

**MODIFICACION DE ARCILLA CAOLINITICA DE LA REGION DE OIBA
(SANTANDER) CON BASES Y SALES PARA AUMENTAR LA CAPACIDAD DE
ADSORCION DE COBRE DE EFLUENTES INDUSTRIALES**

**MONICA ESPINOSA GIL
SANDRA MILENA PICO BENITEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga
2006**

**MODIFICACION DE ARCILLA CAOLINITICA DE LA REGION DE OIBA
(SANTANDER) CON BASES Y SALES PARA AUMENTAR LA CAPACIDAD DE
ADSORCION DE COBRE DE EFLUENTES INDUSTRIALES**

**MONICA ESPINOSA GIL
SANDRA MILENA PICO BENITEZ**

**Trabajo de Grado para optar al título de:
Ingeniera Química**

**Director:
Humberto Escalante Hernández
Ph.D Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga
2006**

RESUMEN

TITULO: MODIFICACIÓN DE ARCILLA CAOLINÍTICA DE OIBA (SANTANDER) CON SALES Y BASES PARA AUMENTAR LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE COBRE DE EFLUENTES INDUSTRIALES*

ESPINOSA GIL, Mónica; PICO BENITEZ, Sandra Milena.**

Palabras Claves: Adsorción, Arcilla, Cobre, Bases, Modificación, Sales.

Descripción: El objetivo del presente trabajo de investigación fue modificar la capacidad adsorbente de la arcilla natural de Oiba (Santander), con el fin de remover el Cu presente en una disolución acuosa.

Se modificó una arcilla caolinítica con KOH, KCl, NaCl y NaOH, para aumentar la capacidad de adsorción de Cu presente en disolución acuosa a concentración de 100ppm. El estudio constó de dos etapas: la modificación de la arcilla y la posterior adsorción de los metales, donde se estudiaron las siguientes variables: Temperatura, pH, Concentración del agente modificante, Tiempo de contacto del metal con la arcilla modificada, la relación de masa de arcilla a volumen de disolución modificadora R1 y la relación de masa arcilla a volumen de solución acuosa de Cu R2.

La modificación de la caolinita con NaOH y KOH presentó mejores resultados que las modificaciones con NaCl, KCl y la arcilla sin modificación; para las modificadas con NaOH y KOH se obtuvo una adsorción del 97 y 78 % respectivamente, con una relación de modificación de 40g de arcilla por litro de solución modificante de concentración 0.02N, una relación de adsorción de 40 gramos de arcilla modificada por litro de solución de Cu con una concentración de 100ppm y un pH de adsorción de 4.5; El tiempo empleado para la modificación y la adsorción fue de 1 hora.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Ingeniería Química. Director Ph.D HUMBERTO ESCALANTE HERNÁNDEZ.

ABSTRACT

TITLE: MODIFICATION OF KAOLINITIC CLAY FROM OIBA (SANTANDER) WITH SALTS AND BASES TO INCREASE THE CAPACITY OF ADSORPTION OF COPPER FROM INDUSTRIALS WASTES*

ESPINOSA GIL, Mónica; PICO BENITEZ, Sandra Milena.**

Key Words: Adsorption, Clay, Copper, Bases, Modification, Salts.

Description: The goal of present work of research was modified absorbent capacity of natural clay from Oiba (Santander). The clay was used to remove Cu of aqueous dissolution.

Kaolinitic clay was modified with KOH, KCl, NaCl and NaOH, to increase their capacity of adsorption of Cu presents in watery solution to concentration of 100ppm. The study consisted of two stages: the modification of the clay and later adsorption of the metals, the variables studied in both step, were temperature, pH, and modified agent, time of contact of metal with modified clay, relation weight of clay to volume of modifier solution and relation weight of clay of volume of solution with Cu R2.

The modification of the clay with NaOH and KOH presented better results that the modifications with NaCl, KCl and the clay without modification; for those modified with NaOH and KOH it was obtained an adsorption of the 97 and 78% respectively, with a relationship of modification of 40g of clay for liter of solution modified concentration 0.02N, with a relationship of adsorption of 40 grams of clay modified by liter of solution of Cu with a concentration of 100ppm and a pH of adsorption of 4.5; The time used for the modification and the adsorption was of 1 hour.

* Grade work

** Ability of Physiochemical. School of Chemical Engineering. Managing PhD. HUMBERTO ESCALANTE HERNANDEZ,

AGRADECIMIENTOS

Al Doctor HUMBERTO ESCALANTE HERNÁNDEZ, Director de este proyecto por su apoyo incondicional, orientación y conocimiento.

AL Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente. GIMBA, por permitirnos formar parte de su equipo y por entregarnos a través de sus docentes e integrantes la orientación necesaria para el desarrollo de éste trabajo.

A todos aquellos que de alguna manera colaboraron en nuestra íntegra formación profesional para un desarrollo responsable dentro de la sociedad.

Dedicatoria

A Dios por darme la salud y fortaleza de cumplir todos mis sueños.

A mis padres por brindarme todo el apoyo que necesité y por permitirme hacer parte de éste claustro universitario, los quiero mucho.

A Ronald por acompañarme en mi formación personal y profesional.

A toda mi familia por estar siempre junto a mí.

Mónica

Dedicatoria

A Dios y a Mis padres por darme la vida y el apoyo para emprender este sueño.

A Fabio Andrés por apoyarme en este camino

Y brindarme su amor incondicionalmente.

A Mi tía Rosi por ofrecerme su mano cuando la necesite.

A mis amigas por la paciencia y el ánimo para continuar.

A mis demás familiares por sus oraciones...

Sandra.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
1.1 MATERIALES	21
1.2 PROCESO DE MODIFICACIÓN DE ARCILLA Y ADSORCIÓN DE COBRE.	22
1.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	24
1.3.1 Estudio de la influencia del pH en la adsorción	25
1.3.1.1 Evaluación de las condiciones de pH que eviten la precipitación de cobre	25
1.3.1.2 Isotermas de adsorción de cobre con arcilla natural.	25
1.3.2 Estudio del tiempo de contacto en la modificación y en la adsorción	27
1.3.3 Estudio de la modificación de la arcilla natural	28
1.3.3.1 Selección del Modificante y Temperatura de modificación.	28
1.3.3.2 Evaluación de la relación de modificación R1.	29
1.3.4 Estudio de la relación de adsorción R2.	29
1.3.5 Modelo matemático para la adsorción de cobre con arcilla modificada.	30
1.3.6 Pruebas preliminares del proceso de adsorción de cobre en continuo.	30
2. RESULTADOS Y ANALISIS	34
2.1 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL pH EN LA ADSORCION	34
2.1.1 Evaluación de las condiciones de pH que eviten la precipitación de cobre	34
2.1.2 Isotermas de adsorción de cobre con arcilla natural.	35
2.2 ESTUDIO DEL TIEMPO DE CONTACTO EN LA MODIFICACIÓN Y EN LA ADSORCIÓN	38
2.3 MODIFICACION DE ARCILLA NATURAL Y ADSORCION DE COBRE CON ARCILLA MODIFICADA	40

2.3.1 Selección del Modificante y Temperatura de modificación.	40
2.3.2 Evaluación de la relación de modificación R1.	42
2.4 ESTUDIO DE LA RELACIÓN DE ADSORCIÓN R2	43
2.5 MODELO MATEMATICO PARA LA ADSORCIÓN DE COBRE CON ARCILLA MODIFICADA.	44
2.6 PRUEBAS PRELIMINARES DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE COBRE EN CONTINUO	46
CONCLUSIONES	49
BIBLIOGRAFIA	50
ANEXOS	53

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición mineralógica de la arcilla de Oiba	21
Tabla 2. Condiciones para la evaluación del tiempo de contacto en la adsorción de cobre con arcilla natural.	28
Tabla 3. Condiciones para la evaluación del tiempo de contacto en la modificación de la arcilla natural.	28
Tabla 4. Condiciones para la evaluación del modificante y la temperatura de modificación.	29
Tabla 5. Condiciones para la evaluación de la relación de modificación R1.	29
Tabla 6. Condiciones para la evaluación de la relación de adsorción R2.	30
Tabla7. Condiciones para la elaboración de isothermas de adsorción con arcilla modificada.	30
Tabla 8. Datos obtenidos para las constantes de Langmuir	37
Tabla 9. Constantes del modelo de Langmuir para la arcilla modificada con NaOH 0.02N.	44
Tabla 10. Constantes del modelo de Langmuir para la arcilla modificada con KOH 0.02N.	45

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Unidad estructural de una arcilla (1:1)	18
Figura 2. Proceso de modificación y adsorción de la arcilla.	23
Figura 4. Metodología empleada para el desarrollo experimental.	24
Figura 3. Modelo de Isotherma de Langmuir	26
Figura 4. Perfiles de concentración (a), y curva de ruptura (b), para adsorción en un lecho fijo	31
Figura 5. Curvas de ruptura para: (a) una estrecha; (b) una amplia zona de transferencia.	32
Figura 6. Efecto del pH en una solución de Cu de 200ppm	34
Figura 7a. Efecto del pH y la concentración inicial en % de Cu adsorbido.	35
Figura 7b. Efecto del pH y la concentración inicial en la adsorción de Cu.	36
Figura 8. Aplicación del modelo Langmuir a la adsorción de cobre en arcilla natural a 25°C.	37
Figura 9. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de cobre en arcilla natural.	39
Figura 10. Efecto del tiempo de modificación.	40
Figura 11. Evaluación de sales y bases como modificantes de arcilla para la adsorción de cobre.	41
Figura 12. Efecto de la Relación R1 de Modificación de la arcilla natural.	42
Figura 13. Efecto de la Relación de Adsorción R2 (g arcilla modificada/ L sln Cu).	43
Figura 14. Isothermas de adsorción de Cu con arcilla modificada con NaOH 0.02N.	45

Figura 15. Isothermas de adsorción de Cu con arcilla modificada con KOH 0.02N	45
Figura 16.a Curva de ruptura para la adsorción de cobre con arcilla modificada con NaOH y KOH 0.02N en función del volumen.	47
Figura 16.b Curva de ruptura para la adsorción de cobre con arcilla modificada con NaOH y KOH 0.02N como una función del tiempo.	47

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Diagrama de Pourbaix para Cobre 1 molal	54
ANEXO B. Diagrama de Solubilidad para Metales	55

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la preocupación por el cuidado del medio ambiente ha llevado a generar investigaciones para remover los contaminantes metálicos (cobre, cromo, níquel, oro, zinc, etc) de los efluentes líquidos provenientes de las industrias de electrorrecubrimientos. En el caso específico del área metropolitana de Bucaramanga (Santander), la empresa de herrajes FANTAXIAS S.A, quiere implementar una tecnología que se adecue a sus necesidades en la remoción de metales (cobre, níquel y zinc) de sus vertimientos líquidos antes de ser arrojados al sistema de alcantarillado, por tal motivo se ha desarrollado un proyecto que involucra el estudio de las cargas contaminantes y las posibles técnicas para la remoción de los metales que pueden en primer término reducirse mediante un proceso de precipitación; y posteriormente minimizar su contenido utilizando una tecnología de intercambio iónico. Este trabajo de grado estudió el uso de una arcilla como adsorbente de cobre para ser expuesta como una alternativa aplicable a la empresa.

