

**DISEÑO Y EVALUACIÓN DE UN FILTRO DE BENTONITA MODIFICADA PARA
LA CAPTACIÓN DE IONES Ni²⁺ PRESENTES EN EFLUENTES INDUSTRIALES**

KELLY JOHANA PIMIENTO RODRIGUEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE INGENIERÍA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2008**

**DISEÑO Y EVALUACIÓN DE UN FILTRO DE BENTONITA MODIFICADA PARA
LA CAPTACIÓN DE IONES Ni²⁺ PRESENTES EN EFLUENTES INDUSTRIALES**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

KELLY JOHANA PIMIENTO RODRIGUEZ

DIRECTOR: Ph.D Gustavo Neira Arenas

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE INGENIERÍA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2008**

DEDICATORIA

A mis padres y mi hermano, que me apoyaron y confiaron en mí. Gracias a ellos esto fue posible.

A mi familia por su apoyo y compañía en todas las etapas de mi vida.

A Fernando, por su amor, comprensión y apoyo incondicional. Tú eres mi regalo del cielo y ocupas un lugar especial en mi vida.

A los amigos, los de siempre, que acompañaron cada uno de mis pasos.

A los compañeros de viaje con quienes compartí triunfos, decepciones, alegrías y tristezas a lo largo de este trayecto, pero principalmente con quienes hoy puedo celebrar orgullosa un logro más en mi vida. Gracias Leo y Jairo.

A DIOS en quien confío.

KELLY JOHANA

AGRADECIMIENTOS

Como autora del actual trabajo quiero expresar mis sinceros agradecimientos a:

Dios que hizo esto posible enviando a mi vida personas que me apoyaron y ayudaron todo el tiempo.

La UIS, por la oportunidad de desarrollarme profesionalmente y adquirir innumerables conocimientos.

A los profesores de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por sus invaluable aportes a mi formación profesional y personal.

Al profesor Gustavo Neira por permitirme hacer parte de su grupo de trabajo y por su gran colaboración.

A los técnicos y personal administrativo de la escuela por su gran y desinteresada colaboración que me proporcionaron en todo momento.

A las personas que estuvieron y a las que están en mi vida, por el aporte que cada una de ellas ha hecho a mi formación.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	4
2.1. ESTRUCTURA DE LOS FILOSILICATOS	4
2.2. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS ARCILLAS	6
2.2.1. Superficie específica	7
2.2.2. Capacidad de intercambio catiónico	7
2.2.3. Hidratación e hinchamiento	8
2.2.4. Plasticidad	8
2.2.5. Tixotropía	8
2.3. BENTONITAS	9
2.4. TRATAMIENTOS QUE MEJORAN LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS BENTONITAS	11
2.5. SURFACTANTES	12
2.5.1. Propiedades de los surfactantes	13
2.5.2. Modificación de arcillas con surfactantes aniónicos	14
2.6. PROCESOS DE ADSORCIÓN CON ARCILLAS	15
2.7. FILTRACIÓN	17
2.8. ADSORCIÓN	19
2.8.1. Isotermas de Adsorción	19
2.8.2. Tipos de isotermas de adsorción	20
2.8.3. Modelo de Langmuir	22
2.8.4. Modelo de freundlich	23
2.8.5. Curva de ruptura	24
2.9. PROPIEDADES MECÁNICAS DE UNA PROBETA AFS	25
2.9.1. Permeabilidad	25
2.9.2. Resistencia a la compresión	25

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
3.1. SELECCIÓN DE LOS COMPONENTES DE LA MEZCLA FILTRANTE	28
3.2. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y PERMEABILIDAD	31
3.3. FABRICACIÓN DE FILTROS	31
3.4. MODIFICACIÓN DE FILTROS	32
3.5. ENSAYOS DE ADSORCIÓN	32
3.6. ELABORACIÓN DE ENSAYOS PATRÓN Y BLANCOS	36
3.7. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL FILTRO Y TRAZADO DE LAS ISOTERMAS	37
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	39
4.1. SELECCIÓN DE LOS COMPONENTES DE LA MEZCLA FILTRANTE	39
4.2. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y PERMEABILIDAD	43
4.3. EVOLUCIÓN DEL PH DURANTE LA ADSORCIÓN	46
4.4. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE ADSORCIÓN (CURVA DE RUPTURA)	50
4.5. ADSORCIÓN DE NÍQUEL SOBRE LA ARCILLA	52
4.6. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE NÍQUEL EN LA ADSORCIÓN	60
4.7. TRAZADO DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	62
4.8. ENSAYOS DE ADSORCIÓN CON EFLUENTES REALES	68
5. CONCLUSIONES	71
6. RECOMENDACIONES	72
7. BIBLIOGRAFÍA	73
ANEXO 1. Diagrama de operación actualizado de la sección Galvánica de la empresa FANTAXÍAS LTDA.	77

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1. Estructura básica de los filosilicatos	5
FIGURA 2. Ubicación de la molécula de surfactante en la interfase	13
FIGURA 3. Estructura de la molécula de dodecilsulfato de sodio	13
FIGURA 4. Esquema del proceso de modificación de arcilla con Surfactante aniónico SDS	15
FIGURA 5. Diagrama de Pourbaix sistema Ni-H ₂ O	17
FIGURA 6. Tipos de isothermas de adsorción	20
FIGURA 7. Clasificación de isothermas de adsorción según Giles	21
FIGURA 8. Compactador AFS	29
FIGURA 9. Permeámetro eléctrico	31
FIGURA 10. Maquina universal de ensayos AFS. Equipo de peso Muerto	31
FIGURA 11. Estuche para el filtro	33
FIGURA 12. Bomba peristáltica	33
FIGURA 13. Montaje para realizar ensayos de adsorción	34
FIGURA 14. Espectrofotómetro de adsorción atómica	35
FIGURA 15. Esquema de la probeta elaborada a partir de dos mezclas	42
FIGURA 16. Esquema del filtro elaborado	44
FIGURA 17. Fotografías del filtro elaborado	44
FIGURA 18. Curva de evolución del pH con el tiempo de filtración	46
FIGURA 19. Solubilidad del Ni(OH) ₂ en función del pH	48
FIGURA 20. Curva de ruptura para filtro fabricado con arcilla natural	51
FIGURA 21. Gráfico comparativo del %Adsorción máximo	59
FIGURA 22. Gráfico C ₀ vs %Adsorción filtro fabricado con arcilla natural	60
FIGURA 23. Gráfico C ₀ vs %Adsorción filtro fabricado arcilla modificada	61

