MODIFICACIÓN DE UNA ARCILLA NATURAL MEDIANTE DODECILSULFATO DE SODIO PARA AUMENTAR LA CAPACIDAD DE CAPTACIÓN DE COBRE, NÍQUEL Y CINC EN SOLUCIÓN ACUOSA

LEIDYS MARLEYN RODRÍGUEZ CASTRO
NATALIA TERAN ACUÑA
SADY GIOVANNY VARGAS CONTRERAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008

MODIFICACIÓN DE UNA ARCILLA NATURAL MEDIANTE DODECILSULFATO DE SODIO PARA AUMENTAR LA CAPACIDAD DE CAPTACIÓN DE COBRE, NÍQUEL Y CINC EN SOLUCIÓN ACUOSA

LEIDYS MARLEYN RODRÍGUEZ CASTRO
NATALIA TERAN ACUÑA
SADY GIOVANNY VARGAS CONTRERAS

Proyecto de grado para optar al título de
Ingeniero Químico

Director
HUMBERTO ESCALANTE HERNÁNDEZ
Ingeniero Químico. Ph. D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008

Gracias...

A Ab-ba por indicarme el camino y llevarme de la mano en todo el trayecto.

A mi mamá y papá por su infinito amor y apoyo, su guía, su profunda comprensión y sobre todo por hacer de mí la persona que soy.

A mi nona, pilar y fortaleza de nuestra familia.

A mis tías Leonor y Marleyn, por ser mis segundas madres.

A mis hermanos Mauricio y Miguel por brindarme alegría y distracción.

A mis primos Olga y Harold por su constante cariño.

A Mina e Ivonne por su grandiosa compañía y consuelo, por que su amistad y afecto formaron lazos estrechos que espero nunca desaparezcan, que sean inmortales en el tiempo.

A Natiusca por que me permitió conocerla y saber que a pesar de las grandes diferencias puedo contar con su apoyo y amistad.

A Sixta, Viviana y Katherine quienes tuvieron sus momentos de lucidez y formaron parte de la pequeña familia que constituimos.

A Olger por toda su colaboración durante este largo año.

Y finalmente a los seis maestros de escuela que lograron transmitir sabia y acertadamente el conocimiento.

... Camina hacia el futuro... W. D.

Leidys Marleyn

Agradecimientos

Al Padre Celestial por lo que tengo, lo que soy y lo que viene.

A mi mamá por su abnegación y sus oraciones.

A Jorge y Mi Tía Tommy por hacer más fácil mi camino.

A mis hermanas por todo su incondicional apoyo.

A las niñas de la casa por su compañía y comprensión.

Natalia

Dedicatoria

Mi tesis la dedico con todo amor y todo cariño a ti Dios, que me diste la oportunidad de vivir y de darme una familia excepcional y maravillosa.

Con mucho cariño a mis padres Alba Graciela y Sady Gonzalo que con gran cariño y amor han estado a mi lado en todo momento. Gracias por todo, por darme una excelente carrera para mi futuro y por creer en mi, por mas difíciles que fueran los tiempos han estado allí apoyándome y brindándome todo su cariño y amor, les agradezco que siempre han sido un consuelo para mi alma y corazón.

A mis hermanos Constanza y Marlon los cuales siempre han creído en mi, los quiero mucho.

A Paola Andrea que es el verdadero amor de mi vida, ella es la fuerza que me motiva a ser siempre mejor, de manera dulce y tierna siempre ha ofrecido su amor y siempre por difíciles que fueran las cosas ha estado junto a mí.

A Jairo Andrés, Olger y Wilmar que son mis mejores y mas fieles amigos de carrera, que me han enseñado con su ejemplo el verdadero significado de llegar a ser un ingeniero.

A mis amigos Juan Omar y su familia, a Carlos Omar, Adrian, Cristian y Sebastián, en fin tantas personas que han compartido mi vida, la han hecho feliz y prospera.

Al Doctor Humberto Escalante Hernández por su continuo apoyo absoluto en cada momento y comprensión en los momentos difíciles, además de ofrecerme un gran ejemplo profesional y personal, sin su apoyo nada de esto seria posible, muchas gracias.

A mis profesores por haber dejado en mí el conocimiento de toda una vida, y a mi escuela por los momentos que me brindo, que sin duda son inolvidables, con un sabor de esfuerzo y tenacidad.

A todos ellos con mucho cariño y mucho amor, siempre los recordare.

El supremo arte de la guerra es doblegar al enemigo sin luchar.
(Sun Tzu, *El arte de la guerra)*

Sady.

CONTENIDO

pág.

1. INTRODUCCIÓN 15
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL 20
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 25
4. CONCLUSIONES 47
5. BIBLIOGRAFÍA 48

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Niveles máximos y mínimos de las variables en el diseño factorial 2^{5-1} 21

Tabla 2. Modelos de adsorción adoptados para describir las isotermas 22

Tabla 3. Composición química cuantitativa de la Bentonita 25

Tabla 4. Composición mineralógica de la Bentonita y CIC 26

Tabla 5. Bandas características de los espectros IR de la B-N y BM- SDS 28

Tabla 6. Condiciones de modificación 35

Tabla 7. Constantes de modelo Langmuir 40

Tabla 8. Constantes de modelo Freundlich 41

Tabla 9. Parámetros de los modelos cinéticos de primer y segundo orden 44

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Estructura laminar de montmorillonita (estructura tipo 2:1) 17

Figura 2. Patrón de difracción de Rayos X para la arcilla modificada 26

Figura 3. Efecto de la adsorción de los iones metálicos sobre el pico Característico de la montmorillonita 27

Figura 4. Espectro de IR de la B-N y BM-SDS 28

Figura 5. Curva de potencial Z vs pH para la muestra de B-N y BM-SDS modificada a 50mM. 30

Figura 6. Influencia del Tiempo de contacto en la modificación 31

Figura 7. Determinación del efecto de la concentración de SDS sobre la capacidad de adsorción de los iones metálicos. 32

Figura 8. Determinación del efecto de la concentración de la suspensión (R_1) sobre la capacidad de adsorción de los iones metálicos 33

Figura 9. Efectos principales de las variables de modificación 34

Figura 10. Gráfico de Efectos Combinados 34

Figura 11. Variables de adsorción (a) Seguimiento de pH (b) Determinación de R_2 36

Figura 12. Porcentajes de adsorcion para la Bentonita Natural y Modificada. R_1=10 g/L, pH = 5 concentracion de Zn, Cu y Ni = 100 ppm 37

Figura 13. Isotermas de adsorción de Zn^{+2} (a), Cu^{+2} (b) y Ni (c) para arcilla modificada con SDS 50 mM 39

Figura 14. Curva Cinética de Adsorción 43

Figura 15. Aplicación linealizada de los modelos de primer (a) y segundo orden (b) en la adsorción de Cu, Ni y Zn. 44

Figura 16. Isotermas de desorción de Zn^{+2} (a), Cu^{+2} (b) y Ni^{+2} (c) 46

RESUMEN

TÍTULO: MODIFICACIÓN DE UNA ARCILLA NATURAL MEDIANTE DODECILSULFATODE SODIO PARA AUMENTAR LA CAPACIDAD DE CAPTACIÓN DE COBRE, NÍQUEL Y CINC EN SOLUCIÓN ACUOSA[*].

RODRÍGUEZ CASTRO, Leidys Marleyn; TERAN ACUÑA, Natalia; VARGAS CONTRERAS, Sady Giovanny[**]**.**

Palabras Claves: Bentonita, adsorción, modificación, surfactante aniónico, Cobre, Níquel, Zinc.

En el presente trabajo se estudió la adsorción de los iones metálicos Cu^{2+}, Ni^{2+} y Zn^{2+} presentes en soluciones acuosas sobre una arcilla tipo bentonita proveniente del valle del cauca (Colombia). La bentonita fue modificada mediante el surfactante aniónico: dodecil-sulfato de sodio (SDS), con el fin de aumentar la capacidad de captación de los metales en la arcilla. Se efectuaron ensayos previos para establecer las mejores condiciones de modificación, las pruebas en batch, se llevaron a cabo en función de la concentración del surfactante y relación gramos de arcilla por litros de solución de SDS (R_1). Posteriormente, se caracterizó la arcilla para determinar los cambios fisicoquímicos y mineralógicos producidos en la bentonita por el tratamiento con SDS. También se evaluó la remoción de iones metálicos a través de la elaboración de isotermas a diferentes pH y concentraciones iníciales de metal. Buscando representar matemáticamente las isotermas, se realizó un ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich, siendo el modelo de Langmuir el que mejor describe los datos experimentales. Se llevaron a cabo estudios cinéticos de la adsorción aplicando los modelos de primer y segundo orden. Finalmente se realizó un estudio para evaluar la desorción de los metales en la arcilla modificada.

---

[*] Trabajo de grado

[**] Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química.
Director: Ph.D. Humberto Escalante Hernandez

ABSTRACT

TITLE: MODIFICATION OF NATURAL CLAY WITH SODIUM DODECYL-SULFATE TO INCREASE COPPER, NICKEL AND ZINC SORPTION CAPACITY IN WATERY SOLUTION.*

RODRÍGUEZ CASTRO, Leidys Marleyn; TERAN ACUÑA, Natalia; VARGAS CONTRERAS, Sady Giovanny**.

Key Words: Bentonite, adsorption, modification, anionic surfactant, copper, nickel, Zinc.

Description: In this work was studied the adsorption of the metallic ions Cu2+, Ni2+ and Zn2+ present in water solutions on a bentonitic clay from Valle del Cauca (Colombia). The bentonite was modified whit the anionic surfactant: sodium dodecyl-sulfate (SDS), in order to increase the metals sorption on the clay. Previous tests were made to establish the best modification conditions, the tests in batch, were carried out in function of surfactant concentration and relationship grams of clay for liters of SDS solution (R1). Later on, the clay was characterized to determine the physicochemical and mineralogical changes taken place in the bentonite due the treatment with SDS. The removal of metallic ions was evaluated through the elaboration of isotherm to different pH and initial metal concentrations. Looking for to represent the isotherms mathematically, was carried out an adjustment to the models of Langmuir and Freundlich, being the Langmuir model the one that better describes the experimental data. They were carried out kinetic studies of the adsorption applying the first and second order models. Finally was carried out a study to evaluate desorption of the metals in the modified clay.

---

* Work of degree

** Faculty of Physicist Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Manager: Ph. D. Humberto Escalante Hernandez

1. INTRODUCCIÓN

Las industrias de galvanoplastia generan efluentes contaminados con elevadas concentraciones de metales pesados como Zn^{+2}, Cu^{+2} y Ni^{+2} [1], los cuales al ser vertidos sin ningún tipo de tratamiento, ocasionan riesgos a la salud humana y la mayoría de las formas de vida [2]. Los metales son tóxicos por no ser química ni biológicamente degradables [3]. Diversos tratamientos de purificación son empleados para disminuir la carga contaminante presente en las disoluciones acuosas hasta limites permitidos de acuerdo con la regulación ambiental colombiana, la cual establece concentraciones máximas de 3mg/l para el Cu, 5mg/l para el Ni [4]; mientras que para el Zn, las leyes ambientales de Canadá e India fijan en 5 mg/l el contenido máximo en vertimientos [5,6].