El uso de arcillas naturales como intercambiadores ha sido ampliamente explorado en el pasado y los esfuerzos modernos se basan en el desarrollo de materiales de este tipo modificados mediante diferentes tratamientos, lo que permite aumentar su capacidad de adsorción y selectividad como el estudio realizado por Suraj G. quien incremento la adsorción de cadmio y cobre en caolinitas modificadas ⁽¹⁸⁾. Así mismo, T Vengris estudió la modificación de arcillas mediante un tratamiento con ácido clorhídrico y subsecuentemente la neutralización de la solución resultante con NaOH para la remoción de níquel, cobre y zinc ⁽¹⁹⁾. En este mismo sentido, Slavee y Pickering, quienes estudiaron los efectos de pH en la retención de Cu, Pb, Cd y Zn en mezclas ácidas arcillosas (caolinitas, illitas y montmorillonitas) encontraron que éstas retenían a los metales en un rango de pH entre 3.0 a 6.0. Miranda y Coles observaron que la caolinita retiene 10 μ mol/g de

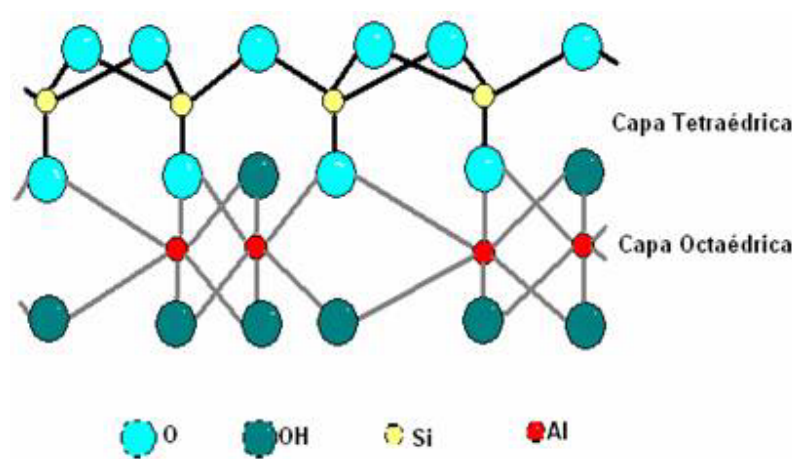
Pb, $8.40\mu\text{mol/g}$ de Zn y $6.0\mu\text{mol/g}$ de Cd cuando fue mezclada con una concentración de 3mmol/L de los metales pesados. En cada caso, la adsorción disminuyó el pH de la solución de 4.6 a 3.7. Helios y Rybicke estudiaron la adsorción de beidellitas, illitas y caolinitas, ellos mostraron que usando arcillas de la serie de las esmectitas se conseguía hasta un 80% de remoción de dichos metales. Barnes, Doraja y Zela, utilizaron caolinitas y bentonitas para la remoción de cromo en los desechos del Estado de New Jersey, encontrando que las bentonitas adsorben mejor el cromo que las caolinitas a pH bajo. En otra investigación, Andrews, R. D. estudió a escala de laboratorio la remoción de metales pesados (Cu, Zn, Cd, Ni, Mn, Fe), por combinación de procesos de precipitación – neutralización con intercambio iónico con Clinoptita natural sódica (CLI - Na), de desagües ácidos de minas del estado de Colorado; USA. Los resultados demuestran cómo la eliminación de los metales se verifica fundamentalmente por intercambio de los iones Na^+ . Una de las mayores ventajas que presentan las arcillas modificadas es su relativamente bajo costo, lo que permite que las aplicaciones a nivel industrial sean factibles.

En el presente trabajo se planteó la modificación de la arcilla de la vereda Barro Blanco del municipio de Oiba (Santander), para aumentar la capacidad de adsorción de cobre. Esta arcilla tiene una gran cantidad de caolinita e illita. La modificación de la caolinita se puede lograr mediante tratamiento con sales y bases a pH alcalinos, elevando su capacidad de remoción del metal en el efluente ⁽²⁰⁾ y ocurre cuando la arcilla se coloca en contacto con una solución de iones que pueden ser intercambiados con los que se encuentran en la superficie de la unidad estructural y en los espacios interlaminares; aumentando así los sitios activos que alojaran a los cationes de los metales que se quieren intercambiar. Las variables de modificación que se evaluaron fueron: la temperatura, el tiempo y los modificantes NaOH, KOH, NaCl y KCl; y en la adsorción de cobre con la arcilla modificada el pH y el tiempo.

Características Fisicoquímicas de las arcillas

Las arcillas al igual que todos los **filosilicatos** presentan una estructura basada en el apilamiento de iones oxígeno e hidroxilo. Su unidad estructural es el grupo tetraédrico $(\text{SiO})_4^{-4}$ que se une compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas. Las capas tetraédricas se unen a otras octaédricas, cuyo plano de unión entre capas está formado por los oxígenos de los tetraedros, que se encontraban sin compartir con otros tetraedros, y por grupos hidroxilo que pertenecen a la capa octaédrica como se puede observar en la **figura 1**, a estas uniones se les denomina láminas. La arcilla que se utilizó para el presente trabajo de grado está compuesta por caolinita e illita. La estructura de estos dos tipos de arcillas es diferente, la caolinita presenta una capa tetraédrica más una octaédrica (1:1) y se denomina bilaminar, mientras que la illita esta compuesta por dos capas tetraédricas y una octaédrica (2:1) o trilaminar. La unidad estructural está compuesta por una lámina y una interlámina, los cationes interlaminares mas frecuentes son los alcalinos como el sodio y potasio, y los alcalinotérreos como el magnesio y calcio.

Figura 1. Unidad estructural de una arcilla (1:1)



Un caolín es una arcilla que consiste principalmente en caolinita pura, o un mineral relacionado con la halloysita, metahalloysita y arcillas con alto contenido de alúmina ó sílice. La caolinita cuya fórmula química $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ y en su forma ideal consiste en una estructura plana hexagonal, el promedio de tamaño de partículas se maneja en un rango que va de 0.1 a 100 micrones, se distingue de otras arcillas principalmente por su baja dureza o falta de abrasividad, que se encuentra entre 2 y 2,5 en la escala de Mohs; así mismo por su blancura y fácil dispersión en agua y otros líquidos. Los caolines de alta calidad son caracterizados por bajos niveles de impurezas como hierro, titanio y minerales de tierras alcalinas ⁽⁶⁾.

Área superficial y capacidad de intercambio catiónico.

La razón por la cual las arcillas presentan una alta área superficial y una gran superficie activa con enlaces no saturados se deriva de propiedades fisicoquímicas como: el tamaño de partícula inferior a $2\mu m$, su morfología laminar, la aparición de carga en las láminas debido a las sustituciones isomórficas y la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar. La existencia de carga en las láminas se compensa con la entrada de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar, que se pueden intercambiar fácilmente poniendo en contacto la arcilla con una solución de otros cationes, ésta propiedad se conoce como **capacidad de intercambio catiónico**. Los filosilicatos son capaces de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en espacios internos de la estructura, por otros iones existentes en soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico es equivalente al total de las cargas negativas del mineral, éstas cargas pueden ser generadas de tres formas diferentes: por sustituciones isomórficas dentro de la estructura, que es independiente del pH y de la actividad iónica del medio; por enlaces insaturados en los bordes y superficies externas y debido a la disociación de los grupos hidroxilos accesibles, estos varían en función

del pH, corresponden a propiedades inherentes a los bordes cristalinos químicamente activos⁽⁴⁾.

La capacidad de absorción de una arcilla está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato). ⁽⁴⁾

En esta investigación se estudiaron diferentes agentes modificantes (NaCl, KCl, KOH y NaOH), para los que se evaluaron variables de modificación y de adsorción que tienen gran influencia en el aumento de la capacidad de retención del cobre. De los modificantes estudiados se destacaron el NaOH y el KOH, que mostraron mejores resultados en el proceso de adsorción.

Finalmente este trabajo de grado apunta a contribuir en el aumento del conocimiento sobre nuestros recursos, en particular sobre la arcilla del municipio de Oiba (Santander), y a resaltar las potencialidades de la misma como precursora para la producción de caolinita modificada apta para la adsorción de cobre en efluentes industriales.

1. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

1.1 MATERIALES

La arcilla caolinítica proveniente de la región de Oiba (Santander) utilizada en el desarrollo experimental fue previamente beneficiada y caracterizada con el fin de incrementar la concentración de Illita y Caolinita, de igual manera disminuir agentes cementantes como carbonatos de calcio, materia orgánica, óxidos e hidróxidos de hierro ⁽⁵⁾. La composición química y mineralógica de la arcilla se presenta en la tabla 1. La arcilla se sometió a molienda en molino de bolas durante 90 minutos y se tamizó en malla Tyler 270, para obtener tamaños de partícula inferiores a 53 μm con el fin de aumentar su área de contacto ⁽¹⁵⁾.

