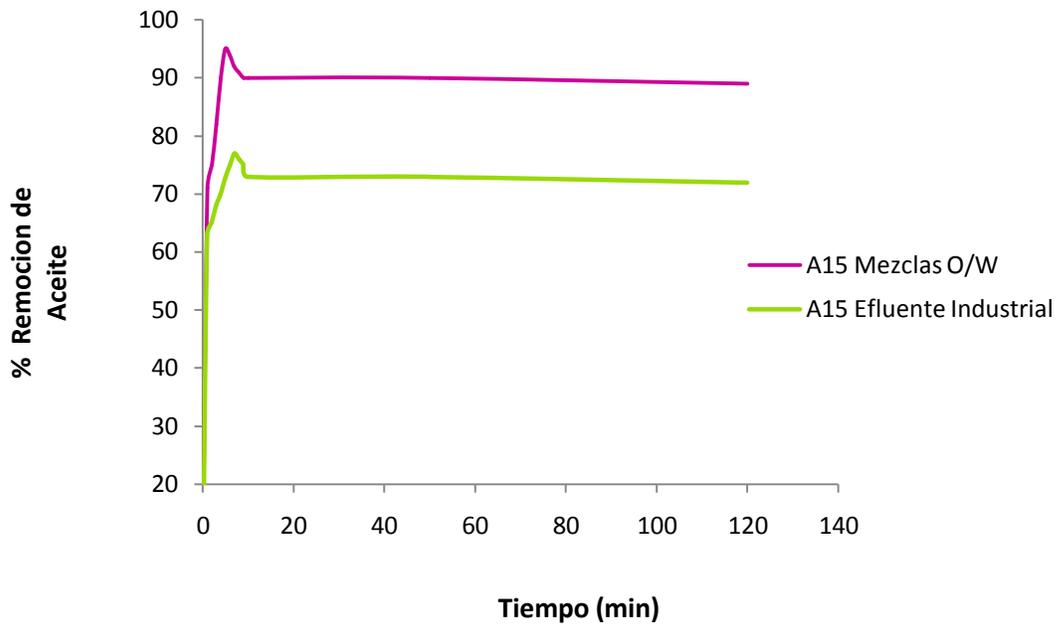


Figura 30. Efecto del tiempo de contacto organoarcilla/aceite, con agitación constante de 100 rpm luego de cinco (5) y siete (7) minutos de agitación a 400 rpm para mezclas O/W y Efluente industrial respectivamente-

En conclusión se puede decir que el proceso de remoción de aceite es un proceso rápido, en el que la adsorción precede al proceso de formación de flóculos firmes que pueden ser removidos por sedimentación, como se observa en la figura 31, para flóculos formados en mezclas sintéticas O/W. Los flóculos formados en el efluente industrial son difícilmente observados a simple vista dada la naturaleza turbia de la muestra.



Figura 31. Flóculos formados en mezclas O/W

CONCLUSIONES

- Con el desarrollo de este trabajo de investigación se logró la síntesis y caracterización de organoarcilla, un nuevo material basado en arcilla bentonítica, apto para aplicaciones en remediación de efluentes industriales oleosos, específicamente efluentes provenientes del proceso de extracción de aceite de palma. La organoarcilla se preparó a partir de una arcilla tipo Montmorillonita proveniente del Valle del Cauca colombiano, usando como agente modificador una amina cuaternaria, que invirtió el carácter hidrofílico de la arcilla natural por organofílico y a la vez hidrófobo de la organoarcilla obtenida.
- Con base en la caracterización del material obtenido, se logró establecer el límite mínimo de agente modificador ($C_{18}H_{39}N$) requerido para la inversión del carácter hidrofílico de la arcilla natural, llegando a concluir que se requiere un 15% en peso de amina cuaternaria para llegar a obtener una estructura organofílica que según los resultados obtenidos por DRX, produjo un aumento en el espaciamiento interlamina desde 13,1582 Å hasta 35,3381 Å.
- En el caso de mezclas sintéticas aceite/agua a partir de una relación **R** (gramos de organoarcilla/ml de aceite) entre 0,4 a 0,6 se alcanzaron remociones de aceite que cumplen con los requerimientos de la norma ambiental vigente (remociones superiores al 80% en carga). En el caso de efluentes industriales de aceite de palma, fue necesaria una relación **R** de 0,7 para alcanzar remociones del orden del 77% en peso de grasas y aceites. La disminución en la efectividad de la organoarcilla en efluentes industriales reales, se atribuyó principalmente a la presencia de material orgánico producto de los residuos de la pulpa de fruta de la palma.
- Excesos de organoarcilla ($R > 0,6$ y $R > 0,7$ para mezclas sintéticas OW y efluente industrial, respectivamente) provoca una disminución en el potencial adsorbente de la organoarcilla puesto que por su naturaleza básica en solución, promueven el aumento del pH global del sistema, alejándose del pH para el cual la organoarcilla alcanza su punto de carga cero en donde se tendrá un mejor desempeño de la misma como superficie receptora de material orgánico.