La remoción de metales presentes en efluentes se realiza mediante precipitación química, electrólisis, intercambio iónico y ósmosis inversa; sin embargo estas tecnologías conllevan elevados costos y dificultades operacionales para ser implementadas en pequeñas empresas [7-8]. En las últimas décadas se han intensificado los estudios para la remoción de metales mediante la adsorción en diferentes materiales como la cáscara de naranja y banano [9], el fosfato calcinado [10], la zeolita [11], el carbón activado [12], el salvado de arroz [13], el hongo *Arrhizus rhizopus* [14] y la biomasa, [15]; sin embargo la baja eficiencia ha hecho necesaria la búsqueda de materiales alternos, por lo que se ha propuesto emplear minerales del tipo aluminosilicatos (arcillas).

Las arcillas presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos $(SiO)_4^{-4}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas de extensión infinita y

fórmula $(Si_2O_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los aluminosilicatos. Las capas tetraédricas se unen a otras octaédricas, cuyo plano de unión entre capas esta formado por los oxígenos de los tetraedros y por grupos hidroxilos que pertenecen a la capa octaédrica, a estas uniones se les denomina láminas. Las arcillas tienen aplicación industrial debido a sus características físico-químicas, tamaño de partícula inferior a 2μm, morfología laminar y sustituciones isomórficas, ocasionando un valor elevado de área superficial y una gran cantidad de superficie activa [16].

Los minerales arcillosos se han empleado como adsorbentes para la captación de iones metálicos. La caolinita ha sido utilizada en la adsorción de iones Cd^{+2}, Ni^{+2} y Zn^{+2} [17], la montmorillonita se ha usado como adsorbente para remoción de iones de Pb^{+2} y Cd^{+2} en solución acuosa [18] y arcillas tipo Ball Clay se han usado como adsorbentes de iones de Zn^{+2} [19]. Las arcillas tienen la capacidad de adsorber metales, debido a que las sustituciones isomórficas dan lugar a la aparición de cargas negativas en las láminas que se compensan con la entrada en el espacio interlaminar de cationes hidratados débilmente ligados; como ocurre con el Na^{+}, K^{+}, Ca^{+2} y Mg^{+2} que se intercambian fácilmente, al colocar en contacto la arcilla con una solución saturada en otros cationes como el Zn^{+2}, Cu^{+2} y Ni^{+2}, a esta propiedad se le denomina capacidad de intercambio catiónico [20-22].

La bentonita se ha usado como adsorbente en la remoción de iones metálicos Pb^{+2}, Cd^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2} y Fe^{+2} [20,23-25]. La bentonita es una roca compuesta particularmente por montmorillonita, formada por una capa octaédrica y dos tetraédricas denominándose trilaminares 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por unión de una capa octaédrica más dos tetraédricas se la denomina lámina y entre ocho y diez láminas constituyen una partícula. Los tetraedros comparten los vértices de sus bases situándolos en un mismo plano, estando el vértice opuesto a la base dirigido hacia la capa octaédrica con la que comparte el O^{2-} y $2OH^{-}$.

Houser presenta la formula de la montmorillonita como $Al[Mg](Si_8O_{20})(OH)_4XH_2O$ [26].

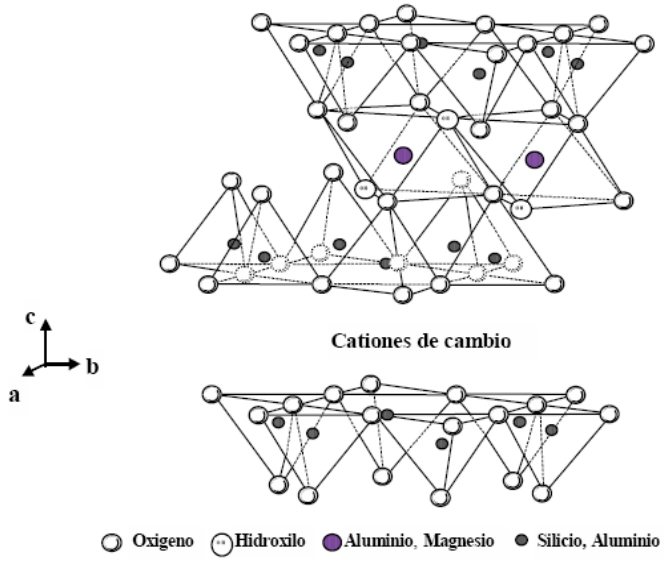


Figura 1 Estructura laminar de montmorillonita (estructura tipo 2:1)

La bentonita en su estado natural posee una carga superficial negativa, sin embargo tienen poca afinidad para los iones de Zn^{+2}, Cu^{+2} y Ni^{+2} [20,25,27]. Con el fin de mejorar la capacidad de captación de metales pesados, las arcillas se someten a diferentes tratamientos físicos y/o químicos, con compuestos orgánicos e inorgánicos [27-28] surfactantes catiónicos [29-31], ácidos y bases [22,27]. Sin embargo son pocos los estudios en los que han empleado surfactantes aniónicos como agente modificante.

El dodecil sulfato de sodio (SDS) ($NaC_{12}H_{25}SO_4$), un surfactante aniónico común, al estar formado por un grupo sulfato polar que contiene átomos de O y S y un grupo apolar o poco polar el hidrocarbonato, posee una doble afinidad, que se define como dualidad polar-apolar. Las moléculas de SDS muestran una fuerte tendencia a migrar a las interfases haciendo posible su fijación en la superficie o la región interlaminar de la arcilla.[32].

La capacidad de adsorción de la bentonita se ve afectada por factores como el pH, la concentración de Zn^{+2}, Cu^{+2} y Ni^{+2} en solución, y la relación masa de arcilla a volumen de disolución líquida. La adsorción de la bentonita decrece a valores bajos de pH, debido a la competición de los iones metálicos con los iones H^{+} por los sitios de adsorción. Por el contrario a elevados valores de pH, la formación de especies hidroxil puede dar como resultado la precipitación de los metales hacia la bentonita [16, 18, 24,27]. La capacidad de adsorción de la arcilla se incrementa con la concentración inicial de los iones y disminuye al aumentar la relación masa de arcilla/iones metálicos [20, 22,32]. El proceso de adsorción de los iones metálicos es rápido, se lleva a cabo en los primeros 15 a 30 minutos [20,22]. Se ha demostrado que las variables velocidad de agitación y la temperatura no inciden fuertemente en la capacidad de adsorción de los iones Zn^{+2}, Cu^{+2} y Ni^{+2} [16, 22, 32,34].

El grado de saturación de una arcilla, que adsorbe una especie metálica, se alcanza cuando la concentración del los iones remanentes en la disolución se encuentran en equilibrio dinámico con la concentración de los iones presentes en la superficie de la mineral. Las relaciones de equilibrio entre adsorbente (bentonita) y adsorbato (iones metálicos) para unas determinadas condiciones se describen mediante modelos matemáticos como Langmuir y Freundlich [33]. La representación gráfica de los modelos matemáticos permite obtener las denominadas Isotermas de Adsorción, que se clasifican en cuatro tipos C, L, H y S según Giles [32-33]

La caracterización de los materiales arcillosos permite conocer la composición química, mineralógica y capacidad de intercambio catiónico de una arcilla. Por medio de un análisis de elementos se pueden determinar los porcentajes de silicio, aluminio, hierro, titanio, calcio, magnesio, sodio, potasio y agua presentes en una muestra de un mineral. La difracción de rayos X (DRX) suministra información cualitativa y cuantitativa sobre la mineralogía de la muestra sólida. Usando

absorción infrarroja se comprueba la presencia de grupos Si-O, Al-O, OH. La capacidad de intercambio ayuda en la caracterización del tipo de arcilla, ya que esta depende de las sustituciones isomórficas presentes en la arcilla. El potencial Z permite determinar el comportamiento de la carga superficial del mineral en solución a diferente pH, lo cual es importante para establecer el intervalo de pH en el que la carga del material es afín a los cationes en solución [33].

El objetivo fundamental de esta investigación fue modificar una arcilla tipo bentonita, mediante Dodecil Sulfato de Sodio (SDS), para incrementar su capacidad de adsorción de los iones Cu^{2+}, Ni^{2+} y Zn^{2+}. Se determinaron las mejores condiciones de operación y los cambios fisicoquímicos y mineralógicos producidos en la arcilla por efecto de la modificación y se evaluó la efectividad en la remoción de los iones metálicos por medio de la elaboración de las isotermas de adsorción y posterior ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La arcilla Bentonita natural conocida con el nombre comercial de sonoita, se obtuvo de la empresa Bentocol S.A. La bentonita se caracterizó con respecto a la capacidad de intercambio catiónico (CIC) por el método de acetato de amonio. El Dodecil sulfato de sodio y las sales precursoras $ZnCl_2$, $CuCl_2.2H_2O$ y $NiSO_4.6H_2O$ usadas para la preparación de las soluciones metálicas fueron reactivos de calidad analítica.

La composición mineralógica y química de la Bentonita Natural (B-N) y Bentonita Modificada con SDS (BM-SDS) se llevó a cabo usando un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB. Se realizaron espectros infrarrojos para la B-N y BM-SDS en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier SHIMAGZU FTIR – 8400S para confirmar los cambios presentes en la arcilla debido a su modificación. Los potenciales Zeta de la suspensión de arcilla fueron medidos usando un Zeta-Meter® 3.0+.

La concentración de SDS, pH, tiempo de contacto, velocidad de agitación, temperatura y concentración de la suspensión R_1 (gramos de arcilla natural/litros de solución modificante) son las variables que afectan el proceso de modificación de la B-N, por lo tanto se requiere del análisis previo de las variables con el fin de establecer las mejores condiciones a las cuales se produce el fenómeno de modificación.

Los estudios para determinar el tiempo de modificación se llevaron a cabo en batch a pH natural en un rango de 20 – 1500 minutos, con agitación constante en un SHAKER GFL 30. Todas las soluciones fueron preparadas a una concentración

de SDS 20mM manteniendo una R_1 de 10g/l [21-22,32,35]. Adicionalmente se agregó acetona a la suspensión de arcilla para hacerla menos espumosa y más fácil de manipular. La mezcla se centrifugó y el sólido se lavó, aproximadamente tres veces con agua destilada, para remover el exceso de SDS en la superficie. La arcilla se secó a 35 - 45 ºC.

El efecto de la concentración de SDS sobre la adsorción de los iones metálicos Cu^{2+}, Ni^{2+} y Zn^{2+} se estudio en el intervalo de 10 – 80 mM de SDS limitado por la solubilidad del reactivo. Un diseño factorial de experimentos de 2^{5-1} [36] se aplicó con el fin de evaluar de forma simultánea los efectos principales y las posibles interacciones de las variables que afectan el proceso de modificación, este diseño fue escogido ya que reduce a la mitad el número de experimentos a realizar teniendo en cuenta todas las variables. Para el planteamiento del diseño factorial 2^{5-1} se asignó un valor máximo y un valor mínimo para cada variable según estudios preliminares como se observa en la tabla 1.