Tabla 1. Composición mineralógica de la arcilla de Oiba ⁽⁵⁾.

	%SiO ₂	%Fe ₂ O ₃	%Al ₂ O ₃	%K ₂ O	%CaO	%MgO	%TiO ₂
Antes del Beneficio	61.93	0.61	27.6	4.79	0.22	0.55	1.40
Después del Beneficio	51.3	0.77	39.58	5.51	0.11	0.62	1.00

El tratamiento con arcilla se hace útil cuando el efluente ha sido previamente tratado con otros métodos, como la precipitación que reduce la carga contaminante inicial hasta valores cercanos a 100 ppm. Las industrias de electrorrecubrimientos utilizan cloruros y sulfatos en el proceso de cobrizado por tal razón se decidió preparar una solución de cobre en forma de cloruro CuCl₂·2H₂O de concentración 100 ppm. Todos los químicos utilizados fueron de grado analítico Merck.

1.2 PROCESO DE MODIFICACIÓN DE ARCILLA Y ADSORCIÓN DE COBRE.

El proceso de adsorción con arcilla modificada se desarrolló en batch y constó de dos etapas una de modificación de la arcilla natural y otra de adsorción de metal. En la primera etapa se puso en contacto la arcilla natural con solución de agente modificante a un tiempo y temperatura determinados, y agitación constante en el agitador GFL (Gesellschaft Für Labortechnik) MBH B3006 BURCWEDDEL. El proceso de modificación de una arcilla requiere intercambiar cationes débilmente ligados en el espacio interlamina por otros cationes presentes en una disolución. Por consiguiente la relación de la masa de arcilla a cationes en disolución se definió como:

$$R1 = \frac{g \text{ arcilla}}{L \text{ Solución de Modificante de Concentración Conocida}}$$

La separación de la arcilla modificada de la solución modificante se llevó a cabo con una centrifuga LABOFUGE15000, se lavó con agua destilada tres veces y se secó durante 12 horas a 80°C. El proceso de intercambio iónico se presentó al colocar en contacto la arcilla modificada con la disolución problema (saturada de iones metálicos) por lo anterior en este trabajo de investigación fue necesario definir para el proceso de adsorción de los metales una relación denominada R2 la cual se expresó así:

$$R2 = \frac{g \text{ arcilla modificada}}{L \text{ de Solución de Metal}}$$

La mezcla de arcilla modificada con la disolución de metal para propiciar el intercambio iónico se sometió a agitación constante, temperatura ambiente, pH específico (para la medida del pH se usó el pH-metter METEROHM 632 se ajustó con HCl concentrado y NaOH 1N) pasado un tiempo determinado se filtró con

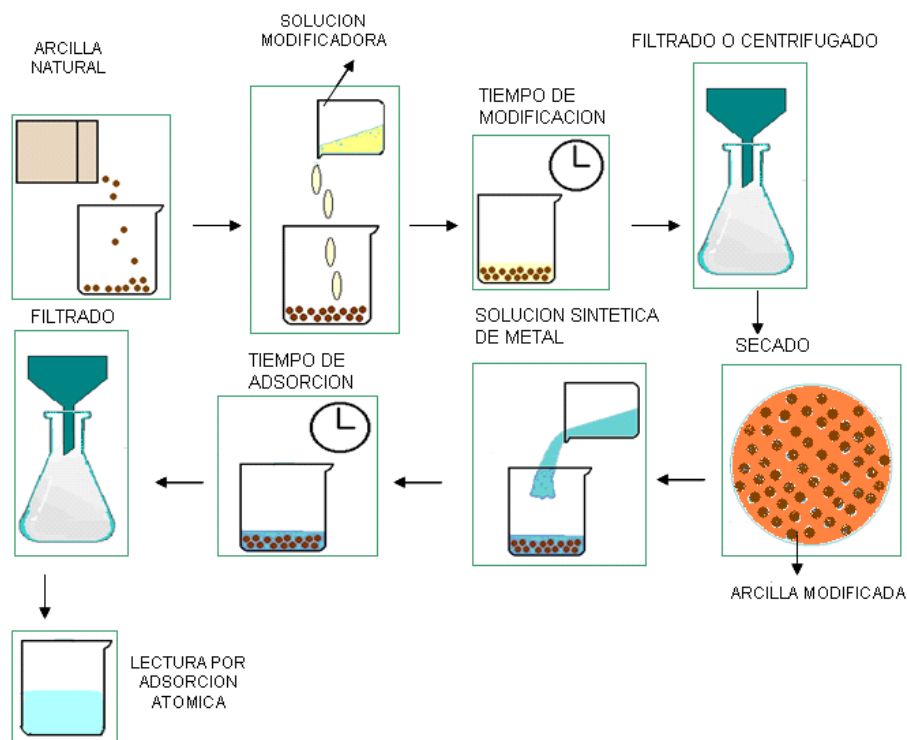
papel filtro franja azul (Schleicher & Schuell ϕ 125mm). Como variable de respuesta del proceso se seleccionó el porcentaje de metal y al filtrado se le determinó la concentración de iones cobre remanentes por espectrofotometría de absorción atómica (PERKIN ELMER modelo 3110) y se calculó con la ecuación 1.

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

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

C_f = Concentración de iones de metal remanentes en el filtrado.

Figura 2. Proceso de modificación y adsorción de la arcilla.



Se evaluaron como agentes modificantes NaOH, KOH, NaCl y KCl, debido a que los cationes interlaminares más frecuentes son los alcalinos como el sodio y el potasio, y en el momento de la modificación se presenta mayor afinidad por ellos;

además, en el estudio de E. Ballesteros y N. Quitian se encontró que al modificar arcilla caolinítica de la región de Oiba (Santander) con sales y bases era posible aumentar la capacidad de adsorción de zinc.

1.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En la figura 4, se esquematiza la metodología empleada en el desarrollo de la investigación.

Figura 4. Metodología empleada para el desarrollo experimental.



1.3.1 Estudio de la influencia del pH en la adsorción

1.3.1.1 Evaluación de las condiciones de pH que eviten la precipitación de cobre. La precipitación es un fenómeno dependiente del pH y que ocurre cuando la especie metálica a estudiar no se encuentra en solución sino que se encuentra acomplejado o formando otro tipo de compuesto; con los diagramas de Pourbaix (anexo A) y el de solubilidad (anexo B) se observó que el pH adecuado para la adsorción y que evitaría la precipitación estaría en valores menores a 5.5 para concentraciones de cobre entre 1 y 0.001 molal. Con el objetivo de evaluar la influencia del pH en la adsorción se realizó un ensayo experimental que consistió en preparar una solución de 200ppm de cobre que se adicionó en vasos de 100ml a los que se ajustó el pH para valores de 3 a 7, luego se filtró y midió la concentración de metal.

1.3.1.2 Isotermas de adsorción de cobre con arcilla natural. Investigaciones acerca de los filosilicatos han reportado que las arcillas tienen un comportamiento similar respecto a otros materiales adsorbentes más conocidos y de mayor costo. La mayoría de los experimentos que se han hecho con respecto a la adsorción representan mediciones de equilibrio y se pueden ajustar a expresiones matemáticas usadas comúnmente que describen éste tipo de comportamiento; estos modelos son, las isotermas de Langmuir, de Brunauer-Emmett-Teller y de Freundlich⁽¹⁹⁾.

La isoterma de adsorción de Langmuir es el modelo más simple y el más antiguo. Fue formulado por Langmuir en 1918, el cual supone únicamente la adsorción en monocapas. La cantidad de metal adsorbido se puede expresar según el modelo como:

$$Q_e = \frac{X_m \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad \text{Ecuación 2}$$

C_e = Cantidad de iones de metal remanentes en la solución en el equilibrio(mg/L)

Q_e = Cantidad de iones de metal adsorbidos por el adsorbente (mg/g)

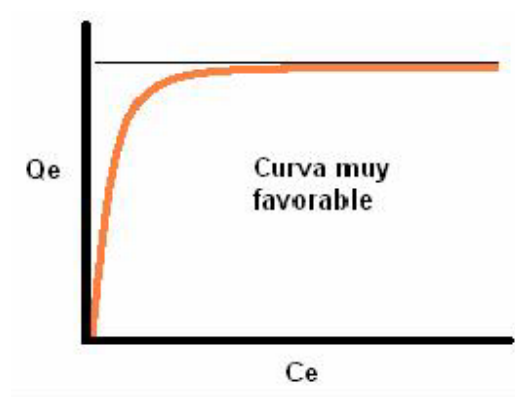
X_m = Capacidad de adsorción (mg/L)

b = Constante de adsorción en el equilibrio (L/mg)

La forma lineal de esta ecuación es:

Figura 3. Modelo de Isotherma de Langmuir

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{X_m} + \frac{1}{X_m \times b} \quad \text{Ecuación 3}$$



Para la elaboración de las isotermas de adsorción de cobre con arcilla natural se prepararon soluciones sintéticas de Cu a concentraciones de: 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100 y 50 ppm, con una relación de adsorción R_2 de 40g/L de solución de Cu, a pH 3, 4, 4.5 y 5 y temperatura de 25°C. La mezcla se sometió a agitación durante 24 horas, se filtró y al filtrado se le determinó la concentración de iones cobre remanentes.

El cobre adsorbido por gramo de arcilla, que corresponde a la cantidad de iones de metal adsorbidos por el adsorbente al cual hace referencia el modelo matemático de Langmuir, experimentalmente se determinó como:

$$Q_e = \frac{C_i - C_f}{R} = \frac{mg \text{ Cu Adsorbido}}{g \text{ Arcilla}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

C_i = Concentración Inicial de Cu (ppm)

C_f = Concentración Final de Cu en el filtrado (ppm)

$$R = \frac{g \text{ de Arcilla}}{\text{Volumen de Solucion}}$$

Q_e = Cantidad de metal adsorbido por gramo de material adsorbente, mg/g.