FIGURA 24. Isotherma de adsorción filtro fabricado con arcilla natural	63
FIGURA 25. Isotherma de adsorción filtro fabricado con arcilla modificada	64
FIGURA 26. Representación mediante el modelo de Freundlich para las isothermas de adsorción de los filtros fabricados con arcilla natural	66
FIGURA 27. Representación mediante el modelo de Langmuir para las isothermas de adsorción de los filtros fabricados con arcilla natural	66
FIGURA 28. Representación mediante el modelo de Freundlich para las isothermas de adsorción de los filtros fabricados con arcilla modificada	68
FIGURA 29. Representación mediante el modelo de Langmuir para las isothermas de adsorción de los filtros fabricados con arcilla modificada	68

LISTA DE TABLAS

	Pág.
TABLA 1. Proporciones de los diferentes elementos a utilizar para mezclar con la arcilla	28
TABLA 2. Composición química de la arcilla bentonítica	30
TABLA 3. Descripción de las mezclas ensayadas para la elaboración del filtro	39
TABLA 4. Descripción de las mezclas ensayadas para la elaboración del filtro	40
TABLA 5. Descripción de las mezclas ensayadas para la elaboración del filtro	41
TABLA 6. Descripción de las mezclas ensayadas para la elaboración del filtro	41
TABLA 7. Descripción de las mezclas ensayadas para la elaboración del filtro a partir de probetas compuestas por dos tipos de mezclas	43
TABLA 8. Propiedades mecánicas del filtro elaborado	45
TABLA 9. Resultados de ensayos con filtros sin arcilla	49
TABLA 10. Datos curva ruptura filtro fabricado con arcilla natural	51
TABLA 11. Resultados ensayos de adsorción con filtros fabricados con arcilla natural. pH 8 de la solución inicial	53
TABLA 12. Resultados ensayos de adsorción con filtros fabricados con arcilla natural. pH 4 de la solución inicial	54
TABLA 13. Resultados ensayos de adsorción con filtros fabricados con arcilla natural. pH 2 de la solución inicial	55
TABLA 14. Resultados ensayos de adsorción con filtros fabricados con arcilla modificada. pH 8 de la solución inicial	56

TABLA 15.	Resultados ensayos de adsorción con filtros fabricados con arcilla modificada. pH 4 de la solución inicial	57
TABLA 16.	Resultados ensayos de adsorción con filtros fabricados con arcilla modificada. pH 2 de la solución inicial	58
TABLA 17.	Parámetros de Langmuir. Filtros con arcilla natural	66
TABLA 18.	Parámetros de Freundlich. Filtros con arcilla natural	66
TABLA 19.	Parámetros de Langmuir. Filtros con arcilla modificada	67
TABLA 20.	Parámetros de Freundlich. Filtros con arcilla modificada	67
TABLA 21.	Caracterización inicial de efluentes reales trabajados	68
TABLA 22.	Resultados adsorción utilizando efluentes reales	68

TÍTULO: DISEÑO Y EVALUACIÓN DE UN FILTRO DE BENTONITA MODIFICADA PARA LA CAPTACIÓN DE IONES Ni PRESENTES EN EFLUENTES INDUSTRIALES *

AUTOR: Kelly Johana Pimiento Rodriguez **

PALABRAS CLAVE: filtración, adsorción, níquel, metales pesados, arcilla modificada, dodecil sulfato de sodio, isoterma

RESUMEN: En este trabajo se diseñó un filtro con arcilla bentonítica, silicato de sodio como aglomerante y grava como material de soporte, y se estudió su capacidad para adsorber níquel disuelto por medio de un sistema de flujo continuo.

Se ensayaron diferentes mezclas de filtración hasta obtener la más adecuada para fabricar un filtro, con los mejores niveles de resistencia mecánica y permeabilidad, apropiado para recircular las soluciones de níquel. Una vez diseñado se evaluó la capacidad del filtro para remover níquel de soluciones sintéticas y algunos vertimientos de la empresa de electrorrecubrimientos Fantaxías Ltda. Los ensayos de adsorción se realizaron con soluciones sintéticas de níquel en un rango de concentraciones de 20 a 200 ppm y con pH de 2, 4 y 8.

Con el fin de aumentar la capacidad de adsorción, la arcilla fue modificada utilizando un surfactante aniónico en solución, el dodecil-sulfato de sodio (SDS). Se estudió el ajuste de los datos de adsorción a los modelos de Freundlich y de Langmuir, tanto en arcilla natural como modificada.

El porcentaje máximo de remoción de níquel alcanzado fue de aproximadamente 70% empleando arcilla modificada en el filtro. Esto se logró por el efecto combinado de adsorción sobre la arcilla y precipitación de níquel. La precipitación de níquel fue de máximo 12% en el rango de concentraciones estudiado.

* Trabajo de Investigación

** Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de materiales - Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.
Director: Ph.D. Gustavo Neira Arenas

TITLE: DESIGN AND EVALUATION OF A MODIFIED BENTONITE FILTER FOR THE REMOVAL OF Ni⁺⁺ IONS FROM INDUSTRIAL EFFLUENTS *

AUTOR: Kelly Johana Pimiento Rodriguez **

KEYWORDS: filtration, sorption, nickel, heavy metals, modified clay, sodium dodecyl sulfate, isotherms

ABSTRACT: In this work, a filter containing bentonite clay, gravel as a support and sodium silicate as agglomerant was designed, and its capacity to adsorb dissolved nickel through a continuous flow system was studied.

A number of filtering mixtures were tested, until the most adequate for the making of the filter was obtained, having the best levels of mechanical resistance and permeability appropriate to recirculate nickel solutions. Once designed, the capacity of the filter to remove nickel cations from synthetic solutions and from some effluents of a electroplating company, Fantaxías Ltda, was evaluated. The adsorption test were with nickel solutions of 20 to 200 ppm of concentration and pH 2, 4 y 6.

In order to increase its sorption capacity, the clay was modified using a dissolution of anionic surfactant, sodium dodecyl-sulfate (SDS). It was studied the adjustment of the adsorption data to Langmuir and Freundlich models, both in natural and in modified clay.