- De acuerdo con los resultados de la investigación, el proceso de remoción de aceite se da en dos fases consecutivas de adsorción-floculación. Inicialmente los glóbulos de aceite se alojan en los puntos activos de la superficie de la organoarcilla producidos como consecuencia de su modificación. Una vez entran en contacto, se produce la interacción entre la organoarcilla y la sustancia oleosa, para posteriormente presentarse la aglomeración de partículas de organoarcilla cargadas con aceite y la consecuente formación del flóculo que puede ser removido una vez ha sedimentado.
- Con respecto a la hipótesis planteada: *“Las estructuras superficiales de la arcilla generadas por el previo proceso de modificación orgánica, pueden producir efectos de aglomeración mixta de estas partículas y aceite en medio acuoso, presente en dispersiones sintéticas (aceite/agua) y efluentes industriales provenientes del proceso de extracción de aceite de palma, se puede concluir que es cierta, bajo las condiciones experimentales estudiadas en este trabajo.*
- El proceso de adsorción se da de manera rápida, durante los primeros 5 y 7 minutos para mezclas sintéticas y efluentes industriales, respectivamente. Después de este tiempo, si se continúa agitando el sistema, se presentará defloculación debido a cierta desestabilización de los flóculos por efectos hidrodinámicos.
- La cinética del proceso de floculación-adsorción, se ajustó al modelo propuesto por Elovich (R^2 igual a 0,98), para los sistemas estudiados, sintético y efluente industrial.

RECOMENDACIONES

- Una vez comprobada en este trabajo la acción efectiva de la organoarcilla para la captación y remoción de aceites vegetales en medio acuoso, se recomienda el estudio de la factibilidad técnica y económica para un escalado industrial del procesamiento y producción de organobentonita como material adsorbente y alternativo para remediación de efluentes industriales contaminados con sustancias oleosas tanto de origen vegetal como fósil, dado el gran problema ambiental que representa la presencia de estas sustancias en los cuerpos de agua.
- Se recomienda profundizar en el estudio del posible tratamiento, uso o descarte de la organoarcilla cargada con aceite, que ha sido separada de los sistemas acuosos al formar flóculos sedimentables.

CITAS BIBLIOGRAFICAS

1. Gardner G; y Sampat P; Hacia una economía de materiales sostenible. Informe de *Worldwatch Institute*, sobre Medio Ambiente y Desarrollo, Madrid: FUHEM, 1999, pp. 91-123.
2. Huerga, E; Desarrollo de alternativas de tratamiento de aguas residuales industriales mediante el uso de tecnologías limpias dirigidas al reciclaje y/o valoración de contaminantes; Servei de Publicacions Universitat de Valencia, 2005.
3. Tripathy T y Rajan De B; Flocculation: A new way to treat the waste wáter; Journal of physical science. Vol 10, 2006, 93-127, 2006
4. Documento Compes 3177. Consejo Nacional de Política Económica y Social.
5. Mljaylova, Petia, Remoción de aceite emulsificado en efluentes de refinerías mediante desestabilización de la emulsión y flotación. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental Cancún, México, 27 al 31 de octubre, 2002
6. Alther G; Using organoclays to remove oil from water; *Biomim Inc.* October 6, 2000.
7. Meza Pérez Arturo, Briones Méndez Roberto, Ilangovan Kuppusamy Floculación-coagulación como postratamiento del efluente de un reactor anaerobio que trata vinazas tequileras. Instituto de Ingeniería, UNAM México, D.F. 2000
8. Behr Menéndez, Germán. Secretaría de Agricultura Ganadería Pesca y Alimentos. Dirección de Promoción de la calidad alimentaria – Área Gestión Ambiental. 2002.
9. Centro Guatemalteco de producción mas limpia. Reporte nacional de manejo de residuos en Guatemala residuo: aceites usados de motor e hidroneumáticos. Guatemala 2004.

10. Anuario estadístico 2006, La agroindustria de la palma de aceite en Colombia y en el mundo. Federación Nacional de Cultivadores de Palma de aceite, FEDEPALMA.
11. Alther, George R. Eliminación de aceites de aguas residuales con organoarcilla. Revista internacional de agua e irrigación 2000
12. Akcay M, Akcay G. Hazardous Mater 2004; B1 13: 189-193
13. Echeverria, Jose A, Adsorción de Ni^{+2} presente en efluentes de la industria de electrorecubrimientos mediante arcillas naturales modificadas. Universidad Industrial de Santander, 2006.
14. Barrera, Marcy y Mejía, Adriana, Preparación de nanocompuestos de polímero silicato usando bentonitas Colombianas modificadas. Universidad Industrial de Santander (2006).
15. Barrera, Marcy, Estudio físico mecánico de un material compuesto pigmentado de PEAD/Arcilla orgánicamente modificada. Universidad Industrial de Santander, 2009.
16. Elmy S. Amado, Sonia L. Rueda, aplicación de arcillas bentoníticas modificadas a la adsorción de iones cobre y zinc disueltos en efluentes cianurados. Universidad Industrial de Santander, 2007.
17. Fedepalma, Estadísticas Producción y comercialización de aceite de palma, 2006.
18. Pinilla María C., Seminario Nacional "Agrocombustibles y Derecho al Territorio" Bogotá D. C., Relatoría General, 2008
19. Smolker Rachel, Tokar Brian, Petermann Anne, Hernández Eva. El verdadero costo de los agrocombustibles Alimentación, bosques y clima, 2007.
20. Fernández, Laura y Marchese Jose, Desarrollo de membranas de permeación para la separación de emulsiones oleosas, Universidad Nacional del Comahue – UNCUiversidad Nacional de San Luis-UNSL 2002