Para construir las isothermas ajustadas al modelo de Langmuir se graficaron los datos experimentales C_e/Q_e versus C_e , los resultados se ajustaron a una línea recta y se obtuvo una ecuación de la forma:

$$Y = m X + C \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde se determinaron los valores de las constantes de Langmuir X_m y b .

$$m = \frac{1}{X_m} \quad \text{y} \quad C = \frac{1}{X_m \times b}$$

1.3.2 Estudio del tiempo de contacto en la modificación y en la adsorción. El tiempo es una variable que determina la eficiencia de un proceso. En el caso de la modificación y la adsorción se estudió el tiempo y la manera como influía en cada etapa realizando experimentos preliminares en tiempos diferentes y bajo condiciones que se especifican en las tablas 2 y 3. El proceso se realizó como se describe en la sección 2.2 y el porcentaje de cobre adsorbido se calculó mediante la **ecuación 1**.

Tabla 2. Condiciones para la evaluación del tiempo de contacto en la adsorción de cobre con arcilla natural.

T adsorción	25°C
pH adsorción	4,5
Tiempo de Adsorción (horas)	1 3 5 8 13 21 23 24
R2	40 g/ L
Concentración de Cu	100 ppm

Tabla 3. Condiciones para la evaluación del tiempo de contacto en la modificación de la arcilla natural.

T modificación	25°C
pH modificación	Natural
Tiempo de contacto (horas)	1 2 3 5 8 13 21 24
Modificante	NaOH
Concentración de Modificante [N]	0.02
R1	40
T adsorción	25°C
pH adsorción	4.5
R2	40

1.3.3 Estudio de la modificación de la arcilla natural

1.3.3.1 Selección del Modificante y Temperatura de modificación. En este apartado se seleccionó el modificador con mejores resultados y se determinó la temperatura apropiada para el proceso de modificación. El proceso de modificación y adsorción se realizó como se describe en el capítulo 2.2 bajo las condiciones de la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones para la evaluación del modificante y la temperatura de modificación.

Modificantes	NaOH	KOH	NaCl	KCl
Concentración de solución de Modificante [N]	0,02		0.05	
T modificación °C	25		70	
Tiempo modificación (h)	1			
R1	40			
T adsorción °C	25			
pH adsorción	4.5			
R2	40			
Tiempo adsorción (h)	1			

1.3.3.2 Evaluación de la relación de modificación R1. Un aspecto que se debía investigar era el efecto que tenía la relación masa de arcilla a volumen de solución modificadora, para este caso se mantuvo constante el volumen de la solución modificadora y se varió la concentración de agente modificante como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones para la evaluación de la relación de modificación R1.

Modificante	NaOH		KOH	
T modificación	25°C			
pH modificación	Natural			
Tiempo de modificación (h)	1			
Concentración de Modificante (N)	0.02	0.05	0.5	1.0
R1	40	32	16	8
T adsorción °C	25			
pH adsorción	4.5			
Tiempo adsorción (h)	1			

1.3.4 Estudio de la relación de adsorción R2. Para evaluar la relación de adsorción se tomaron en cuenta las condiciones que se expresan en la tabla 6.

Tabla 6. Condiciones para la evaluación de la relación de adsorción R2.

Modificante	NaOH	KOH
R1	40	
T adsorción °C	25	
pH adsorción	4,5	
Tiempo Adsorción	1 hora	
Concentración Cu ppm	100	
R2	60	40 25 12

1.3.5 Modelo matemático para la adsorción de cobre con arcilla modificada.

A lo largo del estudio el objetivo fue determinar las mejores condiciones para la modificación de la arcilla y la adsorción del metal y de esta manera aplicar los datos encontrados a un modelo matemático como el de Langmuir que describe el comportamiento de la adsorción. Siguiendo la metodología de la sección 1.3.1.2 se elaboraron las isothermas de adsorción de cobre con arcilla modificada. Las condiciones se presentan en la tabla 7.

Tabla7. Condiciones para la elaboración de isothermas de adsorción con arcilla modificada.

Modificante	NaOH				KOH			
R1	40							
T adsorción °C	25							
pH adsorción	3	4	4.5	5				
Tiempo Adsorción	1 hora							
Concentración Cu ppm	50	100	150	200	250	300	350	400
R2	40							

1.3.6 Pruebas preliminares del proceso de adsorción de cobre en continuo.

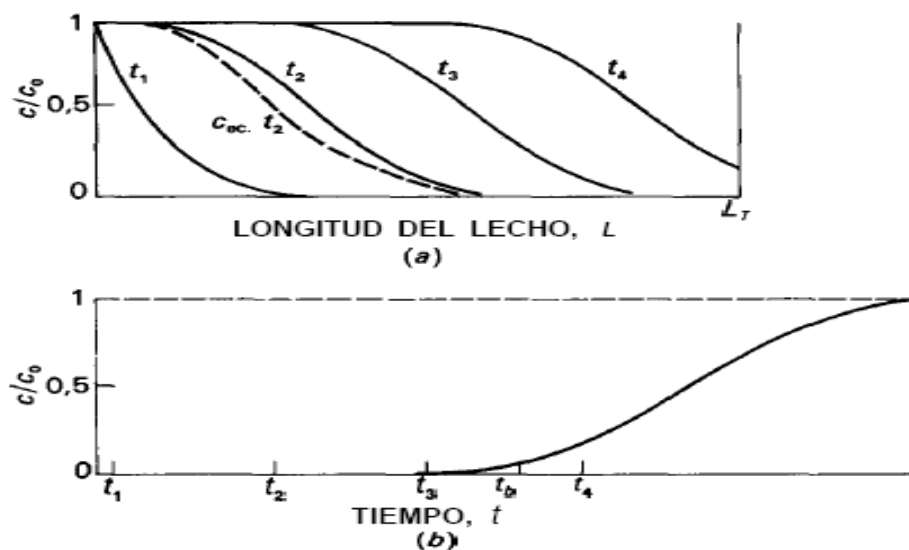
Aunque no era objetivo de éste trabajo de grado desarrollar ensayos para el proceso de adsorción de cobre en continuo, se decidió realizar pruebas

preliminares que dejen abiertas las posibilidades de un estudio que tenga como objetivo el diseño de una columna de adsorción de cobre con arcilla modificada.

Modelos de concentración en lechos fijos

Cuando se realiza un proceso de adsorción en lecho fijo las concentraciones de la solución circulante y la fase sólida varían con el tiempo y la posición en el lecho. Al principio la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar cerca de la entrada del lecho, donde el fluido se pone en contacto con adsorbente fresco. Si al comienzo el sólido no contiene adsorbato, la concentración en el fluido disminuye exponencialmente con la distancia hasta prácticamente cero antes de alcanzar el extremo final del lecho. Este perfil de concentración se representa por la curva t_1 , de la Figura 4.a, donde C/C_0 es la relación de concentraciones correspondiente al fluido y a la alimentación. Después de pocos minutos el sólido próximo a la entrada se encuentra prácticamente saturado, y la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar lejos de la entrada. El gradiente de concentración adquiere la forma de S, tal como se muestra en la curva t_2 . La región donde ocurre la mayor parte del cambio de concentración es la llamada zona de transferencia de materia.

Figura 4. Perfiles de concentración (a), y curva de ruptura (b), para adsorción en un lecho fijo.

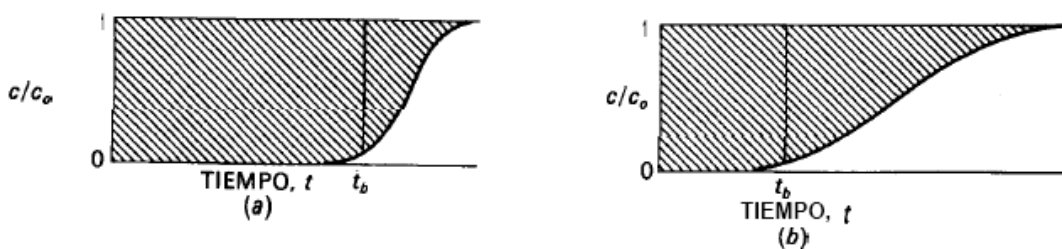


Curvas de ruptura.

La curva que se muestra en la Figura 4.b recibe el nombre de curva de ruptura. Para los tiempos t_1 y t_2 la concentración a la salida es prácticamente cero. Cuando la concentración alcanza el valor límite permisible, o punto de ruptura, se interrumpe el flujo o bien se conduce a otro lecho de adsorbente fresco. El área hasta el tiempo t_b del punto de ruptura representa la cantidad real adsorbida. Si la zona de transferencia de materia es estrecha con relación a la longitud del lecho, la curva de ruptura será más brusca, como en la Figura 5.a, y se utilizará la mayor parte de la capacidad del sólido hasta el punto de ruptura. Cuando la zona de transferencia de materia coincide con la altura del lecho, la curva de ruptura está muy extendida, como en la Figura 5.b, y se utiliza menos de la mitad de la capacidad del lecho. En el caso ideal la zona de transferencia de materia sería infinitamente estrecha y la curva de ruptura sería una línea vertical cuando todo el sólido está saturado.

La capacidad del sólido se obtiene por integración de una curva de ruptura completa o bien a partir de ensayos de equilibrio.

Figura 5. Curvas de ruptura para: (a) una estrecha; (b) una amplia zona de transferencia.



Teniendo en cuenta la información anterior y conociendo que el trabajo en batch no es del todo viable para la industria debido a sus costos de mantenimiento y operabilidad, se construyó un lecho empacado tipo filtro con 21 g grava de granulometría entre 1 y 2 mm, y 0.5 g de arcilla modificada, en una columna de

vidrio de 35cm de altura, diámetro externo de 2cm, diámetro interno de 1.7cm y diámetro de salida de 1cm. La columna tenía un soporte interno elaborado en vidrio frité sobre el que se ubicó papel filtro franja azul para evitar el paso de la arcilla modificada. La altura empacada de lecho fue de 7cm. Se encontró que un flujo de 0.5 ml/ min era el adecuado para hacer circular la solución de 100 ppm de Cu por la columna.