Tabla 1 Niveles máximos y mínimos de las variables en el diseño factorial 2^{5-1}

VARIABLES	(-)	(+)
Concentración de SDS (Mm)	20	50
Relación de modificación R_1 ($W_{arcilla}/V_{SDS}$) (g/L)	10	50
Ph de modificación	5	8.79
Tiempo de modificación (horas)	1	5
Velocidad de agitación (min^{-1})	10	40

El estudio de tiempo de adsorción de los iones metálicos sobre la arcilla modificada, se llevo a cabo en un intervalo de 5 – 120 minutos [32,37-39] monitoreando los cambios en el pH de la suspensión. Las soluciones de iones metálicos Zn^{+2}, Cu^{2+} y Ni^{2+} fueron preparadas a partir de las sales precursoras de $ZnCl_2$, $CuCl_2.2H_2O$ y $NiSO_4.6H_2O$ respectivamente, a concentraciones de 50ppm,

manteniendo en 10(g/L) la relación masa arcilla/volumen disolución de iones (R_2) [22,32].

El efecto de la relación R_2 (gramos de BM-SDS/litros de solución de iones metálicos) se determinó dejando en contacto durante 1h, 0.5, 1.0, 1.5, 2 y 2.5g de arcilla SDS-modificada con 50ml de solución de Zn^{+2}, Cu^{2+}y Ni^{2+} a 100ppm, todas las soluciones fueron sometidas a agitación constante ajustando el pH a 5 con pequeñas cantidades de NaOH 0,5 y HCl 1 M. La mezcla se separó por centrifugación para determinar la concentración de iones remanente en la solución.

Para la construcción de las isotermas de adsorción 0.5g de BM- SDS cada se colocaron en contacto con 25ml de solución de iones Zn^{+2}, Cu^{2+} y Ni^{2+} a concentraciones de de 50, 100, 150, 200 y 250ppm a temperatura ambiente (25±2) [22,34], sometiendo la mezcla a 1 h de agitación constante, el pH inicial de las soluciones fue ajustado a valores entre de 2 - 7 con cantidades pequeñas de HCl 1M y NaOH 0,5M. Las isotermas de adsorción de iones de Zn^{+2}, Cu^{2+} y Ni^{2+} se expresaron matemáticamente por los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich [33,38] con el fin de determinar el modelo que mejor describa el proceso de adsorción. En la tabla 2 se presentas los dos modelos de adsorción adoptados para describir las isotermas de adsorción.

Tabla 2 Modelos de adsorción adoptados para describir las isotermas.

Modelos De Adsorción	**Expresión Matemática**	**Expresión Matemática Linealizada**
Langmuir	$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + aC_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a}{K_L}\right) C_e$
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$

Las cantidades de iones metálicos adsorbidos sobre la BM-SDS se evaluaron a partir de una relación de equilibrio de masa, expresada como la diferencia entre la concentración inicial de los iones metálicos en solución acuosa y la concentración del metal remanente en la solución, así [22, 33,38]:

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \qquad (1)$$

Donde: C_0: Concentración inicial de la fase líquida (ppm)
C_e: Concentración de equilibrio de la fase líquida (ppm)
q_e: mg ión metálico/g arcilla
V: Volumen de solución (l)
m: masa de arcilla (g)

El porcentaje de adsorción se definió por la ecuación (2), y luego se graficó en función de la concentración inicial a los diferentes pHs.

$$\%Adsorción = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) * 100 \qquad (2)$$

Donde Co: Concentración Inicial
Ce: Concentración en el equilibrio

Para establecer un modelo cinético que describa la adsorción del metal sobre la arcilla modificada, en los experimentos se monitoreó la concentración de cada metal en solución lo largo de un periodo de 120 minutos tiempo superior al necesario para alcanzar el equilibrio. La velocidad de adsorción fue evaluada determinando las constantes cinéticas de dos modelos diferentes, el modelo cinético de primer orden se calculó usando la ecuación linealizada de Lagergen (3)

y la ecuación linealizada de adsorción sólido-líquido (4) fue utilizada en el modelo de segundo orden.

$$Ln(qe - qt) = \ln(qe) - k1 * t \quad (3)$$

Donde:

qe : cantidad de metal adsorbido por masa de adsorbente en el equilibrio, (mg/g)

qt : cantidad de metal adsorbido por masa de adsorbente a tiempo t, (mg/g)

k1 : constante cinética de primer orden (1/min).

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k2 * q_e^2} + \frac{1}{qe} t \quad (4)$$

Donde

k2 : constante cinética de segundo orden (g/mg*min)

k2*qe : velocidad inicial de captación de metal. (mg/g*min)

Para evaluar la desorción de los metales por parte de la arcilla, se sometieron 0.5 g de B-SDS a adsorción con cada uno de los tres metales a diferentes concentraciones; posteriormente la misma cantidad de arcilla se expuso a contactos sucesivos con un volumen de disolución acuosa a pH 3. Los experimentos se realizaron manteniendo una relación de 10 g de arcilla / L de agua. Luego de una hora de contacto la mezcla se filtro y se determino la concentración del metal en el agua. Mediante un balance de masa se calculó la cantidad de metal desorbido por la arcilla.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los análisis de caracterización realizados a la (B-N) y a la (BM-SDS), permitieron conocer la composición química, mineralógica y la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de ambas arcillas. En la tabla 3 se presenta la composición química de las arcillas, natural y modificada, donde se indican los porcentajes promedios de los principales óxidos.

Tabla 3 Composición química cuantitativa de la Bentonita

Material	SiO_2(%)	Al_2O_3(%)	Fe_2O_3(%)	MgO(%)	CaO(%)	Na_2O(%)	K_2O(%)	SO_3(%)
B-N	54.975	19.817	10.098	2.345	0.826	2.040	0.700	1.308
BM-SDS	57.816	19.519	9.699	1.397	0.443	0.576	0.767	1.590
Material	**TiO_2(%)**	**MnO(%)**	**V_2O_5(%)**	**ZnO(%)**	**ZrO_2(%)**	**SrO(%)**	**Rb_2O(%)**	**CO_2(%)**
B-N	1.178	0.103	0.069	0.015	0.013	0.008	0.005	6.500
BM-SDS	1.198	0.089	0.072	0.021	0.020	0.007	0.004	6.780

El análisis por difracción de rayos X indica la presencia de la fase cristalina Nax (Al, Mg)2 Si4 O10 (OH)2 ·Z H2O, correspondiente a la montmorillonita, lo cual infiere una gran área de superficie químicamente activa, una alta capacidad de intercambio de cationes y alta superficie interlaminar. La cantidad de K_2O arrojada por el estudio, evidencia trazas de illita, mientras que el valor de SiO_2 superior sugiere mineral de cuarzo. La capacidad de intercambio catiónico y la composición mineralógica de la bentonita natural [22,33] y modificada se presenta en la tabla 4.

Tabla 4 Composición mineralógica de la Bentonita y Capacidad de intercambio Catiónico

Material	CIC(meq/100g)	Composición Mineralógica
B-N	40	Montmotillonita, Cuarzo, illita, Caolinita
BM-SDS	47	Montmotillonita, Cuarzo, Anatasa, Cristobalita, Albita, illita, Caolinita

En la figura 2 se observan los picos característicos de las especies mineralógicas presentes en la arcilla modificada, el análisis se llevo a cabo por Difracción de Rayos X en ángulos de 2 theta entre 2º y 70º.

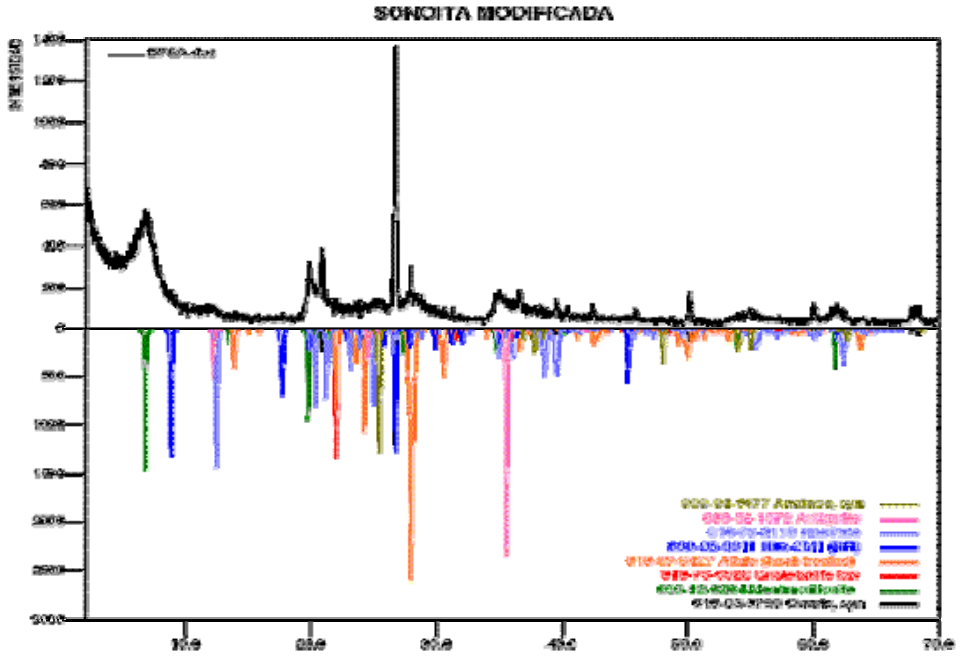


Figura 2. Patrón de difracción de Rayos X para la arcilla modificada

El patrón obtenido (picos de color negro), comparado con los patrones de la base de datos del difractor, reveló la presencia predominante de montmorillonita (picos de color verde) y menores cantidades de illita, caolinita y anatasa, de igual manera

se observa la presencia de minerales no arcillosos como el cuarzo (picos de color rojo) y cristobalita.

Los ensayos de DRX de la BM-SDS y la BM-SDS cargada con los iones metálicos de Zn^{+2}, Cu^{2+}y Ni^{2+} a 100 ppm se presentan en la figura 3, donde se muestra en detalle el pico de difracción más característico de la montmorillonita, localizado en el rango 2θ entre 4 y 10. Como se observa, existe un corrimiento evidente del pico característico de la montmorillonita, ubicado a un valor de 2theta de 6.9 para la BM-SDS, hasta valores de 6.1, 6.2 y 6.6 para la BM-SDS cargada con iones Zn^{+2}, Ni^{+2} y Cu^{+2} respectivamente. Con base en el resultado, y aplicando la ley de Bragg, se deduce que los valores de *d(100)*, correspondientes a la distancia interlaminar, son 12.8038 para la BM-SDS y 14.66, 13.62 y 14.31Å para la BM-SDS cargada con los iones metálicos de Zn^{+2}, Cu^{2+}y Ni^{2+} respectivamente.