21. Gaballah, J. Hager and R. Solozabal, Application of Ceramic Membranes to Slaughterhouse Wastewater Treatment", *The Minerals, Metals & Materials Society*. (eds.).Vol III, 2377-85 (1999).
22. Gaballah, J. Hager and R. Solozaba, Recovery of Zn (II) from wastewater by means of supported liquid membrane", *The Minerals, Metals & Materials Society*. (eds.)Vol III. 2183-91(1999)
23. Alther George, Organically modified clay removes oil from water. *Waste Management*, Vol. 15 (1995) 623-628
24. Fernandez Laura G., García Carolina A., Soria Carlos y De la Peña Sánchez Izquierdo B., The study of oil/water emulsion separation by membrane technology, VII Latin American and Caribbean Petroleum _--- Engineering Conference, 2001.
25. Zambrano Sayda y Bastos Johana, Separación de emulsiones aceite-aguados provenientes del proceso de extracción de aceite de palma mediante técnicas de microondas, Universidad Industrial de Santander. 2006.
26. Dentel, S.K., Coagulant control in water treatment, *Crit. Rev. Environ. Control*, 21, 41, 1991.
27. Gregory, J., Polymer adsorption and flocculation, in *Industrial Water Soluble Polymers*, Finch, C.A., Ed., Royal Society of Chemistry, 62, 1996.
28. Colle R. Del, Longob E., Fontes S., Demulsification of water/sunflower oil emulsions by a tangential filtration process using chemically impregnated ceramic tubes, *Journal of Membrane Science* 289 2007 58–66
29. Prado Fernando, Tratamiento in situ de suelos y acuíferos contaminados Tecnologías aplicables y criterios de selección, Proyectos Medioambientales Prado, S.L. 1999
30. Hiemenz Paul, Rajagopalan Raj, Principles of colloid and surface chemistry, Third edition, revised and expanded, Ed Marcel Dekker Inc. New York 1997.
31. Uc Oliva, J., Vallejos Giacoman, Pérez G., Estudio de la dinámica de sedimentación de lodos mediante un sistema óptico, Universidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Ingeniería, México 2008

32. Kemmer, F. y McCallion J., Manual del agua, su naturaleza, tratamiento y aplicaciones. Nalco chemical company. editorial mcgraw hill. 1989.
33. Salager Jean-Louis, Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofobicos (DLVO y Von Smoluchovski), Laboratorio de formulación, interfases reología y procesos. Universidad de los Andes, Mérida Venezuela, 1999
34. Perez Rocio, Aplicacion de microonas en el tratamiento de emulsiones del tipo agua en aceite (w/o) y aceite en agua (o/w). universidad politécnica de valencia, 2009
35. Ayoub G.M., Lee S., Mazidji S, Seo S, Cho H and Koopman B., Seawater flocculation of emulsified oil and alkaline wastewaters. Department of Environmental Engineering Sciences, University of Florida, Gainesville, U.S.A. 2003.
36. Alther G. (Jan. 1998) "Wastewater treatment: On or off-site", Environmental Protection, 9 No.1, pp.19-23
37. Rosa J. Da, Santander M., Souza M. L. y Rubio J., Flotación como proceso de remoción de contaminantes, nuevas técnicas y equipos Dpto. Ingeniería de Minas, Universidad Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil
38. Morante, Gonzalo, Electrocoagulación de aguas residuales, Revista Colombiana de Física, Vol 34, N°2 2002.
39. Panpanit S., Visvanathan C., and . Muttamara.; separation of oil water emulsion from car washes. Environmental Engineering Program, Asian Institute of Technology
40. Alther, George, Organocally modified clay removes oil from water. Elsevier science. 1995
41. Alther, George, organoclays can cut the cost of cleanup of produced water, wastewater and groundwater by 50%. Biominc, Inc. (2002)
42. Ardunay, Mónica R. Síntesis y caracterización de nanocompuestos de poliolefinas e hidróxidos dobles laminares, Tesis Doctoral (2007). 116.

43. Laguna Oscar, Molina Carlos, Moreno Sonia y Molina Rafael, Naturaleza mineralógica de esmectitas provenientes de la formación honda (noreste del Tolima Colombia). Boletín de ciencias de la tierra Número 23, Medellín ISSN 0120 3630. 2008
44. Viciano, Socías; Hermosin M.C and Cornejo J, Removig prometrone from water by clays and organoclays. Chemosphere, Vol 37, N°2 289-300. 1998.
45. Morante, Gonzalo, Electrocoagulación de aguas residuales, Revista Colombiana de Física, Vol 34, N°2 2002.
46. Beall, Gary, The use of organo-clays in water treatment. Applied Clay Science. 2003.
47. Tuesta, Erika, Vivas Magali, SUN Rosario, Gutarra Abel; Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. Revista de la Sociedad Química del Perú, 2005.
48. Oliveira, R.C.G., Estudos de variáveis operacionais e interfaciais na flotação de óleo por gás dissolvido, Dissertação (Mestrado em Engenharia), COPPE/UFRJ, 120p., Rio de Janeiro, 1995.
49. Reyes, José A. Adsorción de Ni^{+2} presente en efluentes de la industria de electrorecubrimientos mediante arcillas naturales modificadas. Universidad Industrial de Santander, 2006.
50. Rodríguez Francisco, Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales, Red iberoamericana de adsorbentes para la protección ambiental, Madrid 2004.
51. Askeland, Donald R, Ciencia e ingeniería de los materiales, Tercera edición, International Thomson editores, México 1998
52. Cornelius Klein, Cornelius S.Hurbert Jr, Manual de mineralogía; Ed reverté S.A; 4ª ed. 1996
53. García Emilia, Suárez Mercedes, Las arcillas: propiedades y usos: Universidad Complutense (Madrid), Universidad de Salamanca