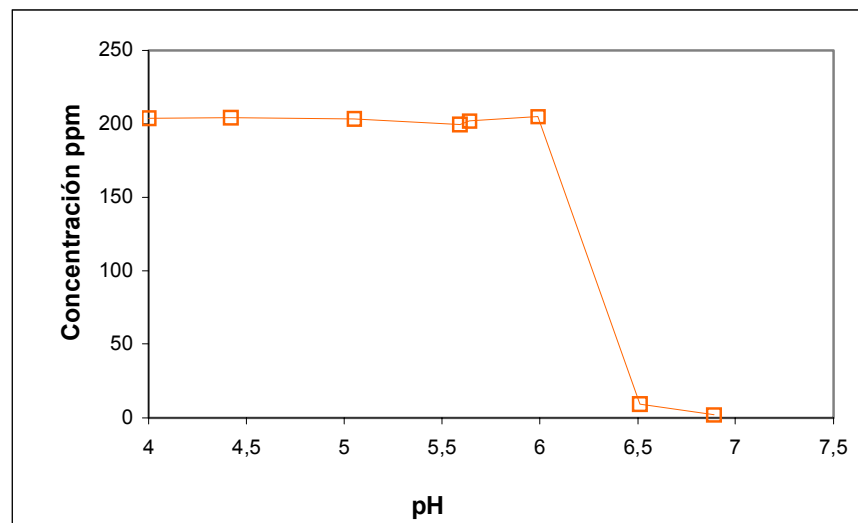
2. RESULTADOS Y ANALISIS

En éste capítulo se presentan los resultados alcanzados en las pruebas mencionadas anteriormente junto con su análisis, para cada una de las etapas metodológicas planteadas.

2.1 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL pH EN LA ADSORCION

2.1.1 Evaluación de las condiciones de pH que eviten la precipitación de cobre. La figura 6 muestra el efecto del pH en una solución de cobre de 200ppm.

Figura 6. Efecto del pH en una solución de Cu de 200ppm

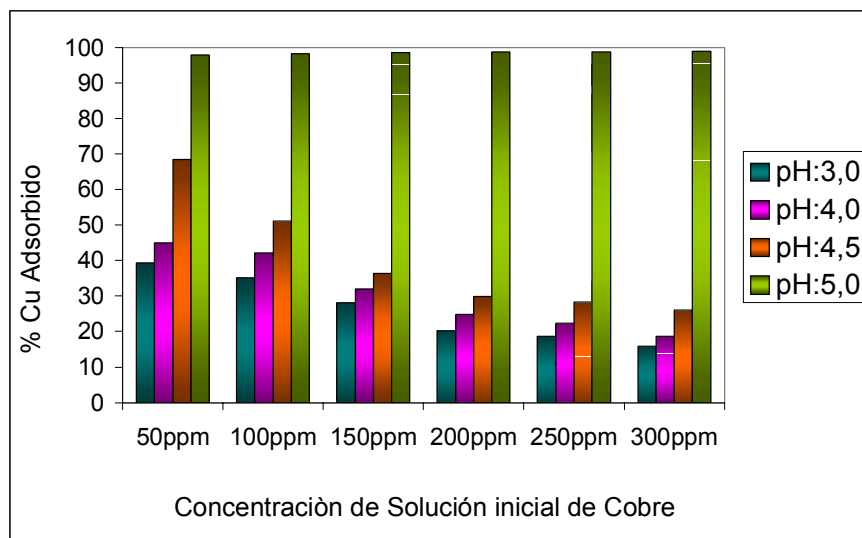


Conociendo que las concentraciones de un efluente industrial que se ha sometido previamente a un proceso de precipitación para reducir la carga contaminante se encuentran entre 100 y 200 ppm, se escogió el límite superior para evaluar el pH en que éste se precipitaba. Se pudo observar que cuando se tiene una solución de 200ppm y a esta se le modifica el pH, mediante el proceso descrito en 1.3.1.1, la

solubilidad de la solución disminuye a medida que aumenta el pH. Para una solución de cobre de 200 ppm el pH en que se presentó la precipitación se encontró entre 6.5 y 7, dando veracidad a la información que suministró el diagrama de Pourbaix donde se observó que el Cu^{2+} se transforma en CuOH_2 , CuO y Cu_2O a un pH superior a 4, concentración de 1 molal y 25°C . Así mismo del diagrama de solubilidad que representa la concentración de las soluciones en función del pH se determinó que a pH entre 5 y 8 la solubilidad de cobre disminuye de 100 a 0.05 ppm; por ello se concluyó que el pH adecuado de trabajo para la adsorción y que evita la precipitación se encuentra entre 4 y 5 para una concentración de 100 ppm de cobre.

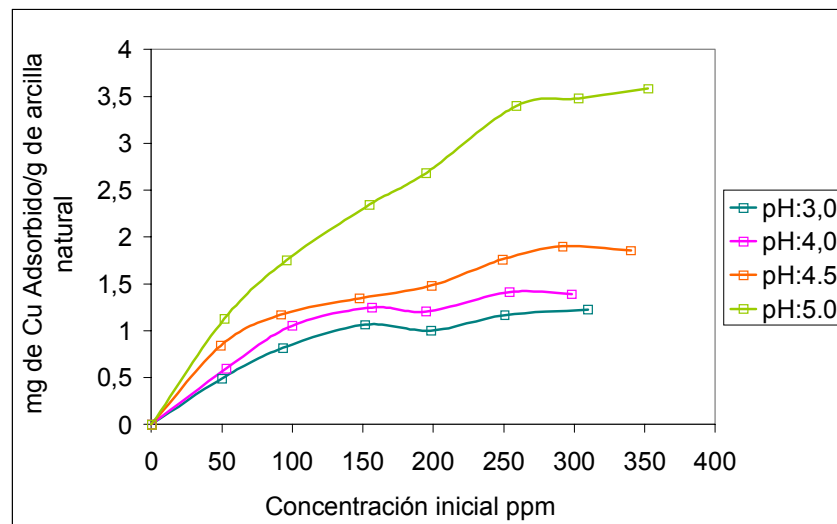
2.1.2 Isotermas de adsorción de cobre con arcilla natural. Las figuras 7a y 7b describen el efecto del pH y la concentración inicial de cobre sobre el porcentaje de adsorción del metal por la arcilla natural.

Figura 7a. Efecto del pH y la concentración inicial en % de Cu adsorbido.



De la figura 6.a se observa que el porcentaje de cobre adsorbido está fuertemente ligado a la concentración inicial de los iones de metal en la solución pues a bajas concentraciones la mayoría de ellos se pueden alojar en los espacios interlaminares de la estructura de la arcilla mientras que a concentraciones mayores existe una competencia que evita que la totalidad de los iones de metal se ubiquen en la interlámina para formar una monocapa. El efecto del pH sobre la adsorción igualmente es representativo por la distancia existente entre la parte superior de cada barra donde se observó que a pH mayor el porcentaje de adsorción incrementaba debido al aumento en la carga superficial de la arcilla. Cabe resaltar que el pH de 5.0 presentó una tendencia muy distinta representada en un porcentaje cercano al 100% que se explica por la formación de una microprecipitación en la capa superficial de la arcilla como lo describió Brümmer et al (1984).

Figura 7b. Efecto del pH y la concentración inicial en la adsorción de Cu.



En La figura 7b se observa que al aumentar el pH de adsorción de la mezcla (arcilla-solución de metal), la cantidad de Cu retenido por la arcilla natural ascendió, tal como fue planteado por Komarov (1970) quien describió que la

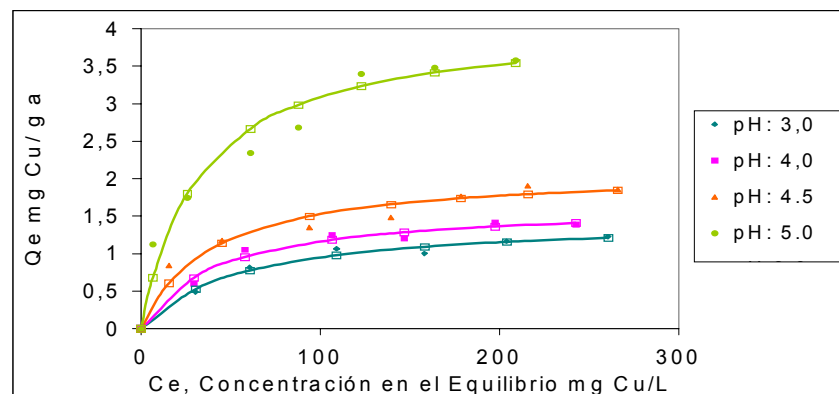
adsorción de cationes con una arcilla caolinítica a pH ácido no presenta resultados destacables[9]. Cuando el valor de la concentración inicial de cobre se incrementó la adsorción del metal tendió a estabilizarse en un valor de meseta, lo anterior indica que a elevadas concentraciones de cobre la adsorción es menos favorable; reafirmando que esta tecnología es apropiada cuando es utilizada luego de una etapa de precipitación que garantice bajas concentraciones de metal.

A partir de los datos experimentales de la figura 7b se procedió a obtener los valores de Q_e y C_e , como fue expresado en la ecuación 3, lo cual permitió el ajuste al modelo de Langmuir como se observa en la figura 8 que describe las isothermas de adsorción de cobre con arcilla natural a pH constante y 25°C, cuyas constantes se expresan en la tabla 8.

Tabla 8. Datos obtenidos para las constantes de Langmuir

Constantes Modelo Langmuir		
pH	X_m	b
3	1,4637	0,01853
4	1,6565	0,02358
4,5	2,1137	0,02601
5	4,1	0,03045

Figura 8. Aplicación del modelo Langmuir a la adsorción de cobre en arcilla natural a 25°C.