The maximum removal percentage reached for nickel was approximately 70%, when a filter with modified clay was used. This was achieved by a combined effect of clay adsorption and nickel precipitation. The nickel precipitation was 12% maximum, in the case of nickel concentrations that was studied.

* Research work

** Metallurgical Enginyery. Physical-chemical engineering faculty. Director: Ph.D. Gustavo Neira Arenas

INTRODUCCIÓN

El desarrollo industrial de los países requiere de constante investigación dirigida hacia la implementación de tecnología actualizada y adecuada a las necesidades que se plantean en cada momento, tanto de carácter económico, como social y ambiental.

El creciente aumento de la contaminación de las aguas generado por las industrias, ha hecho que el control de los residuos sea más exigente día a día y que se estén introduciendo normas cada vez más restrictivas sobre el contenido permitido de compuestos tóxicos o peligrosos en los vertidos industriales. De esta forma, ante el dilema que plantea la protección de la salud pública frente al progreso, en muchas industrias es imprescindible la incorporación de tecnologías para la depuración de las aguas residuales.

Entre los materiales naturales de mayor interés tecnológico para la eliminación de iones metálicos disueltos, se encuentran las arcillas, y en particular las arcillas esmectíticas tipo bentonita. Estas arcillas poseen excepcionales propiedades de expansión e intercambio catiónico que las hacen útiles en la captación de los iones contaminantes. Aunque su capacidad de adsorción es usualmente menor que la de los absorbentes sintéticos, las arcillas pueden ser una opción de bajo costo para el tratamiento de efluentes con metales pesados.

En nuestro país se han identificado yacimientos de arcillas, las cuales, a pesar de las propiedades mencionadas, en su mayoría son utilizadas y comercializadas como materiales de construcción, de bajo valor agregado.

Combinando las dos situaciones planteadas, esto es la necesidad de eliminar los iones contaminantes de los efluentes industriales y la búsqueda de métodos efectivos de aprovechamiento de las propiedades de las arcillas colombianas, en el presente proyecto se diseñó y desarrolló un filtro a base de bentonita modificada, el cual fue aplicado a la eliminación de iones Ni^{++} que se encuentran en los efluentes de varias industrias y especialmente en las de electrorecubrimientos.

En el aspecto metodológico, en este trabajo se estudiaron diferentes mezclas de arcilla bentonítica aglomerada, a partir de las cuales se ensayó la fabricación del filtro, y se escogió la que demostró las mejores características mecánicas y fisicoquímicas. A partir de ésta mezcla se fabricaron las probetas de prueba y se realizaron los ensayos de adsorción de níquel, con el objeto de evaluar la capacidad de adsorción del filtro y establecer las mejores condiciones de operación en cuanto a concentración de metal y pH de la solución inicial.

Los resultados de las pruebas de adsorción se expresaron en términos de la concentración del metal, y se estudió su ajuste a isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich.

El trabajo aquí presentado fue posible gracias al auspicio de Colciencias, la Universidad Industrial de Santander y la empresa de electrorecubrimientos Fantaxías Ltda. de la ciudad de Bucaramanga, a través del proyecto de investigación titulado *“Desarrollo y aplicación de organoarcillas bentoníticas colombianas para la obtención de nuevos materiales poliméricos y filtros cerámicos”* (Código Colciencias No. 1102-332-18536), y también con el apoyo de la Dirección de Investigación y Extensión (DIEF) de la Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas de la UIS, con el proyecto titulado *“Producción de arcillas modificadas (Tipo montmorillonita) a partir de bentonitas colombianas”* (Código 5422).

OBJETIVO GENERAL

Diseñar un filtro con base en bentonita modificada y evaluar sus características adsorbentes de iones Ni^{++} presentes en efluentes industriales.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer el procedimiento adecuado para la fabricación de un filtro, con base en arcilla bentonítica natural y modificada, apto para la adsorción de iones Ni^{++} presentes en efluentes industriales.
- Evaluar el grado de porosidad y la resistencia mecánica del filtro elaborado.
- Determinar la capacidad de adsorción de Ni^{++} por el filtro y trazar las correspondientes isothermas de adsorción

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

El término arcilla, desde un punto mineralógico, engloba a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano muy fino. Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos.

2.1. ESTRUCTURA DE LOS FILOSILICATOS

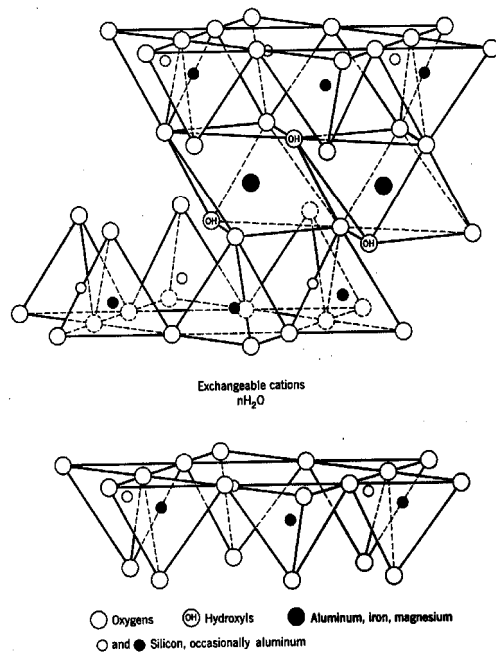
Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender sus propiedades.

Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO})_4^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} .

Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas, en ellas algunos Al^{3+} o Mg^{2+} , pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos $(\text{OH})^-$ de la capa octaédrica, de forma que, en este plano,

quede un $(OH)^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los $(OH)^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros. Figura 1.

Figura 1. Estructura básica de los filosilicatos [1]



Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan bilaminares, o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina.

En algunos filosilicatos (esmecticas, vermiculitas, micas) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes

(como por ejemplo en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca). [1]. Estos cationes son llamados cationes de compensación y son libres de moverse a través de la red y de ser intercambiados por otros cationes en solución. [2]

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas. [1]

2.2. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS ARCILLAS

Las aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades derivan principalmente de:

- Su tamaño de partícula (generalmente inferior a 2 μm)
- Su morfología laminar (filosilicatos)
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminares.