- 54.** Delgadillo Silvia M., Sun-Kou Rosario, Gutarra Abel, Empleo de arcillas modificadas para la retención de surfactantes aniónicos, *Revista Mosaico Científico* 3(2) 2006.
- 55.** Bravo Natali, Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos, Universidad de Belgrano, 2004
- 56.** GarciaEmilia, Estructura de los filosilicatos, Universidad Complutense, Madrid, 2005
- 57.** Castro Ortega, Joaquín, Investigación Mecano-Cuántica del orden/desorden catiónico y propiedades elásticas de los filosilicatos 2:1 dioctaedricos, Universidad de Granada, 2007
- 58.** Porras Juan, Procedimiento para la recuperación y reutilización de residuos líquidos en la industria alimentaria, 2006
- 59.** Delgadillo Silvia M., Sun-Kou Rosario, Gutarra Abel, Empleo de arcillas modificadas para la retención de surfactantes aniónicos, *Revista Mosaico Científico* 3(2) 2006
- 60.** Marques, Mónica et. al. Removal of heavy metals from wastewaters by aluminosilicate. Universidad de Rio de Janeiro, 2002
- 61.** Günster E., Alemdar A. y Güngör N., Effect of sodium dodecyl-sulfate on flow and electrokinetic properties of Na-activated bentonite dispersions. Department of Physics, Istanbul Technical University, 2004
- 62.** Anoop K, Sheela A. y Anirudhan S; Kinetic and equilibrium modeling of liquid-phase adsorption of lead and lead chelates on activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 78, 2003, p. 642–653.
- 63.** Mitali S., Pradip K. y Bhaskar B.; Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. department of chemistry, university of kalyani. *journal of colloid and interface science*. vol 266, 2003, p. 28–32.

- 64.** Radisav D. y Pohland F.; Treatment Walls. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center (GWRTAC). Pittsburgh, PA, University of Pittsburgh. Department of Civil and Environmental Engineering, 1996.
- 65.** Lyklema Johannes, y Golub Tatiana, Electrical Double Layer on Silver Iodide and Overcharging in the Presence of Hydrolyzable Cations, Wageningen University, Netherlands y Petersburg University, St. Petersburg, Russia, 2007.
- 66.** Furrow, Brendan E, Analysis of hydrocarbon removal methods for the management of oilfield brines and produced waters. Texas A&M University 2005
- 67.** Islam Sonia, Investigation of oil adsorption capacity of granular organoclay media and the kinetics of oil removal from oil-in-water emulsions. Thesis Master of Science. Texas A&M University. 2006
- 68.** Hidalgo Soraya, Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), 2004
- 69.** Salager Jean-Louis, Fenómenos Interfaciales en Dispersiones Polifásicas y en Medios Porosos. Laboratorio de formulación, interfases reología y procesos Universidad de los Andes. Mérida. Venezuela, 1999.
- 70.** Pérez José, Coagulación, estado del arte, Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS).
- 71.** Salager Jean-Louis, Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas, estado del arte Laboratorio de formulación, interfases reología y procesos. Universidad de los Andes, Mérida Venezuela, 1999
- 72.** Salager Jean-Louis, Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofobicos (DLVO y Von Smoluchovski), Laboratorio de formulación, interfases reología y procesos. Universidad de los Andes, Mérida Venezuela, 1999

73. Xiang Yu y Somasundarani P, Role of Polymer Conformation in Interparticle-Bridging Dominated Flocculation, Journal of colloid interface science 177, 283 - 287 1996
74. Gomez Nestor, Remoción de Material orgánica por coagulación-floculación, Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, 2005.
75. Mc.Cabe Warren; Smith Julian C; Harriot, Peter. Operaciones Unitarias en IngenieraQuímica, 6ª Edición, 2002.
76. Lachman L., Lieberman H, The theory and practice of industrial Pharmaceutical. 3a ed., Ed Lea & febiger E. U. A. PP 502-532. 1986.
77. Levenspiel, Octave; Ingeniería de las reacciones químicas, Editorial Reverté, segunda edición, México 1987
78. Mehta, Shwetad, Making and breaking or water in crude oil emulsions. Texas A&M University. 2005.
79. Weiner Bruce, Tscharnuter Walther, Fairhurst David, Zeta Potential: A New Approach, Brookhaven Instruments Corporation Holtsville, 1993
80. Bengoecha C; Romero A; Cordobes F y Guerrero A, Estudio reológico y microestructural de emulsiones concentradas de aceite de girasol en agua estabilizadas con proteínas agroalimentarias. Grasas y aceites Vol 59 (1). 2008
81. Picasso Gino, Sun K. Rosario, Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas. Revista de la Sociedad Química del Perú, volumen.74 n.1 Lima. 2008
82. Saavedra Bolívar, D.X., "Evaluación de una arcilla bentonítica modificada para flocular aceites presentes en efluentes industriales", Trabajo de Grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2009.a
83. Sepúlveda R; Preparación de nanocompuestos basados en copolímeros de etileno-1-octeno (Engage)/Arcillas y mezclas de propileno/Engage/arcilla y estudios de sus propiedades. Tesis de pregrado. Santiago de Chile, Universidad de Chile. 2006.