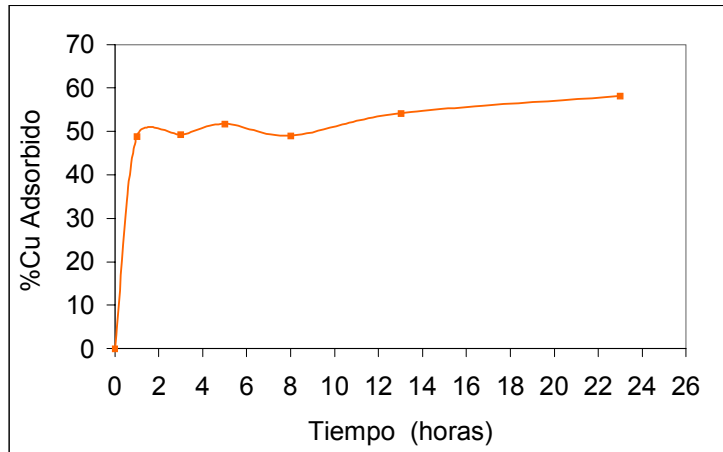
Cada isoterma representa la variación de la cantidad de cobre adsorbido por la arcilla natural, expresado en mg de Cu /g de arcilla natural versus la concentración de equilibrio de las soluciones de cobre expresado en mg/L. De acuerdo con la clasificación de Giles [7], las isotermas de adsorción a pH 3, 4 y 4.5 son del tipo L-2, caracterizado por una pendiente inicial empinada a medida que aumenta la concentración de equilibrio y seguida por una sección lineal de pendiente positiva. La isoterma de adsorción a pH 5 fue del tipo H-1 que muestra una abrupta parte inicial en la cual todo el cobre añadido inicialmente fue retenido, este tipo de isotermas es asociado con la formación de hidróxidos de metal sobre la arcilla [13,21]. En general estas isotermas reflejan una alta afinidad del adsorbente por el adsorbato.

Si bien el pH de 5 ofreció un alto porcentaje de adsorción de cobre, no garantizo el proceso de adsorción ligado al intercambio catiónico interlaminar por lo cual se seleccionó un pH de trabajo de 4.5, que beneficie una alta adsorción de metal y descarte la precipitación.

2.2 ESTUDIO DEL TIEMPO DE CONTACTO EN LA MODIFICACIÓN Y EN LA ADSORCIÓN

La figura 9 presenta el efecto del tiempo de contacto en la adsorción.

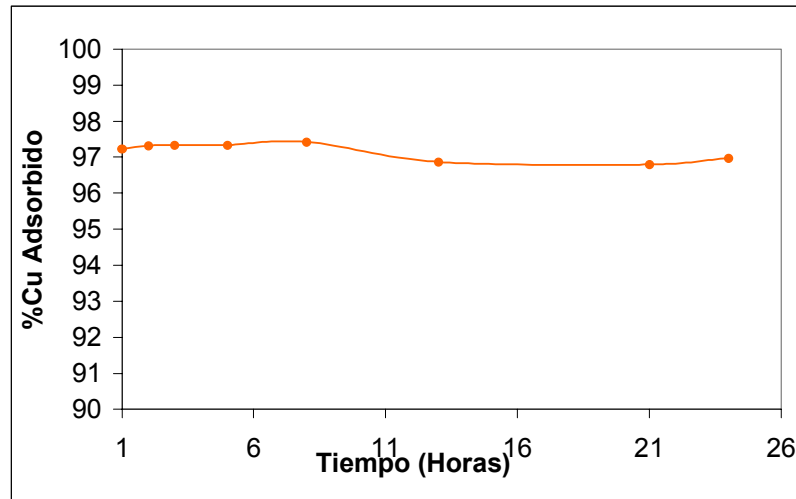
Figura 9. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de cobre en arcilla natural.



La figura 9 describe una curva típica de adsorción donde la concentración de cobre encuentra su condición de equilibrio a partir de la primera hora cuando se adsorbe cerca del 60 %. Para reducir el gasto energético generado en las pruebas preliminares al extender la adsorción a 24h, se seleccionó como condición en la etapa de adsorción un tiempo de 1 h que garantizó que el proceso de intercambio de los iones de cobre en los espacios interlaminares se llevara a cabo completamente.

La figura 10 presenta el efecto del tiempo de contacto de la arcilla con la solución modificadora.

Figura 10. Efecto del tiempo de modificación.

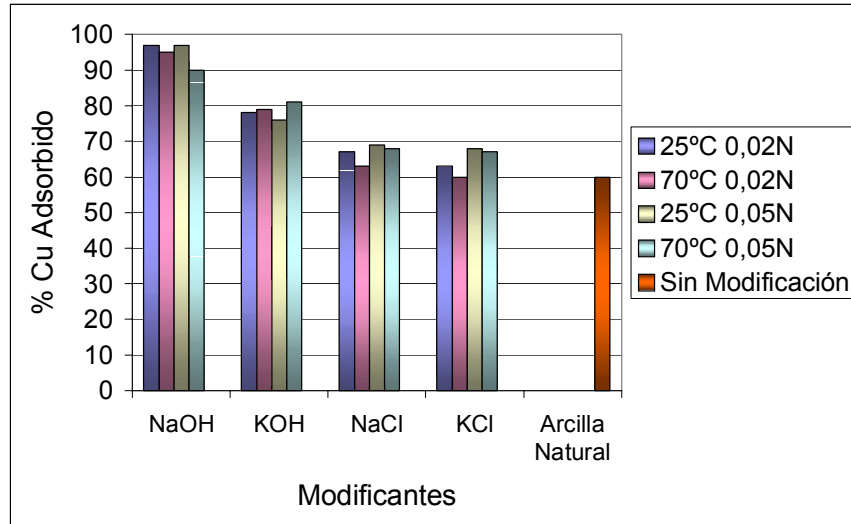


Luego de obtener los resultados reportados en el estudio del tiempo de adsorción, se decidió evaluar el tiempo en el cual encuentra su equilibrio la modificación bajo las condiciones expuestas en la tabla 3 de la sección 1.3.2. Se halló que el intercambio catiónico superficial e interlamilar producido durante la modificación se llevaba a cabo durante la primera hora ya que al poner en contacto la arcilla modificada a este tiempo con la solución de cobre la adsorción fue cercana al 97%; de esta manera se eligió un tiempo de modificación de una hora.

2.3 MODIFICACION DE ARCILLA NATURAL Y ADSORCION DE COBRE CON ARCILLA MODIFICADA

2.3.1 Selección del Modificante y Temperatura de modificación. Para cada uno de los agentes modificantes propuestos, a las condiciones del proceso de modificación de la arcilla enunciadas en el capítulo anterior, se determinó el respectivo porcentaje de adsorción del metal como variable de respuesta para validar el proceso. Los resultados se presentan en la figura 11.

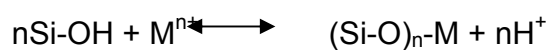
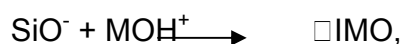
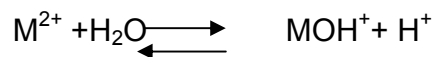
Figura 11. Evaluación de sales y bases como modificantes de arcilla para la adsorción de cobre.



El incremento en el porcentaje de cobre adsorbido sobre la arcilla modificada con NaOH y KOH respecto a la arcilla natural, se debe a que con esta modificación la superficie de la arcilla y los espacios interlaminares pueden quedar cargados negativamente generando sitios de adsorción para los iones de metal [22] como se describe en la siguiente reacción, donde M representa al metal.



El proceso de adsorción es rápidamente completado por la interacción del metal con la carga negativa de la caolinita que se debe al intercambio con los grupos hidroxilo que se encuentran en la capa exterior, como se observa en las siguientes reacciones:

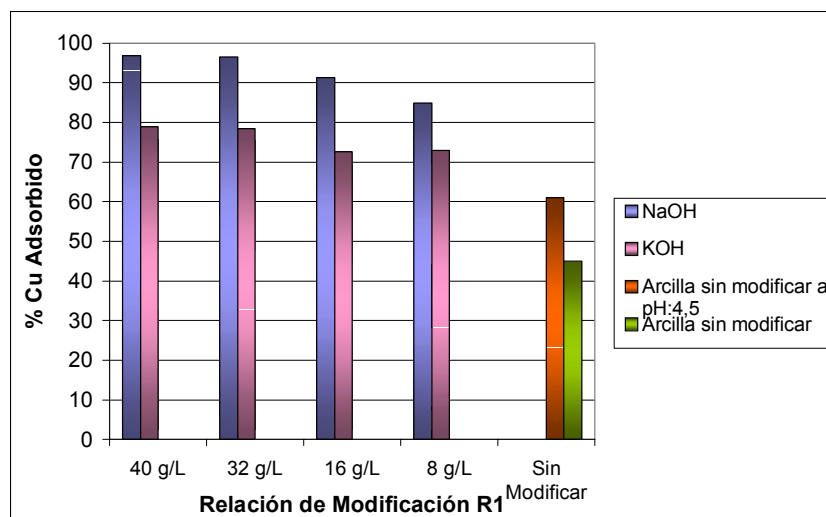


De la figura 11 se observó que la arcilla natural sin ningún tipo de modificación presenta un 60% de cobre adsorbido a 25°C y pH de 4.5 mientras que la arcilla con modificación básica puede incrementar este valor en un 38% más; por otra parte la modificación con NaCl y KCl reporta incrementos máximos de un 8% bajo las mismas condiciones.

Un aumento en la temperatura de modificación no resulto ser altamente significativo para el gasto energético generado durante el proceso razón por la cual se seleccionó una temperatura de 25°C, para el desarrollo experimental y como agentes modificantes NaOH y KOH 0.02N que presentaron un 97y 78% de adsorción respectivamente.

2.3.2 Evaluación de la relación de modificación R1. La figura 12 presenta el efecto de la relación R1 en la modificación de la arcilla natural.

Figura 12. Efecto de la Relación R1 de Modificación de la arcilla natural.