Como consecuencia de estos factores, presentan, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en

algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, con la entrada en el espacio interlamilar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de muchas aplicaciones industriales. [1]

Las principales propiedades físico-químicas de las arcillas son:

2.2.1. Superficie específica. La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g .

Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad. [1]

2.2.2. Capacidad de Intercambio catiónico. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

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

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina. [1]

La afinidad del material con los iones de intercambio está relacionada con la carga y el tamaño de los iones en solución. El poder de intercambio de un catión será mayor, cuanto mayor sea su valencia y menor su hidratación. La fuerza con que un ión es atraído es proporcional a su carga iónica y por consiguiente, iones de mayor valencia son más fuertemente atraídos por la arcilla. [2]

2.2.3. Hidratación e hinchamiento. La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras.

2.2.4. Plasticidad. Esta propiedad se debe a que el agua forma una capa sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento.

2.2.5. Tixotropía. La tixotropía se define como el fenómeno consistente en la pérdida de resistencia de un coloide, al amarlo, y su posterior recuperación con

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

2.3. BENTONITAS

Esmectita es el nombre genérico que recibe un grupo de filosilicatos cuyas composiciones corresponden a la de silicatos alumínicos y/o magnésicos de Na, Ca, Mg, Fe y Li, hidratados. Las rocas en las que las esmectitas son los minerales dominantes se denominan bentonitas.

Esencialmente, existen cinco tipos de bentonitas corrientemente utilizadas en la industria: dos de bentonitas naturales, la sódica y la cálcica, y tres de bentonitas tratadas o activadas, la activada con alcalinos, la tratada con ácidos y la bentonita organofílica. El tratamiento de las bentonitas naturales mejora ciertas propiedades y produce materiales con una mayor diversidad de aplicaciones.

La bentonita cálcica tratada con alcalinos (polvo de Na_2CO_3 al 4 o 5%, con adición de agua hasta alcanzar la plasticidad y calentada a 100°C) mejora su capacidad de hinchamiento; la bentonita tratada con ácidos inorgánicos, que promueven la disolución de los carbonatos asociados y la del Fe, Al y Mg, aumenta de superficie específica y de porosidad; la bentonita organofílica, resultante del revestimiento de las partículas de esmectita sódica por moléculas orgánicas polares con cadenas largas, se hace hidrofóbica y apta para la intercalación de moléculas orgánicas (disolventes u otros agentes) y forma una estructura gelatinosa, espesadora y tixotrópica.

Los minerales del grupo de las esmectitas presentan estructuras de filosilicatos del tipo 2:1, es decir, en sus estructuras laminares cada lámina consiste en dos capas

tetraédricas cuyos oxígenos apicales apuntan en sentido contrario y una capa octaédrica central, intercalada entre las tetraédricas, con las que comparte los oxígenos apicales y que completa sus poliedros de coordinación con los grupos OH situados en el centro de los cercos senarios que forman dichos oxígenos. En estas capas se producen considerables sustituciones, de Si por Al en las capas tetraédricas y de Al por Mg o Fe en las octaédricas, que originan una descompensación de cargas y que producen una carga negativa neta por unidad laminar.

La compensación de tal déficit de carga se realiza mediante cationes tales como Na, Ca, Mg y minoritariamente K, que se intercalan en las posiciones interlaminares, en forma hidratada, y que pueden intercambiarse fácilmente, por lo que se denominan cationes de intercambio. La carga superficial de las esmectitas es la responsable de su elevada capacidad de intercambio catiónico, que oscila entre 60 y 100 miliequivalentes por 100 g de arcilla seca, siendo este valor mayor para las esmectitas sódicas que para las cálcicas. Además, estos cationes y moléculas de agua intercambiables pueden ser reemplazados por moléculas orgánicas polares, tales como las del etilén-glicol, aminas cuaternarias y polialcoholes, propiedad importante para la obtención de algunos productos orgánico-arcillosos de gran utilidad. La capacidad de hidratación variable que presentan las esmectitas hace que el volumen que ocupan varíe en función de la presión de vapor de agua ambiental y, por ello, se las denomina genéricamente “arcillas hinchables”, propiedad que es más acusada en las sódicas que en las cálcicas.

Generalmente las esmectitas presentan formas de escamas u hojuelas muy finas, con tamaño de partícula muy pequeño, lo que les confiere un área superficial muy grande cuando están bien dispersadas, mucho mayor que el de las caolinitas.

Su carga, su capacidad de intercambio catiónico y su gran área superficial hacen que las esmectitas presenten un alto grado de adsorción para muchas sustancias (aguas, aceites, otros productos químicos, etc.); por otra parte, la carga, el tamaño fino de partícula y su capacidad de hinchamiento hacen que cuando se mezclan con agua, particularmente las variedades sódicas, se obtengan suspensiones con una viscosidad elevada con bajas concentraciones de partículas sólidas (10%). Estas propiedades básicas de las esmectitas, las hacen útiles en diversas aplicaciones industriales. [3]

2.4. TRATAMIENTOS QUE MEJORAN LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS BENTONITAS

En ocasiones se procede a someter a las bentonitas a procesos físicos y/o químicos que tienen por objeto potenciar algunas de sus propiedades para determinadas aplicaciones industriales. Desde el punto de vista industrial tienen gran importancia los procesos destinados bien a modificar las propiedades de superficie del mineral mediante tratamientos de distinta naturaleza (tratamiento ácido, térmico, o de pilarización) o bien a modificar el espacio interlaminar.

El tratamiento ácido produce la destrucción del mineral por disolución de la capa octaédrica, generando sílice amorfa procedente de la capa tetraédrica lo cual conlleva un considerable incremento de la superficie específica. Así mismo, aumentan la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica.

Igualmente, se puede efectuar una activación sódica, sobre bentonitas cálcicas, tratándolas con carbonato cálcico, para obtener bentonitas sódicas.