- 84.** Pospisil M, Capková P, Weiss Z; Maláč Z; Simoník J; Intercalation of Octadecylamine into Montmorillonite: Molecular Simulations and XRD
- 85.** Arias, John E., Modificación de una arcilla Natural mediante el ácido 5-sulfosalicílico para aumentar la capacidad de captación de cobre, níquel y cinc de soluciones acuosas. Universidad Industrial de Santander. 2007
- 86.** Carmody Onuma, Frost Ray, Xi Yunfei y Kokot Serge; Adsorption of hydrocarbons on organo-clays - implications for oil spill remediation. *Journal of Colloid and Interface Science* 305(1):pp. 17-24. 2007
- 87.** Bailey, Susan et al. A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Wat. Res.* Vol. 33, No. 11, pp. 2469-2479, 1999
- 88.** Xiang Yu y Somasundarani P, Role of Polymer Conformation in Interparticle-Bridging Dominated Flocculation, *Journal of colloid interface science* 177, 283 - 287 1996.
- 89.** Carro Magalí E, *Remediación de aguas con arsénico mediante mecanismos de adsorción y floculación*, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba 2009
- 90.** Owens, Edward; The interaction of fine particles with stranded oil; Owens Coastal Consultants Ltd, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 71, No. 1, pp. 83–93, 1999.

BIBLIOGRAFIA

- AKCAY M, Akcay G. Hazardous Mater 2004; B1 13: 189-193
- ALTHER G. (Jan. 1998) "Wastewater treatment: On or off-site", Environmental Protection, 9 No.1, pp.19-23
- ALTHER G; Using organoclay to remove oil from water; *Biomim Inc.* October 6, 2000.
- ALTHER George, Organically modified clay removes oil from water. Waste Management, Vol. 15 (1995) 623-628
- ALTHER, George R. Eliminación de aceites de aguas residuales con organoarcilla. *Revista internacional de agua e irrigación* 2000
- ALTHER, George, Organocally modified clay removes oil from water. Elsevier science. 1995
- ALTHER, George, organoclay can cut the cost of cleanup of produced water, wastewater and groundwater by 50%. Biominc, Inc. (2002)
- AMADO, ElmyS., Rueda, Sonia L. aplicación de arcillas bentoníticas modificadas a la adsorción de iones cobre y zinc disueltos en efluentes cianurados. Universidad Industrial de Santander, 2007.
- ANOOP K, Sheela A. y Anirudhan S; Kinetic and equilibrium modeling of liquid-phase adsorption of lead and lead chelates on activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* Vol. 78, 2003, p. 642–653.
- ARDUNAY, Mónica R. Síntesis y caracterización de nanocompuestos de poliolefinas e hidróxidos dobles laminares, Tesis Doctoral (2007). 116.
- ARIAS, John E., Modificación de una arcilla Natural mediante el ácido 5-sulfosalicílico para aumentar la capacidad de captación de cobre, níquel y cinc de soluciones acuosas. Universidad Industrial de Santander. 2007
- ASKELAND, Donald R, Ciencia e ingeniería de los materiales, Tercera edición, International Thomson editores, México 1998

AYOUB G.M., Lee S., MAZIDJI S, SEO S, Cho H and KOOPMAN B., Seawater flocculation of emulsified oil and alkaline wastewaters. Department of environmental engineering sciences, university of florida, Gainesville, U.S.A. 2003.

BAILEY, Susan et al. A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Wat. Res.* Vol. 33, No. 11, pp. 2469-2479, 1999

BARRERA, Marcy y MEJÍA, Adriana, Preparación de nanocompuestos de polímero silicato usando bentonitas Colombianas modificadas. Universidad Industrial de Santander (2006).

BARRERA, Marcy, Estudio físico mecánico de un material compuesto pigmentado de PEAD/Arcilla orgánicamente modificada. Universidad Industrial de Santander, 2009.

BEALL, Gary, The use of organo-clays in water treatment. *Applied Clay Science*. 2003.

BENGOECHA C; Romero A; CORDOBES F y GUERRERO A, Estudio reológico y microestructural de emulsiones concentradas de aceite de girasol en agua estabilizadas con proteínas agroalimentarias. *Grasas y aceites* Vol 59 (1). 2008

Behr Menéndez, Germán. Secretaría de Agricultura Ganadería Pesca y Alimentos. Dirección de Promoción de la calidad alimentaria – Área Gestión Ambiental. 2002.