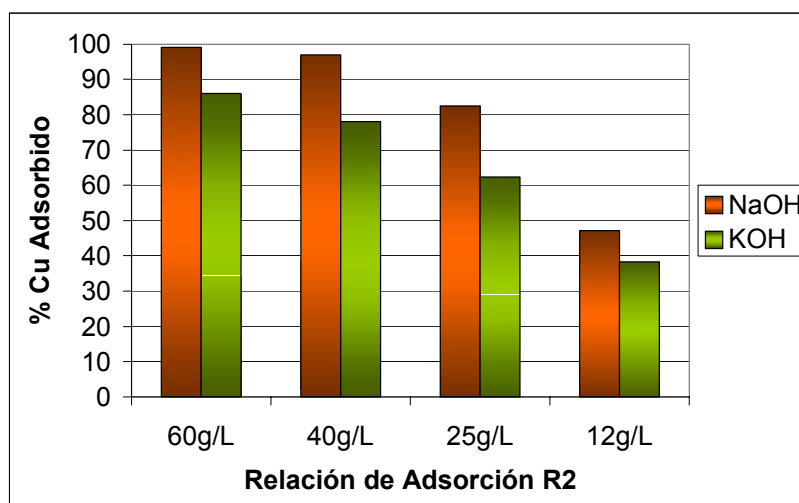
Al evaluar la influencia de la relación R1 dentro del proceso, con las condiciones especificadas en la tabla 5 de la sección 1.3.3.2, se encontró que la adsorción es

favorable cuando la relación de modificación se incrementa, debido al incremento de cargas negativas en los espacios interlaminares y exteriores de la arcilla, lo cual aumenta los sitios disponibles para el intercambio del metal en el proceso de adsorción. Por consiguiente se eligió 40g de arcilla natural /Litro de solución modificante como relación R1 de modificación por presentar los mejores porcentajes de cobre adsorbido.

2.4 ESTUDIO DE LA RELACIÓN DE ADSORCIÓN R2

La figura 13 muestra el porcentaje de cobre adsorbido contra la relación de adsorción R2. El experimento se realizó teniendo en cuenta las condiciones de modificación expresadas en la tabla 6.

Figura 13. Efecto de la Relación de Adsorción R2 (g arcilla modificada/ L sln Cu).



En la figura 13 se observa que a mayor cantidad de arcilla modificada puesta en contacto con la solución de metal, se presentan más sitios activos y mayor área de contacto con los cuales puede intercambiar el cobre. Por consiguiente realizar el proceso de adsorción de cobre, con arcillas modificadas con NaOH y KOH a relaciones altas de adsorción favorecieron gustosamente el proceso de

intercambiar los cationes insertados en la estructura de la arcilla en el proceso de modificación y luego ser cambiados con los iones del metal puestos en solución

2.5 MODELO MATEMATICO PARA LA ADSORCIÓN DE COBRE CON ARCILLA MODIFICADA.

Para comparar la arcilla antes de la modificación y la modificada con las condiciones obtenidas a lo largo de este estudio, se elaboraron isothermas de adsorción con la arcilla modificada.

Los datos obtenidos se ajustaron a un modelo matemático que representó el proceso de adsorción de cobre con el material adsorbente mejorado.

Las figuras 14 y 15 enseñan las isothermas de adsorción de cobre sobre la arcilla modificada con NaOH y KOH 0.02N a pH constante y 25°C, ajustados al modelo de Langmuir descrito por la ecuación 2 de la sección 3.1.2 y cuyas constantes se expresan en las tablas 9 y 10.

Tabla 9. Constantes del modelo de Langmuir para la arcilla modificada con NaOH 0.02N.

Constantes Modelo Langmuir		
pH	Xm	b
3	5,871991	0,054051
4	7,092199	0,042358
4,5	7,429421	0,08278
5	10,30928	0,11835

Figura 14. Isotermas de adsorción de Cu con arcilla modificada con NaOH 0.02N.

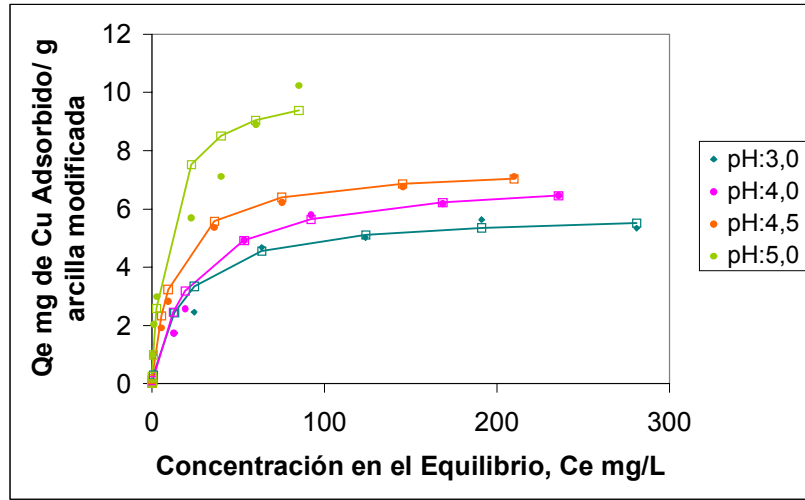
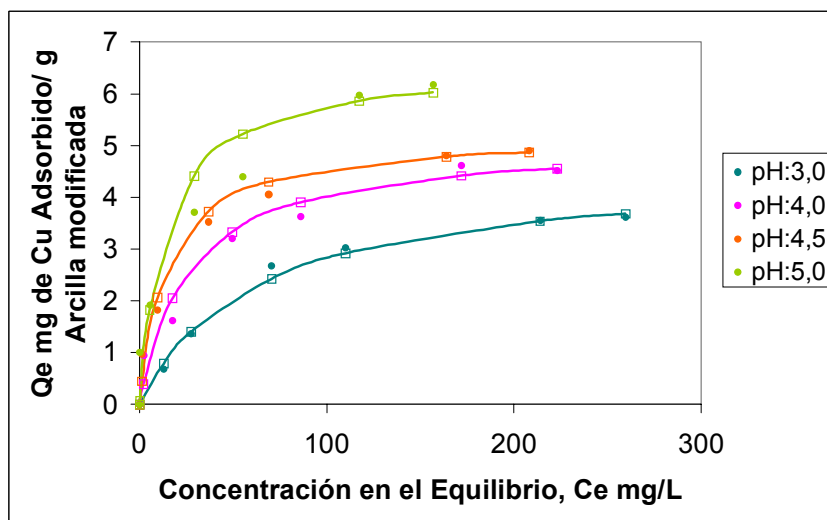


Tabla 10. Constantes del modelo de Langmuir para la arcilla modificada con KOH 0.02N.

Constantes Modelo Langmuir		
pH	Xm	B
3	4,57038391	0,0160776
4	5,09164969	0,03820343
5	6,57894737	0,06971198
4,5	5,21104742	0,06817052

Figura 15. Isotermas de adsorción de Cu con arcilla modificada con KOH 0.0 2N



Al comparar las figuras anteriores con la figura 8 de la sección 4.1.2 se observó que con la arcilla modificada incrementó la cantidad de cobre retenido por la arcilla cumpliendo así con el propósito de este estudio y de acuerdo con la clasificación de Giles [7] las isotermas con arcilla modificada describen el mismo comportamiento que las realizadas con arcilla natural, Describiendo la alta afinidad de material modificado con NaOH y KOH por el cobre.

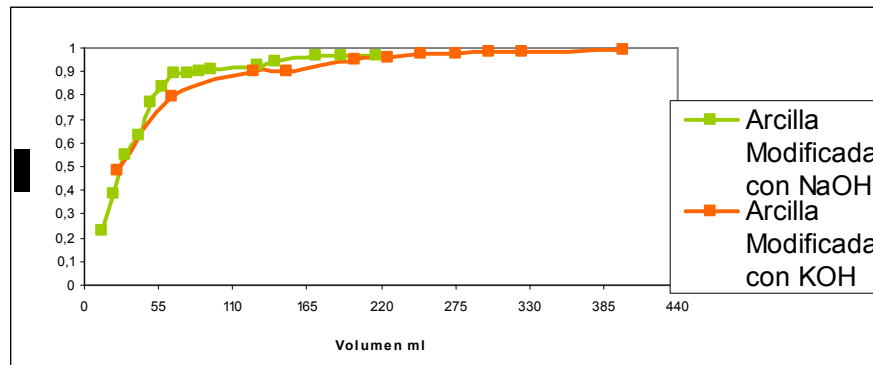
2.6 PRUEBAS PRELIMINARES DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE COBRE EN CONTINUO

En esta etapa se desarrollaron pruebas preliminares para el contacto en continuo de la arcilla modificada con la disolución de cobre; este proceso se llevo a cabo con un diseño de columna donde se empacó la arcilla con el fin de simular condiciones industriales, donde tendría aplicación este tipo de adsorbente.

El proceso de modificación incrementó la impermeabilidad del material adsorbente posibilitando la implementación de un diseño de columna tipo filtro en el que se incluyó grava como material de ayuda en el incremento de la porosidad del lecho.

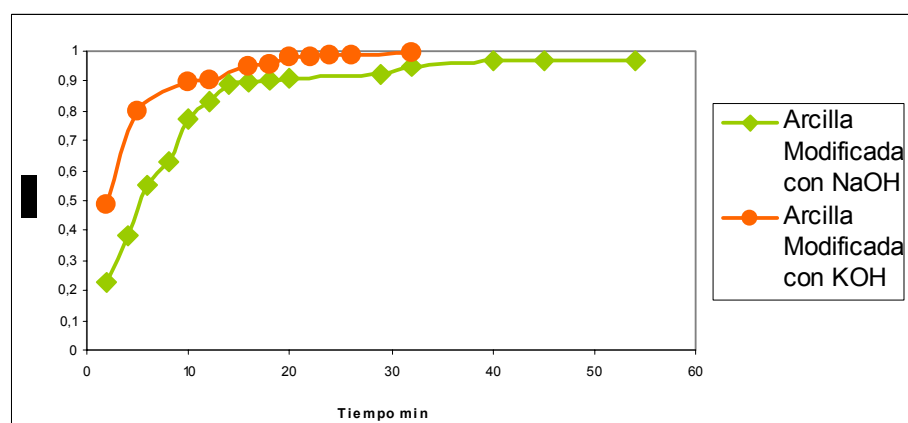
Las figuras 16a y 16b describen las curvas de ruptura para la adsorción de cobre con la arcilla modificada con NaOH y KOH a pH de 4.5 y temperatura de 25°C.

Figura 16.a Curva de ruptura para la adsorción de cobre con arcilla modificada con NaOH y KOH 0.02N en función del volumen.