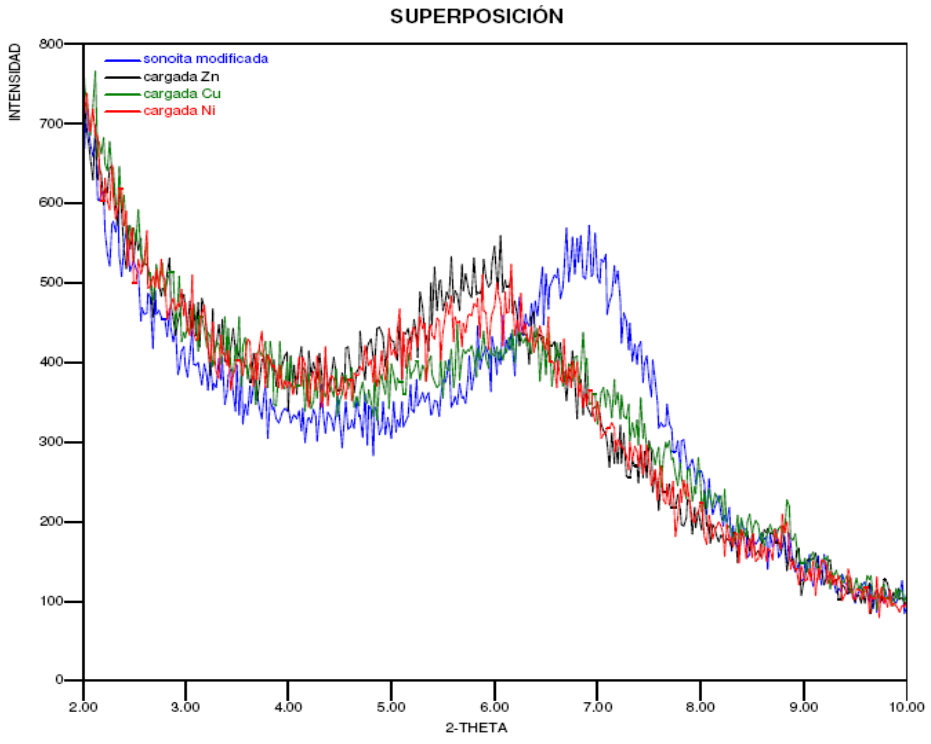


Figura 3 Efecto de la adsorción de los iones metálicos sobre el pico característico de la montmorillonita.

El Análisis por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, asociados a la difracción de rayos X, permitieron confirmar la mineralogía de la fracción arcillosa. En los espectros mostrados en la figura 4, se observan las bandas correspondientes a la mineralogía detallada en la Tabla 4. Comparando el espectro de la B-N con el espectro de BM-SDS, se observa la aparición de dos bandas a 2858 y 2855 cm^{-1} en la arcilla modificada que corresponden a las vibraciones de los grupos metil y metileno de la cadena orgánica de la molécula de SDS, e indican la adsorción de este tipo de molécula en la estructura de la arcilla. La descripción de los picos característicos en espectro infrarrojo se detalla en la tabla 5

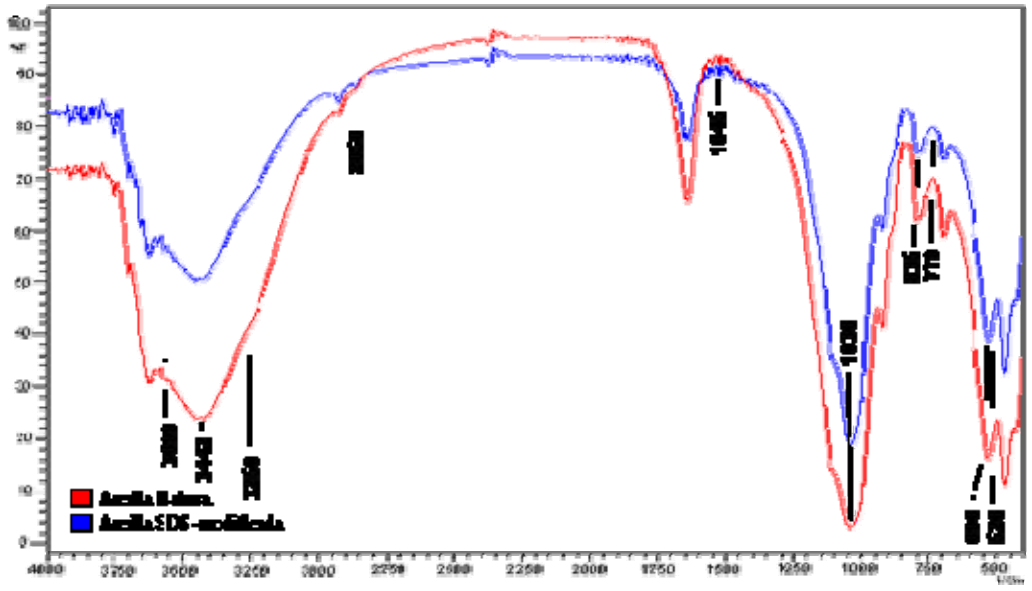


Figura 4 Espectro de IR de la B-N y BM-SDS (modificada a 50mM).

Los cambios en los fenómenos asociados con la carga superficial fueron cuantificados mediante la medición del potencial zeta; en la figura 5 se puede observar que el punto isoeléctrico (punto de carga cero) se presenta al mismo valor de pH para las dos arcillas, sin embargo a medida que aumenta el pH la carga superficial de la suspensión (representada en mV) se hace mas negativa en

la arcilla modificada que en la natural evidenciando así un aumento en la carga superficial debido al aumento de pH y a la modificación con dodecil sulfato de sodio.

Tabla 5 Bandas características de los espectros IR de la B-N y BM-SDS.

Bandas de Arcilla Natural	**Bandas de Arcilla SDS-modificada**	**Identificación Mineralógica**
526	526	Illita+Montmorillonita
696	696	Cuarzo+Illita+Montmorillonita+Caolinita
779	779	Cuarzo
835	835	Illita
1036	1040	Montmorillonita+Trazos de Illita/Montmotillonita+Caolinita
1638	1645	Agua adsorbida en la Montmorillonita+vibración de deformación O-H
2858	2855	Materia Orgánica
3253	3250	Agua firmemente ligada a la superficie del mineral como monocapa típica en montmorillonita
3442	3435	Agua adsorbida en la Montmorillonita-vibración de estiramiento O-H
3696	3699	Caolinita

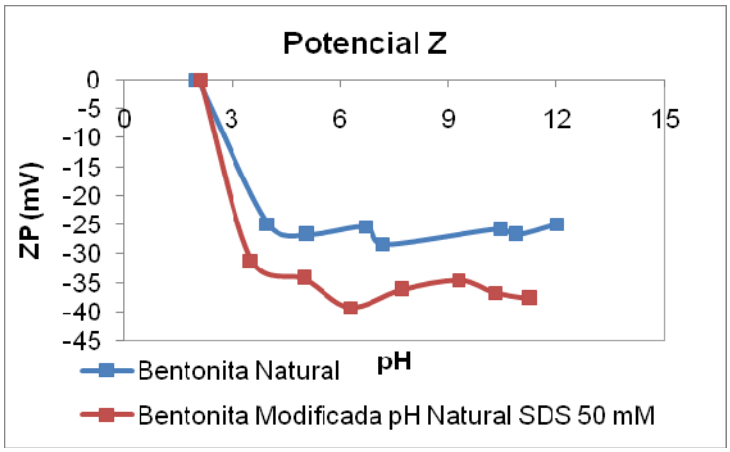


Figura 5 Curva de potencial Z vs pH para la muestra de B-N y BM-SDS modificada a 50mM.

Mecanismo de Modificación

El SDS en solución acuosa se disocia en un ión surfactante cargado negativamente ($C_{12}H_{25}SO_4^-$) y un catión metálico (Na^+), los aniones disociados poseen a la vez un grupo sulfato de naturaleza polar que en disolución se solvata [32] y un grupo apolar (cadena hidrocarbonada). Al entrar en contacto con la B-N, los aniones se ubican en forma orientada en la interfase, la polaridad de la arcilla induce al surfactante a adsorberse por la parte polar. Las cargas negativas en la superficie del mineral, producen la concentración de cationes que se comportan como los principales centros hidrofílicos sobre las superficie basal de las láminas del silicato, por lo tanto es posible que la unión de los aniones disociados a la superficie de la arcilla se produzca por medio de moléculas de agua que pueden asociarse con los cationes para formar complejos de hidratación, el catión se encuentra unido a la superficie del mineral por un lado, mientras por el otro se rodea de moléculas de agua que a la vez forma enlaces tipo puente hidrógeno con el extremo aniónico del surfactante. La adsorción del surfactante aniónico aumenta

la carga negativa de la superficie de la arcilla lo que mejora la capacidad de adsorber cationes como Zn^{+2}, Cu^{2+} y Ni^{2+}.

El porcentaje de iones metálicos adsorbidos, sobre la BM-SDS, versus el tiempo de modificación se ilustra en la figura 6. Se observó un aumento amplio en el porcentaje de adsorción con tiempo de contacto entre 0 y 90 minutos y pequeños incrementos entre 90 y 300 minutos, sin embargo para periodos de tiempo mayor a 300 proceso de adsorción se estabiliza, por consiguiente se seleccionó como tiempo de experimentación 2 horas [32].

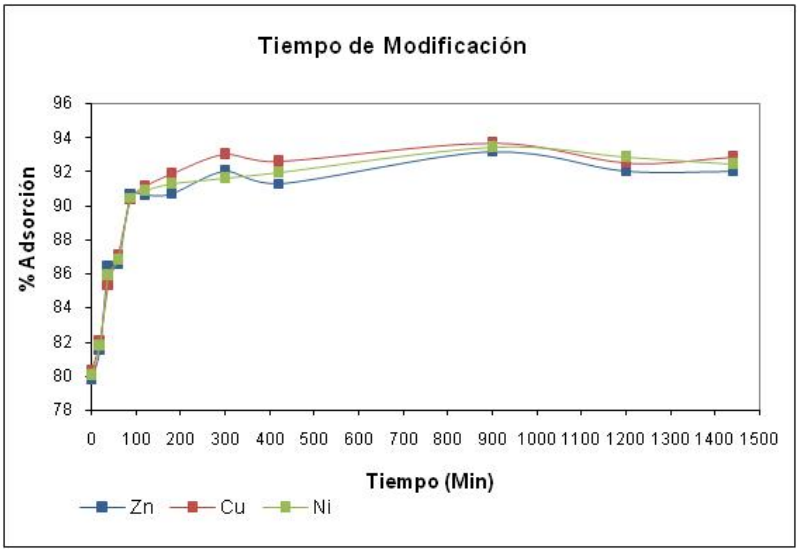


Figura 6 Determinación del tiempo de modificación sobre la capacidad de adsorción de los iones metálicos.