BRAVONatali, Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos, Universidad de Belgrano, 2004

CARMODYOnuma, Frost Ray, Xi Yunfei y Kokot Serge; Adsorption of hydrocarbons on organo-clays - implications for oil spill remediation. *Journal of Colloid and Interface Science* 305(1):pp. 17-24. 2007

CARRO MagalíE, *Remediación de aguas con arsénico mediante mecanismos de adsorción y floculación*, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba 2009

CASTRO Ortega, Joaquín, Investigación Mecano-Cuántica del orden/desorden catiónico y propiedades elásticas de los filosilicatos 2:1 dioctaedricos, Universidad de Granada, 2007

Centro Guatemaltecode produccion mas limpia. Reporte nacional de manejo de residuos en Guatemala residuo: aceites usados de motor e hidroneumáticos. Guatemala 2004.

COLLE R. Del, LONGOB E., FONTES S., Demulsification of water/sunflower oil emulsions by a tangential filtration process using chemically impregnated ceramic tubes, *Journal of Membrane Science* 289 2007 58–66

CONSEJO NACIONAL DE POLÍTICA ECONÓMICA Y SOCIAL – CONPES. Documento 3177. Bogotá: CONPES

CORNELIUS Klein, CORNELIUS S.HurbertJr, Manual de mineralogía; Ed reverté S.A; 4ª ed. 1996

DELGADILLO Silvia M., Sun-Kou Rosario, Gutarra Abel, Empleo de arcillas modificadas para la retención de surfactantes aniónicos, *Revista Mosaico Científico* 3(2) 2006.

DENTEL,S.K., Coagulant control in water treatment, *Crit. Rev. Environ. Control*, 21, 41, 1991.

ECHEVERRIA, Jose A, Adsorción de Ni⁺² presente en efluentes de la industria de electrorecubrimientos mediante arcillas naturales modificadas. Universidad Industrial de Santander, 2006.

Federación Nacional de Cultivadores de Palma de aceite, FEDEPALMA. Anuario Estadístico 2006, La agroindustria de la palma de aceite en Colombia y en el mundo.

Federación Nacional de Cultivadores de Palma de aceite, FEDEPALMA. Estadísticas Producción y comercialización de aceite de palma, 2006.

FERNÁNDEZ Laura G., GARCÍA Carolina A., SORIA Carlos y DE LA PEÑA Sánchez Izquierdo B., The study of oil/water emulsion separation by membrane technology, VII Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, 2001.

FERNÁNDEZ, Laura y MARCHESE José, Desarrollo de membranas de permeación para la separación de emulsiones oleosas, Universidad Nacional del Comahue – UNCU Universidad Nacional de San Luis-UNSL 2002

FURROW, Brendan E, Analysis of hydrocarbon removal methods for the management of oilfield brines and produced waters. Texas A&M University 2005

GABALLAH, J. Hager and SOLOZABA, R; Recovery of Zn (II) from wastewater by means of supported liquid membrane", *The Minerals, Metals & Materials Society*. (eds.)Vol III. 2183-91(1999)

GABALLAH, J. Hager and SOLOZABAL, R.; Application of Ceramic Membranes to Slaughterhouse Wastewater Treatment", *The Minerals, Metals & Materials Society*. (eds.)Vol III, 2377-85 (1999).

GADNER G; y SAMPAT P; Hacia una economía de materiales sostenible. Informe de *WorldwatchInstitute*, sobre Medio Ambiente y Desarrollo, Madrid: FUHEM, 1999, pp. 91-123.

GARCIA Emilia, Estructura de los filosilicatos, Universidad Complutense, Madrid, 2005

GARCÍA Emilia, SUÁREZ Mercedes, Las arcillas: propiedades y usos: Universidad Complutense (Madrid), Universidad de Salamanca

GOMEZ Nestor, Remoción de Material orgánica por coagulación-floculación, Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, 2005.

GREGORY, J., Polymer adsorption and flocculation, in *Industrial Water Soluble Polymers*, Finch, C.A., Ed., Royal Society of Chemistry, 62, 1996.

GÜNSTER E., ALEMDAR A. y GÜNGÖR N., Effect of sodium dodecyl-sulfate on flow and electrokinetic properties of Na-activated bentonite dispersions. Department of Physics, Istanbul Technical University, 2004

PANPANIT S., VISVANATHAN C., AND . MUTTAMARA S.; Separation of oil water emulsion from car washes. Environmental Engineering Program, Asian Institute of Technology

SHIDALGO Soraya, Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), 2004

HIEMENZ Paul, RAJAGOPALAN Raj, Principles of colloid and surface chemistry, Third edition, revised and expanded, Ed Marcel Dekker Inc. New York 1997.

HUERGA, E; Desarrollo de alternativas de tratamiento de aguas residuales industriales mediante el uso de tecnologías limpias dirigidas al reciclaje y/o valoración de contaminantes; Servei de Publicacions Universitat de Valencia, 2005.

ISLAM Sonia, Investigation of oil adsorption capacity of granular organoclay media and the kinetics of oil removal from oil-in-water emulsions. Thesis Master of Science. Texas A&M University. 2006

KEMMER, F. y MCCALLION J., Manual del agua, su naturaleza, tratamiento y aplicaciones. Nalcochemical company. editorial mcgrawhill. 1989.

LACHMAN L., LIEBERMAN H, The theory and practice of industrial Pharmaceutical. 3a ed., Ed Lea & febiger E. U. A. PP 502-532. 1986.