Si los cationes de cambio inorgánicos de una esmectita son sustituidos por cationes orgánicos de cadena larga tipo compuestos tetraamonio o alquilamina, a esta arcilla se la denomina arcilla organofílica. Las arcillas naturales son organofóbicas; sin embargo, cuando son modificadas orgánicamente presentan afinidad por las moléculas orgánicas; por ello tienen importantes aplicaciones como adsorbentes de residuos orgánicos. Además son hidrofóbicas, adecuadas para su empleo en la fabricación de pinturas, como gelificantes de líquidos orgánicos, en lubricantes, etc. [1]

2.5. SURFACTANTES

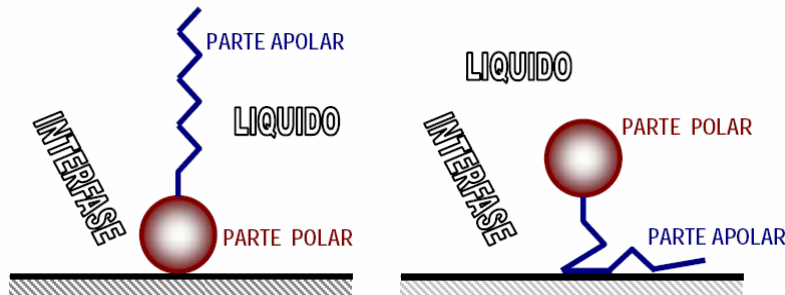
Los surfactantes son sustancias cuyas moléculas poseen a la vez un grupo polar y un grupo apolar [24].

Son sustancias anfífilas que pueden representarse esquemáticamente por la fórmula L-H. La parte lipofílica (hidrófoba) de la molécula (L) es en general un radical hidrocarbonado. Por otra parte, H representa la parte hidrofílica o polar de la molécula, que es en general un grupo oxigenado.

Según el tipo de disociación del grupo hidrofílico en fase acuosa, se denominan surfactantes aniónicos, catiónicos, noiónico o anfotérico, es decir a la vez aniónico y catiónico.

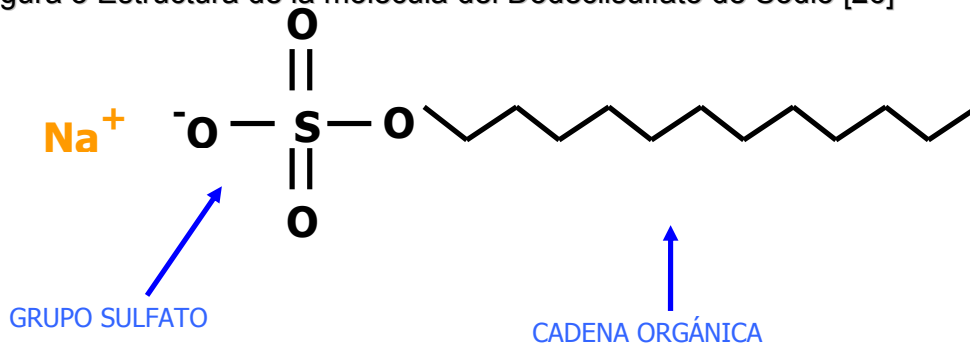
A pesar de la gran variedad de sustancias que corresponden a la fórmula L-H, estas poseen numerosas propiedades en común; el comportamiento global de cada surfactante depende de la importancia relativa de estas dos tendencias H y L. [25]. Como se observa en la figura 2, la molécula de surfactante se puede ubicar de dos formas sobre la superficie:

Figura 2. Ubicación de la molécula de surfactante en la interfase [24]



En este trabajo se realiza la modificación de la arcilla utilizando como reactivo modificador, el surfactante aniónico Dodecilsulfato de Sodio, que presenta entre otras ventajas el no ser contaminante y de fácil acceso en el comercio. Su estructura se puede observar en la figura 3, la molécula tiene una cola con doce átomos de carbono unida a un grupo sulfato, proporcionándole propiedades de naturaleza tanto hidrofílica (cabeza polar) como hidrofóbica (cola apolar).

Figura 3 Estructura de la molécula del Dodecilsulfato de Sodio [26]



2.5.1. Propiedades de los surfactantes:

- **Carácter anfífilo:** las moléculas de surfactante poseen una afinidad por las sustancias polares y por las sustancias apolares. La gran mayoría de los anfífilos son surfactantes porque se ubican preferiblemente en una superficie o interfase, la ubicación en la superficie o en la interfase es la única forma que tiene un surfactante para satisfacer su doble afinidad.

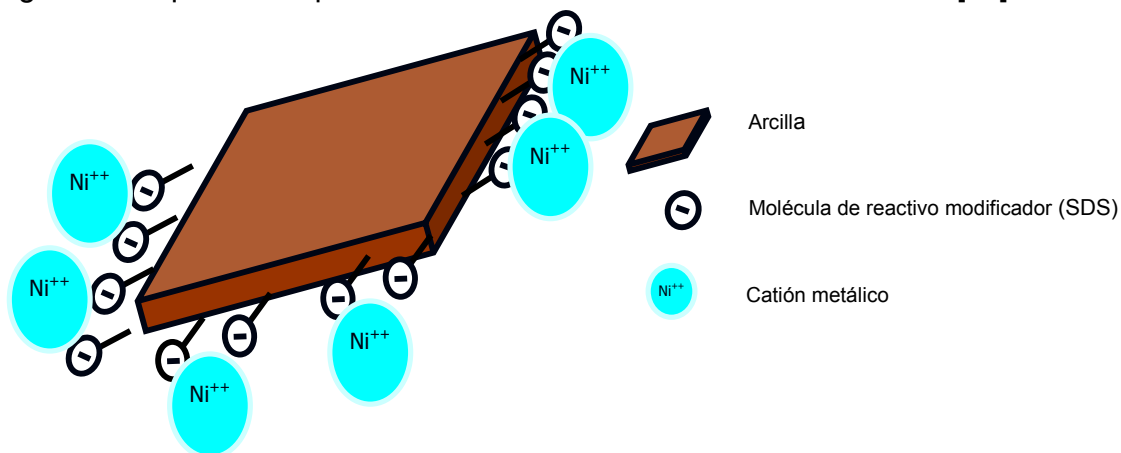
- Adsorción: cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase se dice que se adsorbe. La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer su doble afinidad.
- Asociación (CMC): una propiedad fundamental de los surfactantes en solución acuosa es su capacidad de auto-asociación. La formación de una monocapa más o menos densa de surfactante en una interfase es la primera manifestación de la tendencia a asociarse. Cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación del área interfacial, y como consecuencia el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada concentración micelar crítica (CMC), el surfactante produce estructuras poliméricas de asociación llamadas micelas. Las micelas a menudo son esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte apolar se sustrae del ambiente acuoso.