En la figura 16a se observa que la arcilla alcanzó el punto de ruptura a un volumen relativamente bajo (25ml) lo que indica que posee una zona estrecha de transferencia de materia y que la saturación ocurrió aproximadamente al agregar 250 ml de solución de cobre. La anchura de la zona de transferencia de materia depende de la velocidad de transferencia de masa, de la velocidad de flujo y de la forma de la curva de equilibrio. Es deseable una estrecha zona de transferencia de materia para una utilización eficaz del adsorbente.

Figura 16.b Curva de ruptura para la adsorción de cobre con arcilla modificada con NaOH y KOH 0.02N como una función del tiempo.



La figura 16b describe la curva de ruptura para la adsorción de cobre con arcilla modificada con NaOH y KOH a pH de 4.5 y temperatura de 25°C en función del tiempo de la cual se determinó que la capacidad de adsorción del material adsorbente disminuía en el tiempo a medida que la solución recorría el lecho.

Se consideró que la capacidad de captación del metal con la arcilla estudiada depende no solo de condiciones termodinámicas (capacidad de adsorción en el equilibrio) sino también de efectos cinéticos dados por la posible reducción de la rata de captación del metal en relación al progreso de la solución de metal a través de la columna.

Mediante un balance de materia se puede demostrar que el área limitada por la curva y la ordenada para $C/C_0 = 1,0$ es proporcional a la cantidad total de soluto adsorbido si todo el lecho alcanza el equilibrio con la alimentación.

Con el cumplimiento del objetivo de este trabajo que se basó en la modificación de la arcilla caolinítica de la región de Oiba (Santander) para la adsorción de cobre, se recomienda que para estudios posteriores se evalúen otras técnicas de empaquetamiento de la arcilla modificada que favorezcan el tiempo de vida útil del material y el manejo de caudales mayores para el posible escalamiento a nivel industrial.

CONCLUSIONES

- 1 Es posible mejorar la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla natural del municipio de Oiba, mediante un tratamiento con sales y bases, para la adsorción de cobre. El estudio constó de dos etapas: la modificación de la arcilla y la posterior adsorción del metal.
- 2 Se determinó que la adsorción del cobre aumenta con el incremento del pH. Sin embargo, a valores superiores a 6 el metal precipita.
- 3 Se estableció que el proceso de adsorción se lleva a cabo en la primera hora de contacto, entre la arcilla y la disolución que contiene $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y es más favorable a temperatura ambiente.
- 4 Se encontró que el modelo de Langmuir da una buena representación del proceso de adsorción del cobre por la caolinita presente en la arcilla de Oiba.
- 5 Modificando la arcilla tanto con NaOH o con KOH a una relación de 40g/Litro de solución modificadora, concentración 0.02N, temperatura 25°C, pH de adsorción 4.5 y tiempo de contacto 1 hora; se consiguió obtener una adsorción de Cu de un 97%.

BIBLIOGRAFIA

1. ABOLLINO, O. ACETO, M. MALANDRINO, M. SARZARINI, C. METASTI, E. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organics substances. *Water Research* **37** (2003) pp 1619-1627.
2. BARNES L., DORAIRAJA M., ZELA M. 1990. *Wastewater* vol. 35.
3. BARRIOS S, M. GARCIA R, E. Las arcillas: propiedades y usos. Universidad Complutense Madrid.
4. BRAVO, Natalí P. UTILIZACIÓN DE ADSORBENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS Y EFLUENTES LÍQUIDOS. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Carrera de Licenciatura en Ciencias Químicas. Universidad de Belgrano. Buenos Aires. 2004.
5. DELGADO, B. Elizabeth. QUITIAN, R. Nelsy. MODIFICACIÓN DE ARCILLAS BALL CLAY, EMPLEANDO SOLUCIONES DE ELECTROLITOS PARA MEJORAR LA CAPTACIÓN DE ZINC EN SOLUCIÓN ACUOSA. Trabajo de Grado, Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Santander. 2005.
6. Echeverria, J. Indurain, J. Churio, E. Garrido, J. Simultaneous effect of pH, temperatura, ion strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* **218** (2003). pp 175 -187.

7. C.H. Giles, T.H. McEwan, S.N. Nakhawa, D. Smith, J.Chem. Soc. (1960) 3973.
8. HELIOS E., RIBICKA. 1983. Environmental Technology, vol. 4, 12.
9. KLOCKMANN, F & RAMDOHR. P. (1955). *Tratado de Mineralogía*, Barcelona. Edit. Gustavo Gili S.A. 716 p.
10. KOMAROV, V.S. 1970. Adsorbcionno-Struktumije Svojtva Glin Zn. Belorusii Nauka iTechruka, Minsk Rus.
11. MELLA, A. CHEGROUCHE, S. The Removal Of Zinc From Aqueous Solutions By Natural Bentonite. Water Research. Volumen **31** No 3. (1997). pp 621-629.
12. MIRANDA T, C. COLES, C. Kaolinite properties, structure and influence metal retention on pH. Applied Clay Science **23** (2003) pp133-139.
13. R. Naidu, N.S. Bolan, R.S. Kookana, K.G. Tiller, Eur. J. Soil Sci. 45 (1994) 419.
14. OMS ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. Guías para la calidad del agua potable. Segunda Edición. Volumen 1. 1995.
15. OLPHEN, Van. Introduction to Clay Colloid Chemistry for Clay Technology. Editorial Jon Wiley. Segunda Edición. New York. 1963. pp 126-160.
16. SLAVEK, J., PICKERING W.F. 1981. Water, Air, Soil Pollution., vol. 16, 209.

17. SRIVASTAVA, Tyagi R. PANT, N. PAL, N. Environmental Technology, Vol. 10, 3. 1989.
18. SURAJ, G. IYER, C.S.P. LALITHAMBIKA, M. Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites. Applied Clay Science **13** (1998) pp 293-306.
19. TREYBAL, Robert E. Operaciones de Transferencia de Masa. Editorial McGraw-Hill. Segunda Edición. México (2002). pp. 629-633.
20. T.VENGRIS, R. BINKIENE, A. SVEIKAUSKAITE, A. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. Applied Clay Science **18** (2001) pp 183-190.
21. K.G. Tiller, V.K. Nayyar, P.M. Clayton, Aust. J. Soil Res. **17** (1979) 17.
22. YAVUZ, Y. ALTUNKAYNAK, F. GUZEL. Removal of copper, Nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by Kaolinite. Water Research. **37** (2003). pp 948-952.

ANEXOS

ANEXO A. Diagrama de Pourbaix para Cobre 1 molal

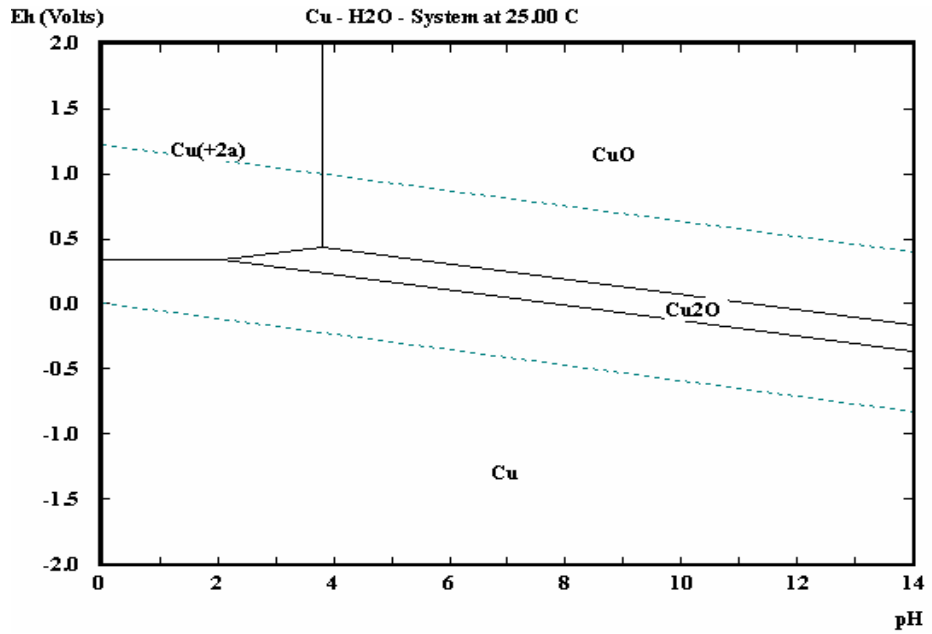
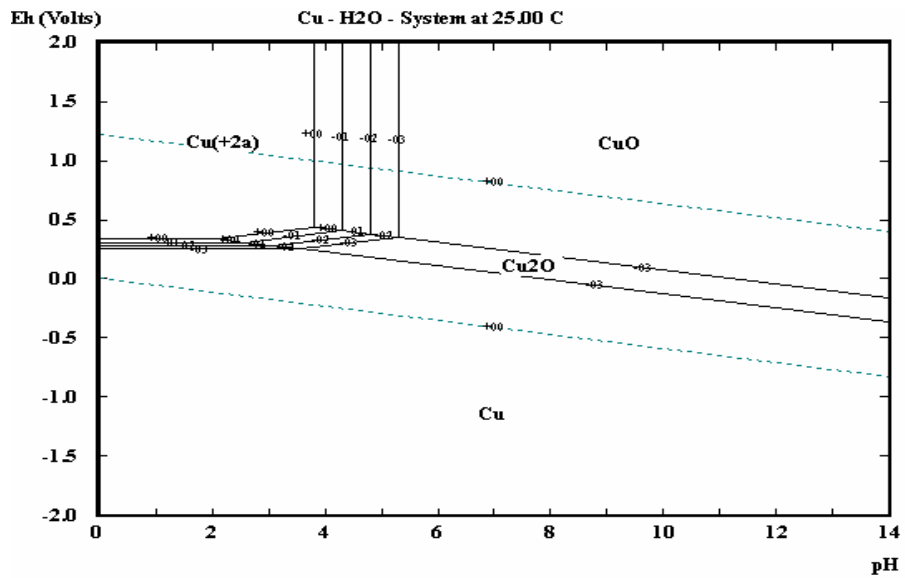


Diagrama de Pourbaix para Cobre a diferentes Concentraciones 1 m; 0.1 m; 0.01 m; 0.001m



ANEXO B. Diagrama de Solubilidad para Metales