LAGUNA Oscar, MOLINA Carlos, MORENO Sonia y MOLINA Rafael, Naturaleza mineralógica de esmectitas provenientes de la formación honda (noreste del Tolima Colombia). Boletín de ciencias de la tierra Número 23, Medellín ISSN 0120 3630. 2008

LEVENSPIEL, Octave; Ingeniería de las reacciones químicas, Editorial Reverté, segunda edición, México 1987

LYKLEMA Johannes, y GOLUB Tatiana, Electrical Double Layer on Silver Iodide and Overcharging in the Presence of Hydrolyzable Cations, Wageningen University, Netherlands y Petersburg University, St. Petersburg, Russia, 2007.

MARQUES, Mónica et. al. Removal of heavy metals from wastewaters by aluminosilicate. Universidad de Rio de Janeiro, 2002

MC.CABE Warren; SMITH Julian C; HARRIOT, Peter. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química, 6ª Edición, 2002.

MEHTA, Shwetad, Making and breaking of water in crude oil emulsions. Texas A&M University. 2005.

MEZA Pérez Arturo, BRIONES Méndez Roberto, ILANGO VAN Kuppusamy. Floculación-coagulación como postratamiento del efluente de un

reactor anaerobio que trata vinazas tequileras. Instituto de Ingeniería, UNAM México, D.F. 2000

MIJAYLOVA, Petia, Remoción de aceite emulsificado en efluentes de refinerías mediante desestabilización de la emulsión y flotación. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental Cancún, México, 27 al 31 de octubre, 2002

MITALI S., PRADIP K. y BHASKAR B.; Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. department of chemistry, university of kalyani. journal of colloid and interface science. vol 266, 2003, p. 28–32.

MORANTE, Gonzalo, Electrocoagulación de aguas residuales, Revista Colombiana de Física, Vol 34, N°2 2002.

OLIVEIRA, R.C.G., Estudos de variáveis operacionais e interfaciais na flotação de óleo por gás dissolvido, Dissertação (Mestrado em Engenharia), COPPE/UFRJ, 120p., Rio de Janeiro, 1995.

OWENS, Edward; The interaction of fine particles with stranded oil; Owens Coastal Consultants Ltd, Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 1, pp. 83–93, 1999

PÉREZ José, Coagulación, estado del arte, Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS).

PEREZ Rocio, Aplicación de microorganismos en el tratamiento de emulsiones del tipo agua en aceite (w/o) y aceite en agua (o/w). universidad politécnica de valencia, 2009

PICASSO Gino, SUN K. Rosario, Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas. Revista de la Sociedad Química del Perú, volumen.74 n.1 Lima. 2008

PINILLA María C., Seminario Nacional “Agrocombustibles y Derecho al Territorio” Bogotá D. C., Relatoría General, 2008

PORRAS Juan, Procedimiento para la recuperación y reutilización de residuos líquidos en la industria alimentaria, 2006

POSPISIL M, CAPKOVÁ P, WEISS Z; MALÁČ Z; SIMONÍK J; Intercalation of Octadecylamine into Montmorillonite: Molecular Simulations and XRD

PRADO Fernando, Tratamiento in situ de suelos y acuíferos contaminados
Tecnologías aplicables y criterios de selección, Proyectos Medioambientales
Prado, S.L. 1999

RADISAV D. y POHLAND F.; Treatment Walls.Ground-Water Remediation
Technologies Analysis Center (GWRTAC). Pittsburgh, PA,University of
Pittsburgh.Department of Civil and Environmental Engineering, 1996.

REYES, José A. Adsorción de Ni⁺² presente en efluentes de la industria

RODRÍGUEZ Francisco, Adsorbentes en la solución de algunos problemas
ambientales, Red iberoamericana de adsorbentes para la protección ambiental,
Madrid 2004.

ROSA J. Da, Santander M., SOUZA M. L. y Rubio J., Flotación como proceso
de remoción de contaminantes, nuevas técnicas y equipos Dpto. Ingeniería de
Minas, Universidad Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil

SAAVEDRA Bolívar, D.X., “Evaluación de una arcilla bentonítica modificada
para flocular aceites presentes en efluentes industriales”, Trabajo de Grado,
Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander.
Bucaramanga, 2009.

SALAGER Jean-Louis, Fenómenos Interfaciales en Dispersiones Polifásicas y
en Medios Porosos. Laboratorio de formulación, interfasesreología y procesos
Universidad de los Andes. Mérida. Venezuela, 1999.

SALAGER Jean-Louis, Formulación, composición y fabricación de emulsiones
para obtener las propiedades deseadas, estado del arte Laboratorio de
formulación, interfasesreología y procesos. Universidad de los Andes, Mérida
Venezuela, 1999

SALAGER Jean-Louis, Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofobicos
(DLVO y Von Smoluchovski), Laboratorio de formulación, interfasesreología y
procesos. Universidad de los Andes, Mérida Venezuela, 1999

SEPÚLVEDA R; Preparación de nanocompósitos basados en copolímeros de
etileno-1-octeno (Engage)/Arcillas y mezclas de propileno/Engage/arcilla y
estudios de sus propiedades. Tesis de pregrado. Santiago de Chile,
Universidad de Chile. 2006.

SMOLKER Rachel, TOKAR Brian, PETERMANN Anne, HERNÁNDEZ Eva. El verdadero costo de los agrocombustibles Alimentacion, bosques y clima, 2007.