La concentración micelar crítica o CMC es la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen la formación de micelas (efecto hidrófobo), dominan a las fuerzas que se oponen a esta (repulsión entre partes polares). [24]

2.5.2. Modificación de arcillas con surfactantes aniónicos. La hidratación de la capa en la superficie de la arcilla disminuye su poder adsorbente en sistemas acuosos. Sin embargo, éstas pueden ser tratadas con un surfactante iónico apropiado que aumenta la carga sobre la superficie de la arcilla aumentando su capacidad de intercambio catiónico y la superficie hidrofílica se convierte en hidrofóbica.

En la figura 4 se observa un esquema del comportamiento del surfactante aniónico, en nuestro caso Dodecilsulfato de Sodio (SDS) ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$), sobre la estructura de la arcilla. [26]:

Figura 4. Esquema del proceso de modificación de la arcilla con SDS [26]



2.6. PROCESOS DE ADSORCIÓN CON ARCILLAS

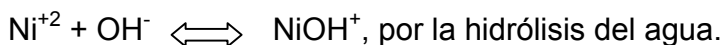
Las propiedades físico-químicas de las arcillas, hacen que éstas se presenten como una buena alternativa para el tratamiento de efluentes industriales, al aprovechar su capacidad de intercambio catiónico en la remoción de metales pesados disueltos en solución.

Para la optimización del proceso de adsorción de metales pesados es necesario determinar las condiciones límites del sistema. Los parámetros más importantes a considerar son:

- **Tamaño y carga del ión en solución:** El poder de intercambio de un catión será mayor cuanto mayor sea su valencia y menor su hidratación. Para cationes de igual valencia. La selectividad aumenta con el radio iónico.
- **Concentración del metal en solución:** La eficiencia del proceso disminuye con el aumento de la concentración del ión en solución.

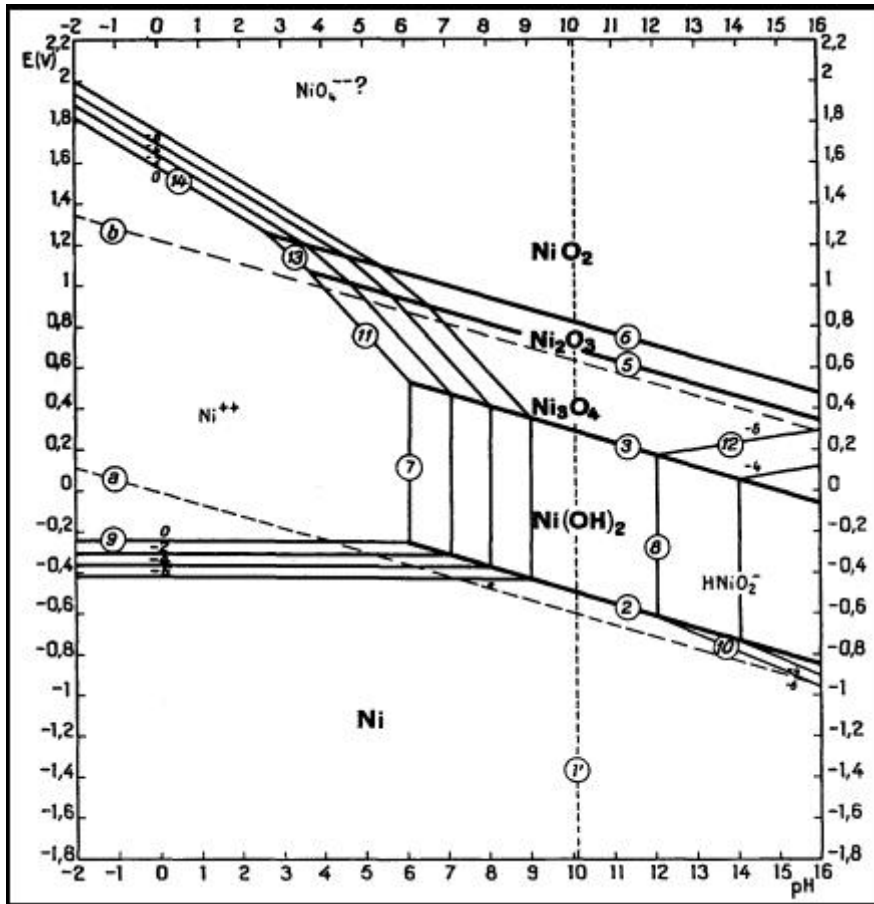
- Presencia de ligandos: La presencia de compuestos capaces de acomplejar el metal, disminuye la CIC de la arcilla.
- pH: no se recomienda trabajar en valores de pH de la solución, muy ácidos porque esto acarrea una pérdida gradual de la CIC en la arcilla, y el máximo valor de pH se debe establecer teniendo en cuenta el límite de solubilidad del metal disuelto.[2]. Este límite de solubilidad está dado, en condiciones de equilibrio, por el producto de solubilidad (k_{ps}), el cual permite determinar la concentración de metal en solución a un determinado pH.
- Química del níquel en solución: el número de oxidación más importante para el níquel es +2, por lo tanto en soluciones acuosas permanece como Ni^{++} y sus especies relacionadas.

En la utilización de arcillas para remover níquel, se considera la formación de iones hidratados de níquel, según la siguiente reacción: [20]



En la figura 5 se presenta el diagrama de Pourbaix del níquel, en el que se observa que en condiciones de equilibrio el Ni^{+2} permanece en solución a pH ácido y precipitaría en forma de hidróxido a partir de valores de pH superiores a 7; sin embargo, la zona de estabilidad del catión metálico varía con la concentración de la solución, de tal forma que entre menor sea la concentración, el rango de pH en el que el níquel permanece como Ni^{+2} es mayor y esto es muy importante teniendo en cuenta que para que el metal pueda ser adsorbido por la arcilla, éste debe estar en solución y no se debe presentar la precipitación del mismo.

Figura. 5 Diagrama de Pourbaix para el sistema Ni-H₂O [26]



2.7. FILTRACIÓN

La filtración es la separación de partículas de un fluido haciendo pasar la mezcla o solución a través de un medio filtrante o filtro, quedando retenidas las partículas a separar.