En la figura 7 se ilustra el efecto de la concentración de Dodecil Sulfato de Sodio en la capacidad de adsorción de iones Zn^{+2}, Cu^{2+} y Ni^{2+} sobre la BM-SDS. Se observa que el aumento de la concentración de SDS, de 20 mM a 80 mM, genera un incremento en la capacidad de adsorción de los iones metálicos. A partir de los 50 mM de concertación de SDS el aumento en la capacidad de adsorción es poco representativo, debido a la rápida saturación del área interfacial del mineral por la

formación de micelas, por lo anterior se determinó una concentración de 50 mM de SDS para llevar a cabo la modificación [30-32,39].

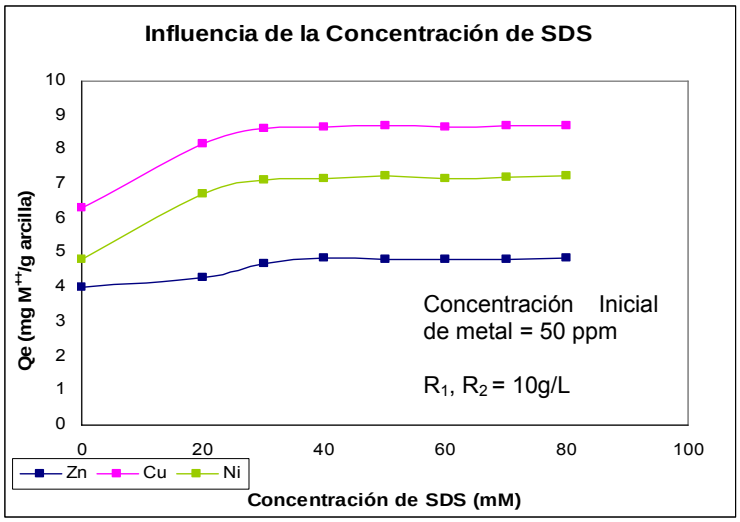


Figura 7 Determinación del efecto de la concentración de SDS sobre la capacidad de adsorción de los iones metálicos.

La figura 8 expresa el efecto de la concentración del la suspensión en la remoción de iones Zn^{+2}, Cu^{2+} y Ni^{2+} de las soluciones acuosas. La cantidad de iones metálicos adsorbidos por la BM-SDS disminuye al aumentar la relación gramos de mineral por litros de solución de SDS, debido a la formación de aglomerados. La dilución de la suspensión permite la dispersión de las partículas y por lo tanto aumenta los sitios de adsorción disponibles [22, 32].

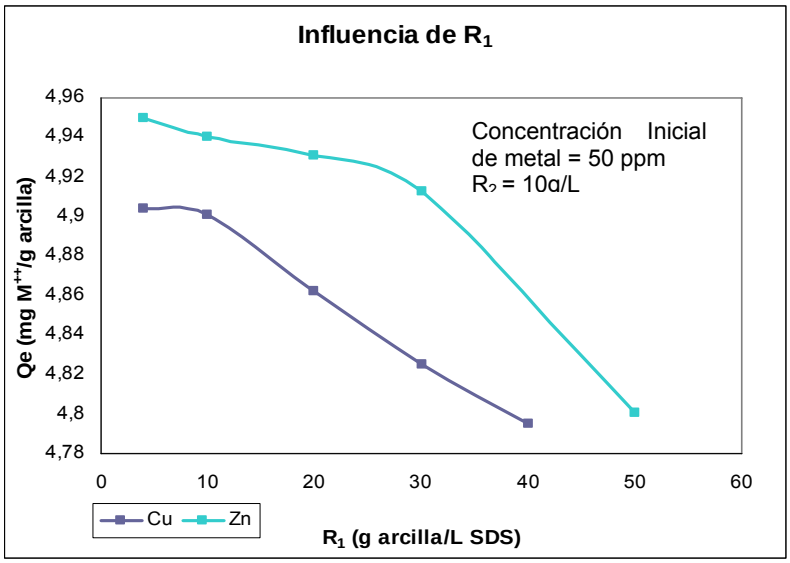


Figura 8 Determinación del efecto de la concentración de la suspensión (R_1) sobre la capacidad de adsorción de los iones metálicos.

Los resultados del diseño factorial de experimentos fueron analizados mediante el software estadístico STATGRAFICS, el cual permitió evaluar la influencia de las variables de estudio. El gráfico de efectos principales [36] presentado en la figura 9 muestra el fuerte efecto de la variable concentración de SDS, sobre el proceso de adsorción. Para los rangos escogidos en el diseño, se evidencia el incremento en la capacidad de adsorción de los iones a medida que se incrementa la concentración del surfactante. La variable con menor efecto sobre la capacidad de adsorción fue la velocidad de agitación, por consiguiente se mantuvo constante durante la modificación de la B-N. El aumento del pH en la modificación de la arcilla genera un incremento en la adsorción de los iones Zn^{+2}, Cu^{2+} y Ni^{2+}, por lo tanto el pH de modificación se ajusto al valor de pH natural de la suspensión.

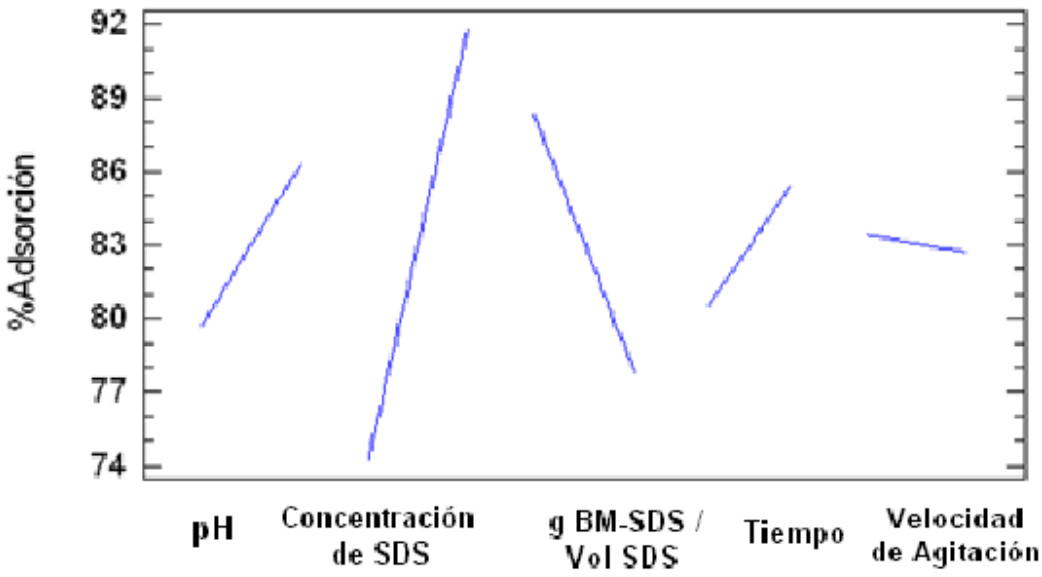


Figura 9 Gráfico de efectos principales de las variables de modificación para el porcentaje de adsorción

En el gráfico de pareto mostrado en la figura 10, se observan las posibles interacciones existentes entre las variables que afectan el proceso de modificación de la B-N. Se resalta la influencia principal de la concentración de SDS y la concentración de la suspensión de arcilla (R_1). El efecto de las interacciones dobles mostradas en la figura son insignificantes y de poca importancia en el proceso.

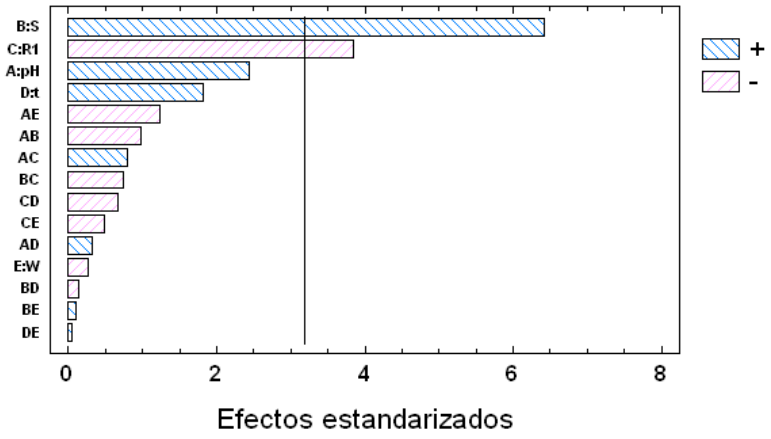


Figura 10 Gráfico de Efectos Combinados.

Los valores de las variables del proceso de modificación de la B-N se presentan en la tabla 6.

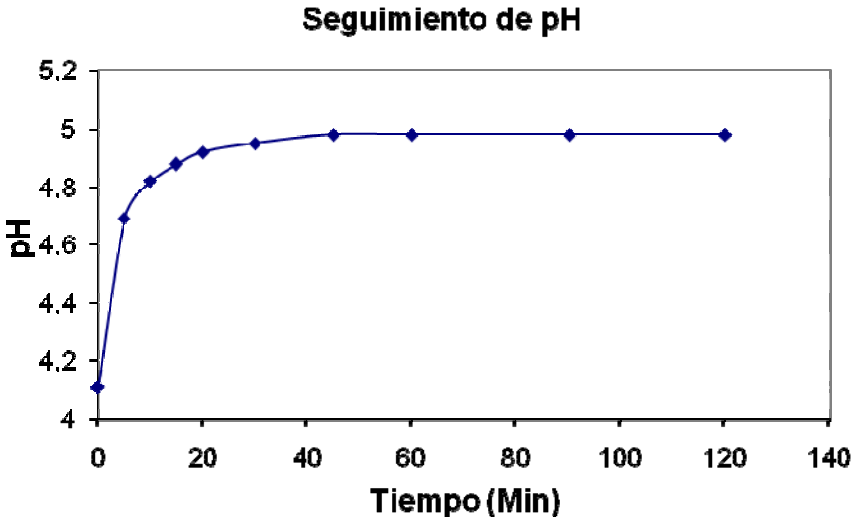
Tabla 6 Condiciones de modificación

VARIABLES	Valor
Concentración de SDS (Mm)	50
Relación de modificación R_1 ($W_{arcilla}/V_{SDS}$) (g/L)	10
pH de modificación (pH natural)	7.82
Tiempo de modificación (horas)	2
Velocidad de agitación (rpm)	6000
Temperatura (ºC)	25±2

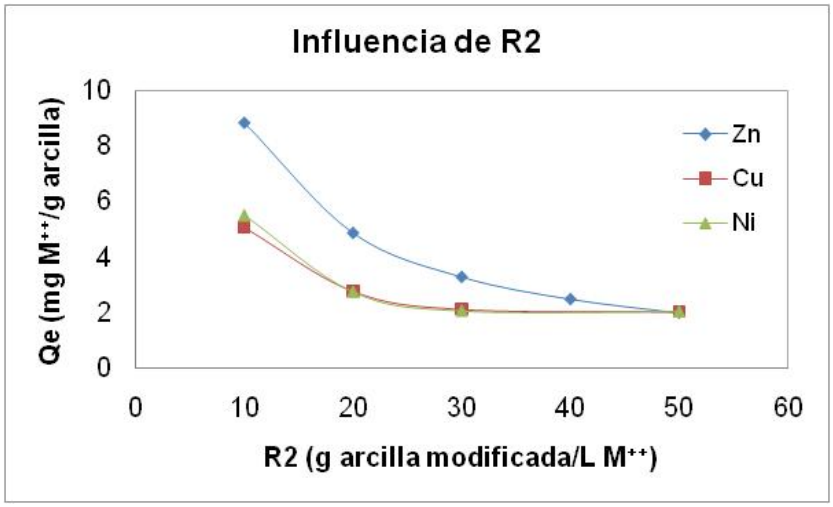
Mecanismo de Adsorción

Al observar la evolución de pH durante el proceso de adsorción de los iones, por parte de B-N Y BM-SDS, mostrada en la figura 11 a se puede determinar que la captación de los metales sobre BM-SDS ocurre durante los primeros 15 minutos,

sin embargo, basándose en la estabilización total del pH, se estableció un tiempo de contacto para la adsorción de una hora. De acuerdo con los resultados presentados en la figura 11 b se puede determinar que una relación R_2 de 10 (gramos de BM-SDS/Litro) es satisfactoria para la adsorción de los metales, por encima de este valor, la capacidad de adsorción de la arcilla decrece significativamente.