TRIPATHY T y RAJAN De B; Flocculation: A new way to treat the waste wáter; Journal of physical science. Vol 10, 2006, 93-127, 2006

TUESTA, Erika, VIVAS Magali, SUN Rosario, GUTARRA Abel; Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. Revista de la Sociedad Química del Perú, 2005.

UC Oliva, J., VALLEJOS Giacomán, PÉREZ G., Estudio de la dinámica de sedimentación de lodos mediante un sistema óptico, Universidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Ingeniería, México 2008

VICIANA, Socías; HERMOSIN M.C and Cornejo J, Removigprometrone from water by clays and organoclays. Chemosphere, Vol 37, N°2 289-300. 1998.

WEINER Bruce, TSCHARNUTER Walther, FAIRHURST David, Zeta Potential: A New Approach, Brookhaven Instruments Corporation Holtsville, 1993

XIANG Yu y SOMASUNDARANI P, Role of Polymer Conformation in Interparticle-Bridging Dominated Flocculation, Journal of colloid interface science 177, 283 - 287 1996

ZAMBRANO Sayda y BASTOS Johana, Separación de emulsiones aceite-agua-lodos provenientes del proceso de extracción de aceite de palma mediante técnicas de microondas, Universidad Industrial de Santander. 2006.

ANEXO A. Determinación de la Densidad Real
Norma ASTM C 329-88

Para el cálculo de la densidad de la muestra de arcilla, se recurre al uso de la expresión:

$$\rho = \frac{M_o \rho_l}{M_o + (M_a - M_b)}$$

Donde:

ρ : Densidad real del mineral

M_o : Peso de la muestra sólida y libre de humedad = $M_{p+m} - M_p$

M_a : Peso del picnómetro lleno de agua

M_b : Peso de picnómetro mas muestra

ρ_l : Densidad del líquido

Procedimiento:

- Muestra de granulometría menor a 4,75 mm, se somete a secado a temperatura de $110 \pm 0^\circ\text{C}$
- Pesar el Picnómetro vacío M_p
- Llenar y pesar el picnómetro con el material de estudio (ocupando entre $1/2$ y $3/4$ del volumen del picnómetro) M_{p+m}
- Adicionar líquido hasta llenar el picnómetro para humectar la muestra y eliminar los vacíos de aire dentro de la estructura del mineral de estudio. El líquido no debe tener reacción alguna con el mineral. M_b
- Llenar y pesar el picnómetro con el líquido humectante elegido
- Llevar registro de temperatura en el agua con $0,5^\circ\text{C}$ de precisión.

ANEXO B. Determinación de grasas y aceites standard Methods.

Norma ASTM PS74-98

Equipos y Materiales:

- Embudo de decantación de 500ml
- Vaso de precipitado de 250ml
- Embudo de filtración de vidrio
- Plancha de calentamiento
- Desecador
- Balanza Analítica
- Papel de filtro franja azul

Reactivos:

- Sulfato de sodio anhidro, en cristales

Solventes:

- n - Hexano
- Mezcla hexano/éter metil-terbutil(80%y20%)

Procedimiento:

- Tomar volumen de muestra requerido 200ml – 500ml
- Preservar con ácido clorhídrico (1:1) hasta pH menor de 2
- Transferirla a un embudo de separación
- Lavar el recipiente de la muestra con 30ml de solvente y pasarlo al embudo
- Agitar por dos minutos liberando los gases producidos esporádicamente
- Dejar separar las capas, y drene la capa de solvente a través del embudo de filtración que contenga 10g de sulfato de sodio y un papel de filtro previamente lavado con solvente.
- Recoger el filtrado en el vaso de precipitados
- La capa que no es filtrada se trata dos veces más, empleando 30ml de solvente en cada lavado.
- Lavar el papel de filtro con 10 a 20ml de solvente
- Evaporar el solvente y seque el vaso sin pasar de 70°C

- Dejar enfriar el vaso en el desecador y pesarlo

Cálculos:

$$G = (P_2 - P_1) * 1000 / V_m$$

G = Grasas y Aceites (mg/L)

P₁ = Peso inicial del vaso (mg)

P₂ = peso final del vaso (mg)

V_m = Volumen de muestra (ml)

ANEXO C. Parámetros de la Norma ambiental vigente para el vertimiento de efluentes en fuentes hídricas

| Parámetro | Límite de la Norma | Notación-Unidades |
|------------------|---------------------------|----------------------------|
| Grasas y Aceites | <20% | G.A [mg/l] |
| Sólidos totales | 1000 ppm | ST [mg/l] |
| Temperatura | <30°C | T (°C) |
| Turbidez | 5 NTU | TB [NTU] |
| pH | 6-9 | pH (unidades de pH) |
| Conductividad | 12 (mS/cm) | CD [mS/cm] |
| Cianuro | 1 ppm | CN [mg/l] |
| Zinc | 5 ppm | Zn [mg/l] |
| Cobre | 3 ppm | Cu [mg/l] |
| Niquel | 2 ppm | Ni [mg/l] |

Normas para vertimiento según decreto 1594 del 26 de junio de 1984

ANEXO D. Registro fotográfico del proceso de adsorción-floculación de aceite en mezclas sintéticas O/W