La filtración en la industria va desde un simple "colado" hasta separaciones muy complejas. El fluido puede ser un líquido o un gas, las partículas pueden ser gruesas, finas, imperceptibles o estar en solución, pueden ser rígidas o plásticas,

redondas o alargadas, estar separadas o formar agregados. La suspensión puede contener una gran concentración de partículas o ser éstas casi despreciables. La suspensión o solución puede estar muy caliente o muy fría, y la operación puede realizarse bajo vacío o empleando presiones muy altas. [23]

En la actualidad el uso de filtros se ha globalizado desde separaciones complejas a nivel industrial hasta necesidades domésticas en cuanto al consumo del agua. El uso de los filtros industriales se ha direccionado prácticamente al tratamiento de aguas industriales y residuales; generalmente son lechos o columnas compuestos de materiales porosos de origen natural o sintético que adsorben los residuos por medio de la recirculación de las soluciones que necesitan ser tratadas, ubicados en circuitos de planta.

El auge de los nuevos materiales y la necesidad del manejo de tecnologías limpias han permitido el uso y la adecuación de materiales inorgánicos como filtros aplicados al tratamiento de aguas provenientes de efluentes industriales. Entre los materiales naturales los carbones activados son utilizados en variadas aplicaciones, entre las que se destacan los procesos de purificación y tratamiento de aguas residuales, para retener en su superficie tanto compuestos orgánicos como inorgánicos. El uso de dichos filtros también se da en el ámbito mecánico para limpieza de combustibles, como en la empresa norteamericana Velcon [21] que desarrolla filtros de arcilla para la adsorción de surfactantes de los combustibles de los aviones.

La habilidad o eficiencia de un sistema de filtración para retener partículas se debe principalmente a fenómenos físicos. Algunos son fenómenos mecánicos tales como el efecto tamiz o de retención y otros superficiales, como son el efecto por intercepción, el efecto inercial y el efecto de difusión y capilaridad. No obstante algunos sistemas basan su eficiencia sobre fenómenos electrostáticos. Para explicar estos mecanismos es posible suponer que las partículas son esféricas y

que resultan atraídas por fuerzas de Van Der Waals al tocar los medios filtrantes quedando retenidas en ellos. [23]

2.8. ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente.

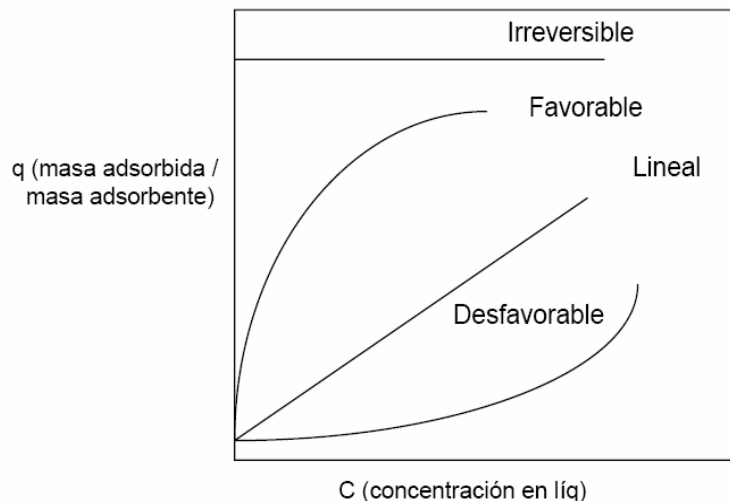
Las operaciones de adsorción explotan la capacidad especial de ciertos sólidos para hacer que sustancias específicas de una solución se concentren en la superficie de la misma. De esta forma, pueden separarse unos de otros los componentes de soluciones gaseosas o líquidas.

La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros en puntos específicos. Puesto que los poros son generalmente muy pequeños, el área de la superficie interna es varios órdenes de magnitud superior al área externa y puede alcanzar valores tan elevados como $2000 \text{ m}^2/\text{g}$. La separación se produce debido a que diferencias de peso molecular o de polaridad dan lugar a que algunas moléculas se adhieren más fuertemente a la superficie que otras. [5]

2.8.1. Isotermas de adsorción. La isoterma de adsorción es la relación de equilibrio entre la concentración en la fase fluida y la concentración en las partículas de adsorbente a una temperatura determinada. Para líquidos la concentración se expresa habitualmente en unidades de masa, tales como partes por millón. La concentración de adsorbato sobre el sólido viene dada como masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente original. [6]

2.8.2. Tipos de isothermas de adsorción. En la figura 4 se presentan algunas formas típicas de isothermas. La isoterma lineal pasa por el origen de coordenadas y la cantidad adsorbida es proporcional a la concentración en el fluido. Las isothermas que son convexas hacia arriba se denominan favorables, debido a que puede obtenerse una carga relativamente elevada del sólido para una baja concentración en el fluido. Una isoterma que es cóncava hacia arriba recibe el nombre de desfavorable debido a que se obtienen cargas del sólido relativamente bajas y a que conducen a largas zonas de transferencia de materia en el lecho. [6]

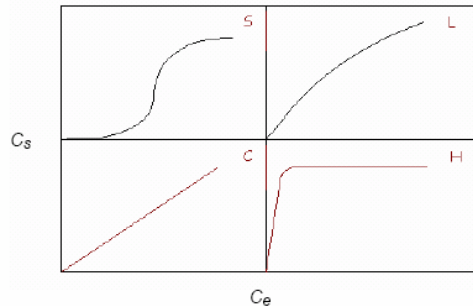
Figura 6. Tipos de Isothermas de adsorción [6]



La mayoría de los datos experimentales con respecto a la adsorción representan mediciones de equilibrio.