(a)



(b)

Figura 11 (a) Seguimiento de pH (b) Determinación de R_2

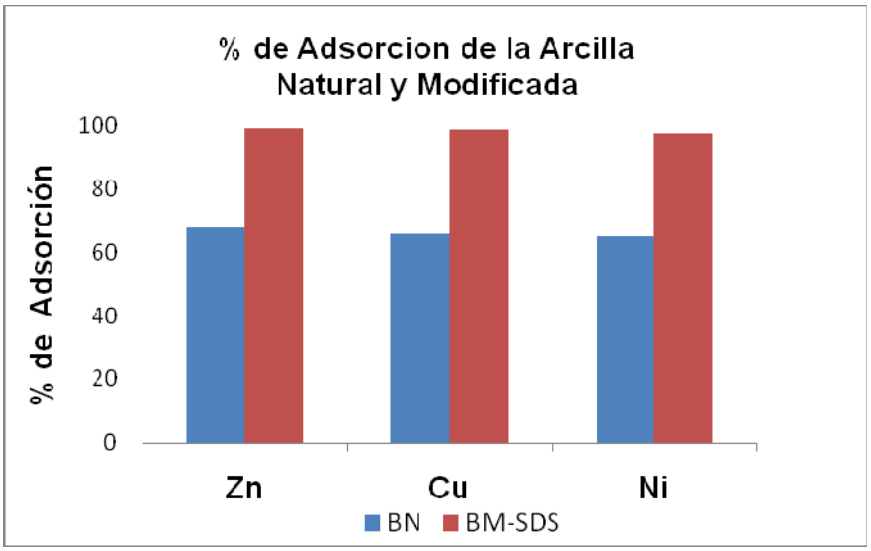


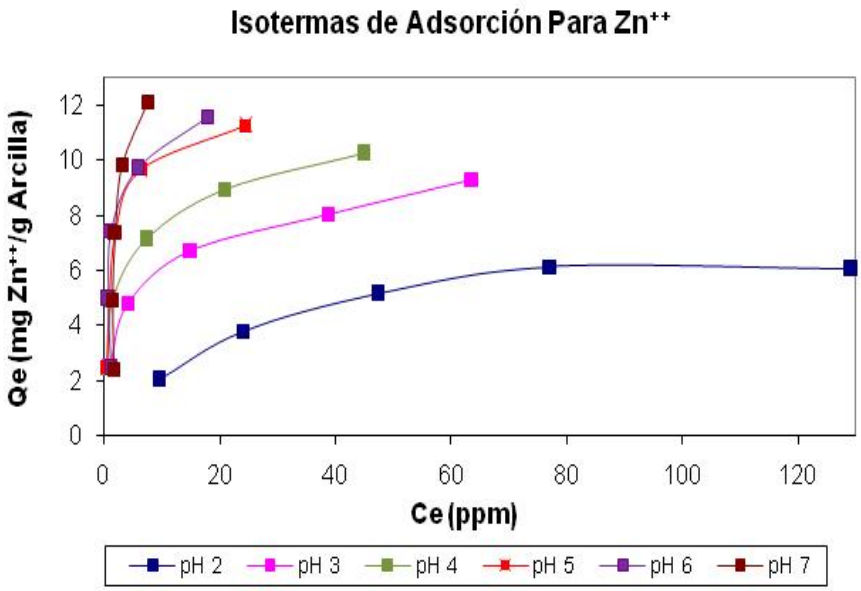
Figura 12. Porcentajes de adsorcion para la Bentonita Natural y Modificada. R_1=10 g/L, pH = 5 concentracion de Zn, Cu y Ni = 100 ppm.

En la figura 12 se puede observar los porcentajes de remoción de metal para la arcilla natural y modificada bajo las condiciones especificadas de adsorción, con la bentonita modificada se obtuvieron incrementos en porcentajes el adsorción de 46, 49 y 50 % para el Zn, Cu y Ni respectivamente, de esta manera se alcanzaron las concentraciones permisibles ambientalmente.

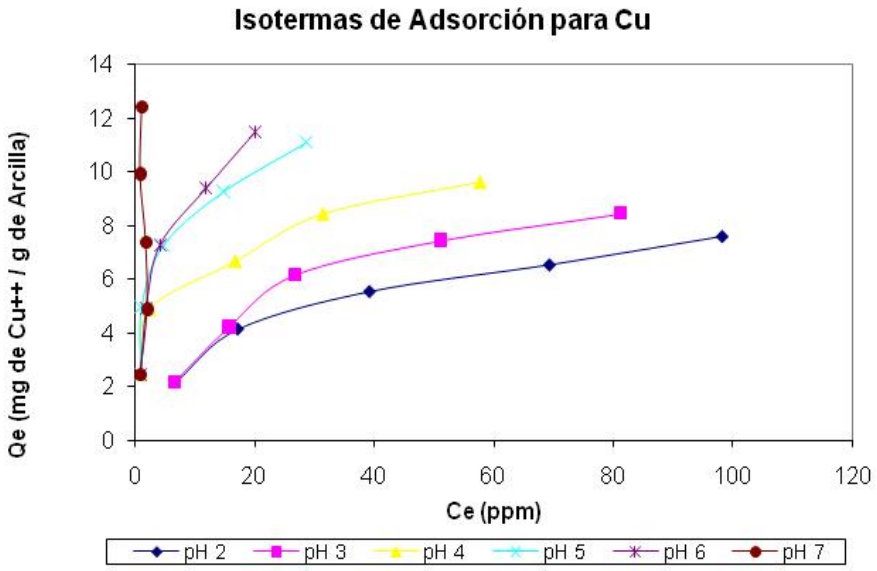
Isotermas de Adsorción

Las figuras 13 (a), (b) y (c) ilustra las isotermas de adsorción de los iones Zn^{+2}, Cu^{2+} y Ni^{2+} respectivamente, mostrando que la capacidad de intercambio catiónico de la BM-SDS aumenta con el pH (CIC dependiente del pH). A valores de pH bajos las cargas permanentes de la arcillas retienen los cationes intercambiables, a estas condiciones, la capacidad de intercambio catiónico es generalmente baja.

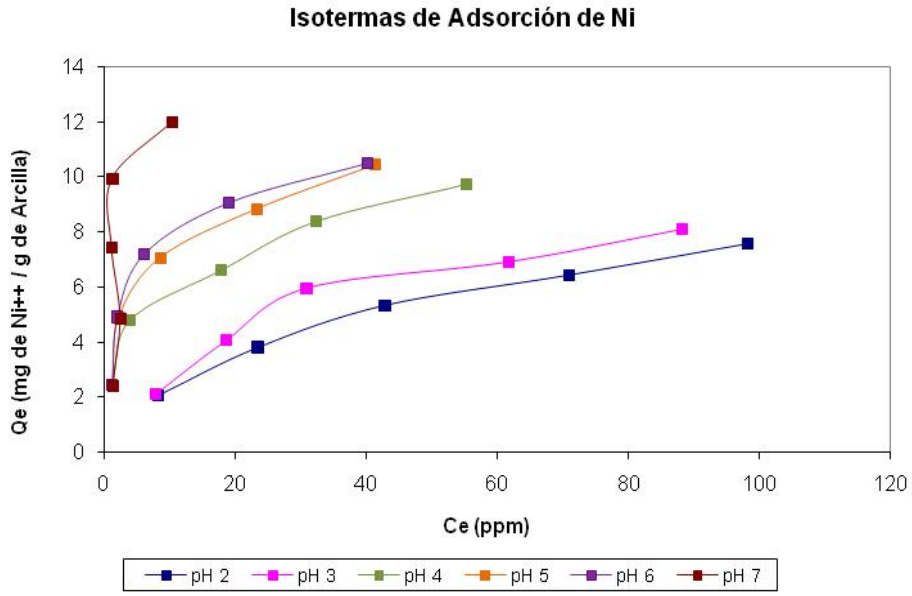
A medida que aumenta el pH, el hidrógeno retenido por filosilicatos arcillosos, desde bordes e imperfecciones del cristal, se ioniza y se torna intercambiable (cargas dependientes del pH).



(a)



(b)



(c)

Figura 13 Isotermas de adsorción de Zn^{+2} (a), Cu^{2+} (b) y Ni^{2+} (c) para arcilla modificada con SDS 50 mM

Según la clasificación de Giles para los equilibrios, que se basa en las inflexiones de las pendientes, las isotermas para el Zn^{+2}, Cu^{+2} y Ni^{+2} para el rango de pH entre 4-5-6 corresponden a la clase L y al subgrupo 1. La forma de la isoterma presenta una pendiente bastante acentuada que indica afinidad de la arcilla por los cationes metálicos clásico comportamiento del grupo L [32,33].

La figura 13 muestra que la capacidad de adsorción de la bentonita aumenta con el pH. Las isotermas a pH 2 y 3 presentan valores de adsorción bajos para los iones Zn^{+2}, Cu^{+2} y Ni^{+2}, debido a la competición de los iones metálicos con los iones H^{+} por los sitios de adsorción [17,20-22], además a valores de pH bajos, el

potencial de carga (ZPC) de la BM-SDS se encuentra cercano a cero, razón por la cual la atracción electrostática adsorbato-adsorbente es mínima.

A valores pH comprendidos entre 4 y 6 las isotermas correspondientes al Zn^{2+}, Cu^{2+} y Ni^{+2} presentan una pendiente inicial positiva, que tiende a cero a medida que la concentración de equilibrio (Ce) se incrementa. Los cationes intercambiables (Na^{+}, K^{+}, Ca^{+2} y Mg^{+2}) presentes en los sitios activos se intercambian por los cationes de Zn^{2+}, Cu^{2+} y Ni^{+2} de las soluciones acuosas. En las isotermas a pH 7 se puede observar un marcado aumento en la pendiente debido a la formación de especies de hidroxil. Dependiendo del pH y de la concentración de metal, los iones metálicos pueden formar complejos con el OH^{-}, a pH 7, las especies hidroxil pueden participar en la adsorción y precipitar los iones metálicos de Zn^{+2} y Cu^{+2} para los iones de Ni^{+2} el fenómeno de precipitación se presenta a pH 8 [17,20,21].

Modelos de adsorción

Ajuste al modelo de Langmuir

Claramente se observa que los valores de coeficientes de correlación son cercanos al valor lineal 1 (Tabla 7) lo que indica que las isotermas experimentales se ajustan al modelo al modelo hiperbólico o de Langmuir.

El efecto principal que se observa es el aumento de los índices de energía y la constante de adsorción de Langmuir con el aumento de pH [41], lo cual indica que con la disminución de la concentración de iones hidronio del agua la adsorción de las especies iónicas en solución aumenta considerablemente, evidenciando la

competencia leve de adsorción de los metales (Cu^{+2}, Ni^{+2} y Zn^{+2}) con las demás especies catiónicas presentes en solución.

Tabla 7 Constantes de modelo Langmuir

MODELO DE LANGMUIR									
ION	Cu			Ni			Zn		
pH	K_l	a	r^2	K_l	a	r^2	K_l	a	r^2
2	0,397	0,044	0,993	0,281	0,028	0,989	0,348	0,048	0,991
3	0,429	0,038	0,994	0,353	0,033	0,988	1,957	0,201	0,993
4	2,063	0,204	0,988	1,681	0,160	0,984	4,153	0,390	0,996
5	3,592	0,296	0,990	2,370	0,209	0,992	8,547	0,717	1,000
6	5,269	1,890	0,968	3,012	0,265	0,997	5,171	0,388	0,939
7	15,175	2,027	0,190	4,132	0,256	0,635	3,050	0,104	0,198

- α (L/mg M++) Constante de Langmuir que representa el índice de energía de absorción, K_ℓ (L/g de adsorbente) Constante de adsorción de Langmuir y R^2 coeficiente de correlación.

Ajuste al modelo de Freundlich

Los coeficiente de correlación indican que con el aumento de pH el ajuste al modelo de potencia disminuye, es decir, las isotermas tienden a alejarse del comportamiento de Freundlich, lo que indica únicamente que el modelo es útil a pH bajos. Se observa además que por el aumento de pH también aumenta la afinidad de adsorción y los constantes de absorción en el orden Cu>Ni>Zn.

También se evidencia que con un aumento del pH aumentan las constantes K_f y n, las cuales revelan si el proceso de adsorción es favorable o desfavorable. El

aumento de K_f (tabla 8) representa el incremento en la captación de los metales por parte de la arcilla, ya que k_f es un indicador de la capacidad de adsorción.

Tabla 8 Constantes de modelo Freundlich

MODELO DE FREUNDLICH									
ION	Cu			Ni			Zn		
pH	K_l	a	r^2	K_l	a	r^2	K_l	a	r^2
2	0,9977	2,210	0,9663	0,7194	1,9231	0,9940	0,866	2,3079	0,918
3	0,8584	1,827	0,9463	0,7638	1,8315	0,9470	2,6878	3,2010	0,964
4	2,8490	3,225	0,9159	2,5177	2,9070	0,9650	3,6091	3,3411	0,942
5	3,4151	2,682	0,8173	2,7669	2,6525	0,8840	4,5144	2,8752	0,851
6	3,0444	2,122	0,9169	3,0339	2,710	0,8620	4,4823	2,8596	0,539
7	6,2431	11,508	0,0023	4,9091	3,1153	0,4960	3,1514	1,3389	0,607

Del modelo también se desprende el coeficiente estequiométrico 1/n que esta relacionado con la energía de adsorción o potencial de adsorción, esto quiere decir que al aumentar k_f la cantidad final de adsorción es mayor ya que además afecta conjuntamente con el coeficiente n la pendiente (K_f/n), la pendiente es creciente en el tramo inicial de la curva obteniendo como resultado que mientras mayor sea la pendiente será mayor la cantidad de metal adsorbida por la fase sólida y en todos las isotermas se observa el aumento de las constantes.

El aumento de las constantes de este modelo es acorde con la prueba de la prueba de potencial Z, a mayor pH mayor potencial y por lo tanto mayor cantidad de metal adsorbido por la fase sólida y por ende removido de la solución acuosa.

CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Se puede observar de la figura 14, que la mayor parte de la adsorción se lleva a cabo durante los primeros 10 minutos de contacto. La construcción de las graficas de Ln (qe-qt) vs tiempo y t/qt vs Tiempo (figura 15) permite calcular las constantes cinéticas para los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden respectivamente, con el fin de determinar por medio del parámetro R^2 (tabla 9) cual modelo describe mejor la adsorción del metal.

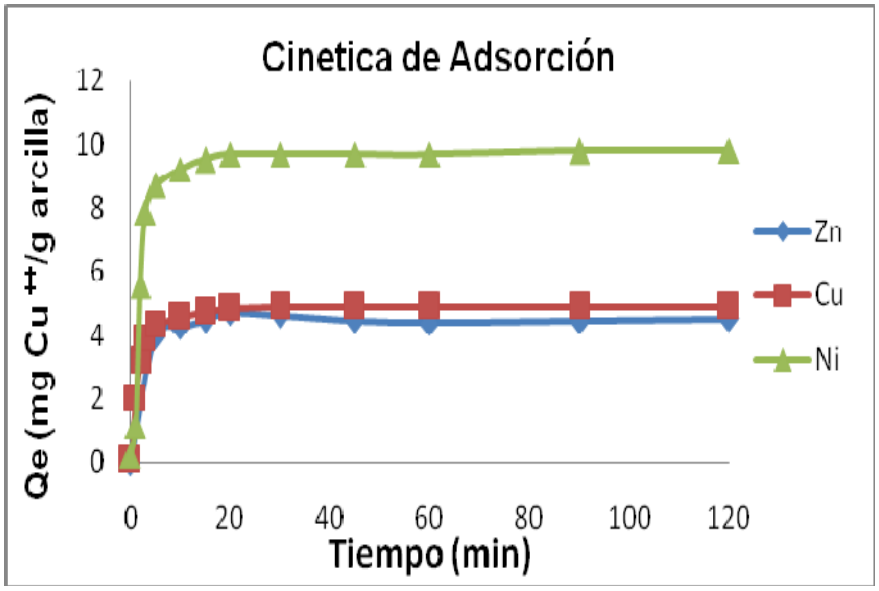
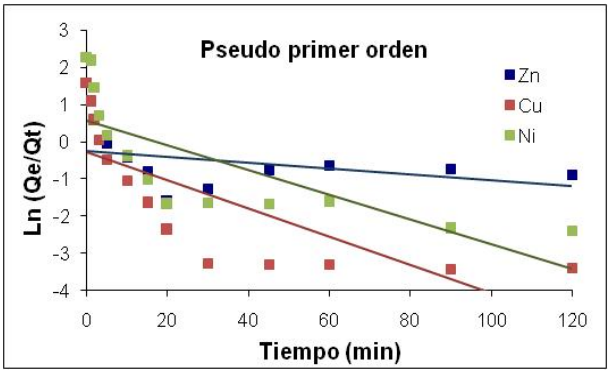
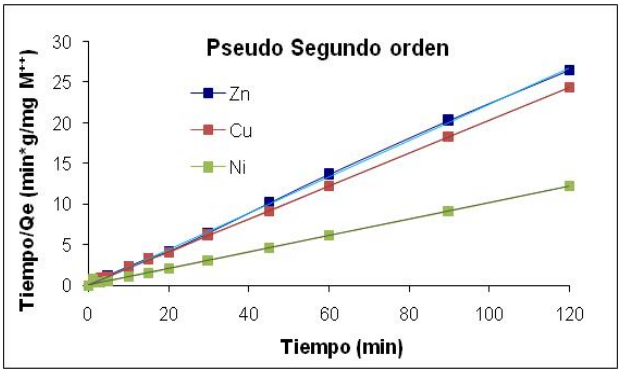


Figura 14 Curva Cinética de Adsorción





(a) (b)

Figura 15 Aplicación linealizada de los modelos de pseudo primer (a) y pseudo segundo orden (b) en la adsorción de Cu, Ni y Zn.

Tabla 9 Parámetros de los Modelos Cinéticos de Primer y Segundo Orden

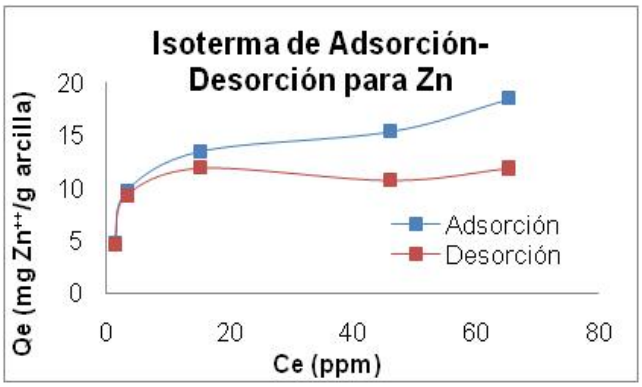
PRIMER ORDEN	**Cu**	**Ni**	**Zn**
R^2	0.581	0.597	0.13
K_1	-0.033	-0.037	-0.007
SEGUNDO ORDEN	**Cu**	**Ni**	**Zn**
R^2	0.999	0.997	0.999
K_2	0,30003	0,06494	3,82531
Velocidad inicial de captación	1,48529	0,64935	17,1538

Según los parámetros que se observan en la tabla 9, el modelo de segundo orden es el que mejor describe el proceso de adsorción de los metales sobre la arcilla modificada. Este modelo asume que la velocidad de ocupación de los sitios de adsorción es proporcional al cuadrado del número de sitios no ocupados [33], es decir, la cinética esta gobernada por la cantidad de sitios activos disponibles en la arcilla y de la cantidad de cationes en la solución. Bhattacharyya y Gupta [31]

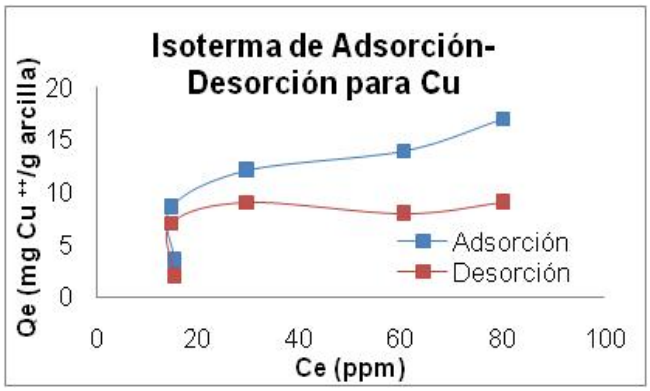
obtuvieron resultados similares para la adsorción de Pb, Ni y Cd en arcillas montmorillonitas naturales y modificadas mediante compuestos orgánicos, o activadas con tratamientos ácidos.

ESTUDIOS DE DESORCIÓN

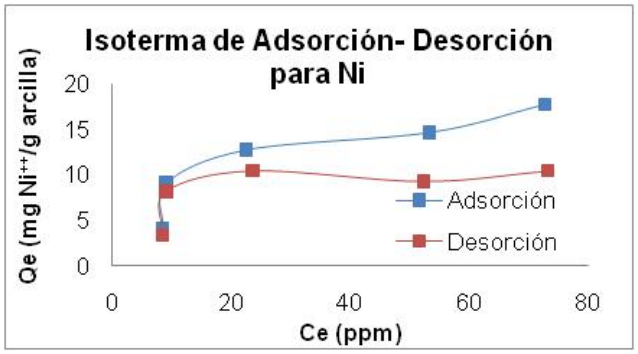
La histéresis de las isotermas de adsorción-desorción para el material arrojadas por el estudio puede clasificarse de acuerdo a su forma como tipo B [40], típica de poros tipo hendidura ("Slit-Shape Pores") o espacios capilares entre placas paralelas. En estudios de vapores no polares sobre montmorillonita [40], Barrer sugiere que la rama del ciclo de desorción esta asociada con la remoción del condensado capilar de los espacios entre las placas como partículas. Cuando la cantidad de condensado capilar ha disminuido suficiente el proceso de desorción se suspende ya que para cada concentración del adsorbato en la fase líquida se establece un estado de equilibrio análogo al equilibrio adsorción-desorción; la lógica rápida expulsión del adsorbato produce el hombro en la curva de desorción.



(a)



(b)



(c)

Figura 16 Isotermas de desorción de Zn^{+2} (a), Cu^{2+} (b) y Ni^{2+} (c)

En la figura 16 se puede observar una que no se presenta una desorción considerable a concentraciones bajas de metal, sin embargo, la desorción aumenta significativamente al trabajar a concentraciones mayores de metal presentándose un salto brusco en la zona inicial, el cual es característico para los adsorbentes micro porosos. Estos lazos de histéresis “abiertos” se han observado muy frecuentemente para zeolitas sintéticas que han sido mezcladas con arcillas [41].

CONCLUSIONES

La modificación de la arcilla montmorillonitica Sonoita con SDS aumenta superiores a 45 % su potencial de intercambio al incrementar la carga negativa superficial de la arcilla, ofreciendo una mayor adsorción de los cationes metálicos de $Zn^{+2,}$ Cu^{2+} y Ni^{2+}, con respecto a la arcilla natural.

El mecanismo que gobierna la adsorción de los iones Zn^{+2}, Cu^{2+} y Ni^{2+} sobre la SDS-bentonita es el intercambio catiónico, la carga eléctrica de la superficie de la arcilla provoca que los cationes disueltos en la solución acuosa, se concentren en la interfase arcilla-solución.

El modelo cinético de segundo orden es el que mejor describe el proceso de adsorción de los metales sobre la arcilla modificada presentando valores de r^2 mayores de 0.99.

Los resultados experimentales se ajustan muy bien a los modelos de Langmuir y Freundlich presentando correlaciones entre 0.8173 – 0.997, sin embargo, se presenta una mejor correlación con el modelo de Langmuir, por lo tanto, se asume que la retención ocurre en puntos localizados.

La adsorción de iones metálicos sobre la bentonita para las condiciones trabajadas, presentó mejor capacidad de adsorción para el Cu^{2+} debido a la afinidad con la arcilla por su alta energía de hidratación, ya que el ion Cu+2 al ser rodeado por moléculas de agua forma un acuaión el cual le facilita ocupar los sitios de adsorción sobre la arcilla.

BIBLIOGRAFÍA

[1] GUERRERO G, Andrés; ROMERO C, Manuel. Evaluación de la Carga Contaminante de las Vertientes Líquidos de la Empresa Fantaxias Ltda. Bucaramanga, 2006. Trabajo de Grado (Ingeniero Químico) Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

[2] S. C¸ ay, A. Uyanık, A. Özas k, Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste, Sep. Purif. Technol. 38 (2004) 273–280.

[3] N. Calace, Di A. Muro, E. Nardi, M.B. Petronio, M. Pietroletti, Adsorption isotherms for describing heave metal retention in paper mill sludges, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 5491–5497.

[4] Decreto 1594 de 1984, Usos del agua y residuos líquidos. (on line) www.minambiente.gov.co/juridica/Sector%20Ambiente/Decretos%.

[5] Canadian Water Quality Guidelines, Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, 2004, http://www.ec.gc.ca/CEQG-RCQE/English/Ceqg/ Water/default.cfm.

[6] Indian Standard, Drinking water—specification (first revision), IS 10500, 1991

[7] J.B. Brower, R.L. Rayan, M. Pazirandeh, Comparison of ion-exchange resins and biosorbents for the removal of heavy metals from plating factory wastewater, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 1914–2910.

[8] L.L. Tavlaride, J.H. Bae, C.K. Lee, Solvent extraction, membranes and ion exchange in hydrometallurgical dilute metals separation, Sep. Sci. Technol. 22 (1987) 581–617.

[9] G. Annadurai, R.S. Juang, D.J. Lee, Use of waste banana and orange peels to remove heavy metals from solution. Water Sci. Technol. 47 (2003) 185–190.

[10] A. Akil, M. Mouflih, S. Sebti, Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent. J. Hazard. Mater. A112 (2004) 183–190.

[11] H.D. Lee, H. Moon, Adsorption equilibrium of heavy metals on natural zeolites, Korean J. Chem. Eng. 18 (2001) 247–256.

[12] A. Netzer, D.E. Huges, Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon, Water Res. 18 (8) (1984) 927–933.

[13] A.K. Bhattacharya, S.N. Mandal, S.K. Das. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. Chemical Engineering Journal. 123 (2006) 43-51.

[14] Y. Sag, A. Kaya, T. Kutsal. The simultaneous biosorption of Cu(II)/ and Zn on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models. Hydrometallurgy 50 (1998) 297–314.

[15] H.L. Liu, B.Y. Chen, Y.W. Lan, Y.C. Cheng, Biosorption of Zn (II) and Cu (II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*, Chem. Eng. J. 97 (2004) 195–201.

[16] F. Ayaria, E. Srasra, M. Trabelsi-Ayadi. Characterization of bentonitic clays and their use as Adsorbent. Desalination. 185 (2005) 391–397.

[17] R.W. Puls, H.L. Bohn, Sorption of cadmium, nickel, and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions, Soil Sci. Soc. Am. J. 52 (1988) 1289–1292.

[18] F. Barbier, G. Duc, M. Petit-Ramel, Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface, Colloids Surf. A 166 (2000) 153–159.

[19] DELGADO BALLESTEROS, Elizabeth, QUITIAN RODRÍGUEZ, Nelsy Milena. Modificación de arcillas tipo Ball Clay, empleando soluciones de electrolitos para mejorar la captación de zinc en solución acuosa. Bucaramanga 2005, 19-20p. Trabajo de Grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Ingeniería Química.

[20] Abidin Kaya, Ali Hakan Ören. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonita. Journal of Hazardous Materials. B125 (2005) 183–189.

[21] A. Mellah And S. Chegrouche. The removal of zinc from aqueous solutions by natural Bentonita. Water Res. 31 (3) (1997) 621–629.

[22] ALVARADO CADENA, Jairo, CARDOZO OJEDA, Javier Mauricio. Análisis del comportamiento de una arcilla bentonítica tipo montmorillonita en la adsorción de los iones cobre, níquel y zinc de soluciones acuosas. Bucaramanga 2005, 19-20p. Trabajo de Grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Ingeniería Química.

[23] E. Gonzales-Pradas, M. Villafranca-Sanchez, F. Canton-Cruz, M. Socias-Viciana, M. Fernandez-Perez, Adsorption of cadmium and zinc from aqueous

solution on natural and activated bentonite, J. Chem. Tech. Biotechnol. 59 (1994) 289–295.

[24] S.S. Tahir, Naseem Rauf. Removal of Fe(II) from the wastewater of a galvanized pipe manufacturing industry by adsorption onto bentonite clay. Journal of Environmental Management. 73 (2004) 285–292.

[25] G. Bereket, A.Z. Arog˘uz, M.Z. O¨ zel, Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn (II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite, J. Colloid Interface Sci. 187 (1997) 338–343.

[26] Arboleda Valencia, Jorge. Teoría y Práctica de la Purificación de Agua Tomo I. Mc Graw-Hill. 3ra Edición. Santa Fe de Bogotá, 2000. pp. 25

[27] T. Vengris, R. Binkiene˙, A. Sveikauskaite. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. Applied Clay Science. 18 (2001).183–190

[28] J.I. Huh, D.I. Song, Y.W. Jeon, Sorption of phenol and alkylphenols from aqueous solution onto organically modified montmorillonite and applications of dual-model sorption model, Sep. Sci. Technol. 35 (2000) 243.

[29] Z. Li, R.S. Bowman, Counterion effect on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2401.

[30] Adnan Özcan, Cigdem Ömeroglu, Yunus Erdogan, A. Safa Özcan. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. Journal of Hazardous Materials. (2006) 1-7.

[31] A. Safa Özcan, Bilge Erdem, Adnan Özcan. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonita and DTMA–bentonita. Journal of Colloid and Interface Science 280 (2004) 44–54.

[32] REYES ECHEVERRÍA, José Andrés. Adsorción de Ni^{2+} presente en efluentes de la industria de electrorecubrimientos mediante arcillas naturales modificadas. Bucaramanga 2005. Trabajo de Maestría. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Ingeniería Metalúrgica.

[33] ARIAS, John Edwar. Modificación de una arcilla natural mediante el ácido 5-sulfosalicílico para aumentar la capacidad de captación de cobre, níquel y cinc de soluciones acuosas Bucaramanga 2005. Trabajo de Maestría. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Ingeniería Química.

[34] J. Echeverrí, J. Indurain, E. Churio, J. Garrido. Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. Colloids and Surfaces A: Physicochem. 218 (2003) 175_/187

[35] K.O. Adebowale, I.E. Unuabonah, B.I. Olu-Owolabi. Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin. 29 (2005) 145– 148

[36] Gutiérrez Pulido, Humberto y Vara Salazar, Román. Análisis y Diseño de Experimentos. Mc Graw-Hill. Mexico, pp 148-350, 2003

[37] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, E. Mentaste. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. Water Research 37 (2003) 1619–1627

[38] Xueyuan Gu, Les J. Evans. Modelling the Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) onto Fithian Illite. Journal of Colloid and Interface Science (2006) 1-16.

[39] Paria Santanu, Khilar Kartic C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. Advances in Colloid and Interface Science 110 (2004) 75– 95.

[40] Gregg, S. I., Sing, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity; Academic Press; London 1982 pp 172-177.

[41] Poggi Varaldo Hector M, Rinderknecht Seijas, Caffarel Mendez Sergio; Irreversibilidad en el comportamiento adsortivo-desortivo de contaminantes en suelos y sedimentos: evaluación cuantitativa por medio de un coeficiente de histéresis diferencial, interciencia. Abril, Año/vol. 27, numero 004, pp 180-185