La forma de las isothermas es una característica importante porque proporciona información acerca de los mecanismos de adsorción. Según Giles et al (1960) las isothermas de adsorción pueden ser clasificadas en cuatro tipos distintos, dependiendo de la pendiente del tramo inicial de la curva. En la figura 9 se muestran los cuatro tipos de isothermas que a continuación se describen:

Figura 7. Clasificación de Isotermas de adsorción según Giles et al. (1960) [5]



- **Isotermas tipo S:** Estas isotermas son típicas de adsorbentes con una alta afinidad por el solvente. La dirección inicial de la curvatura indica que la adsorción se ve facilitada mientras aumenta la concentración del soluto. Estas isotermas indican: i) una interacción específica entre soluto y adsorbente; ii) una atracción intermolecular moderada y iii) competencia entre el soluto, el solvente y moléculas adsorbidas por los sitios específicos de adsorción.
- **Isotermas tipo L:** Son las más conocidas y muchas veces se les llama isoterma normal o de Langmuir, ésta última por seguir su ecuación de adsorción. Representan una alta afinidad relativa entre el soluto y el adsorbente en la fase inicial de la curva. Mientras los sitios específicos de adsorción van siendo ocupados, le es más difícil al soluto encontrar un lugar libre para adsorberse. Estas isotermas indican: i) múltiples interacciones entre el soluto y el adsorbente; ii) fuerte atracción molecular entre las moléculas de soluto y iii) poca competencia entre el soluto y el solvente por los sitios de adsorción.
- **Isotermas tipo C:** Estas isotermas resultan en los casos en que el soluto penetra en la fase sólida más rápidamente que el solvente. Se caracterizan por una partición constante del soluto entre la solución y el adsorbente, hasta el máximo valor que se pueda llegar.

- **Isotermas tipo H:** Son isotermas muy poco comunes y representan un caso especial de las isotermas tipo L. Se observa cuando hay una afinidad muy elevada entre el soluto y la superficie adsorbente que, a bajas concentraciones de soluto todo, o prácticamente todo, queda adsorbido en la superficie. La parte inicial de la isoterma es por esa razón vertical. Es poco habitual y suele darse para adsorbatos de elevado peso molecular como micélas iónicas o especies poliméricas. [28]

Para la descripción cuantitativa de los procesos de adsorción, las isotermas obtenidas experimentalmente suelen ajustarse a diferentes ecuaciones matemáticas o modelos de adsorción. Las ecuaciones de Langmuir y Freundlich son las más usadas.

2.8.3. Modelo de Langmuir. Este modelo se basa en las interacciones adsorbente-adsorbato y no tiene en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el adsorbente. La ecuación de adsorción de Langmuir deriva de la adsorción de gases por sólidos partiendo de las siguientes hipótesis:

- La superficie del adsorbente posee un número fijo de sitios de adsorción.
- Cada sitio puede ser ocupado por una única molécula de adsorbato, por lo que corresponde a una monocapa.
- La energía de adsorción es idéntica para todos los sitios de la superficie del adsorbente.
- No existen interacciones entre las moléculas adsorbidas en los distintos sitios. [28]

La ecuación de adsorción de Langmuir puede ser expresada en función de la concentración de la siguiente forma:

$$q_e = \frac{K_L a_m C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (1), \text{ donde:}$$

K_L : constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción. Parámetro de afinidad, indicativo de la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato.

a_m : máxima capacidad de retención del adsorbente (mg/g) capacidad de monocapa.

q_e : concentración en la fase sólida o mg de metal adsorbido por g de arcilla.

C_e : concentración en la fase líquida o concentración de equilibrio del metal en la solución (mg/L).

Para determinar los parámetros de Langmuir, K_L y a_m , se realiza la linearización de la ecuación (1) y se obtiene la ecuación (2):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{a_m K_L} + \frac{C_e}{a_m} \quad (2)$$

La ecuación de Langmuir permite obtener el factor de separación R_L a partir de la ecuación 3:

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (3)$$

Para adsorción favorable $0 < R_L < 1$; mientras que $R_L > 1$, $R_L = 1$ y $R_L = 0$, describe adsorción desfavorable, lineal e irreversible, respectivamente. [21]

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

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

Por consiguiente, la isoterma de Freundlich representada por la ecuación (4) será válida cuando la adsorción sea sólo un proceso físico y no haya un cambio en la configuración de las moléculas que han sido adsorbidas. [6]

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4), \text{ donde:}$$

K_f : constante de Freundlich. Es considerada una medida de la capacidad de adsorción del adsorbente.

n = pendiente de la isoterma. Se considera una medida de la intensidad de adsorción [28]

Linearizando la ecuación (4) se obtiene la ecuación (5) donde K_f es la ordenada en el origen y n la pendiente de la recta:

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_f + \frac{1}{n}\text{Ln}C_e \quad (5)$$

K_f y K_L están relacionados con la capacidad de adsorción, valores altos de estas constantes indican una alta capacidad de adsorción. [5,6]

2.8.5. Curva de ruptura. La curva que representa la evolución de la concentración del efluente con el tiempo, recibe el nombre de Curva de ruptura. En esta se obtiene el tiempo de ruptura o tiempo de equilibrio que corresponde al punto en el que se alcanza la máxima concentración sobre el filtro o el equilibrio de la adsorción, es decir, ya no hay un aumento en el porcentaje de adsorción. [6]

2.9. PROPIEDADES MECÁNICAS DE UNA PROBETA AFS

El lecho filtrante que se va a fabricar, tiene la forma de una probeta AFS, por lo tanto, se definen las propiedades mecánicas que pueden ser medidas en esta y que se toman como base para la selección de la probeta que tendrá el mejor comportamiento cuando se encuentra en contacto con una solución que debe fluir a través de ella.

2.9.1. Permeabilidad. Se define como la propiedad física de la masa moldeada de una mezcla que permita el paso de gas a través de la misma.

El tamaño de grano, forma y distribución de los mismos, tipo y cantidad de aglomerante y % humedad, constituyen factores importantes para regular el grado de permeabilidad.

La permeabilidad se determina por la velocidad del flujo de aire bajo presión normal a través de la probeta de ensayo cilíndrica de norma AFS. Se mide con un permeámetro eléctrico estandarizado por la AFS, en el cual, un ventilador eléctrico proporciona una presión constante de 10 g/cm^2 y mide el flujo de aire a través de la probeta de ensayo. Este equipo maneja dos escalas de medida, una para valores de permeabilidad AFS baja que tienen un rango de medida de 0-50 y otra para valores de permeabilidad AFS alta con un rango de medida de 0-2500.

2.9.2. Resistencia a la compresión. La resistencia a la compresión es la resistencia máxima que una muestra es capaz de soportar cuando se la prepara, apisona y ensaya de acuerdo con el procedimiento norma.

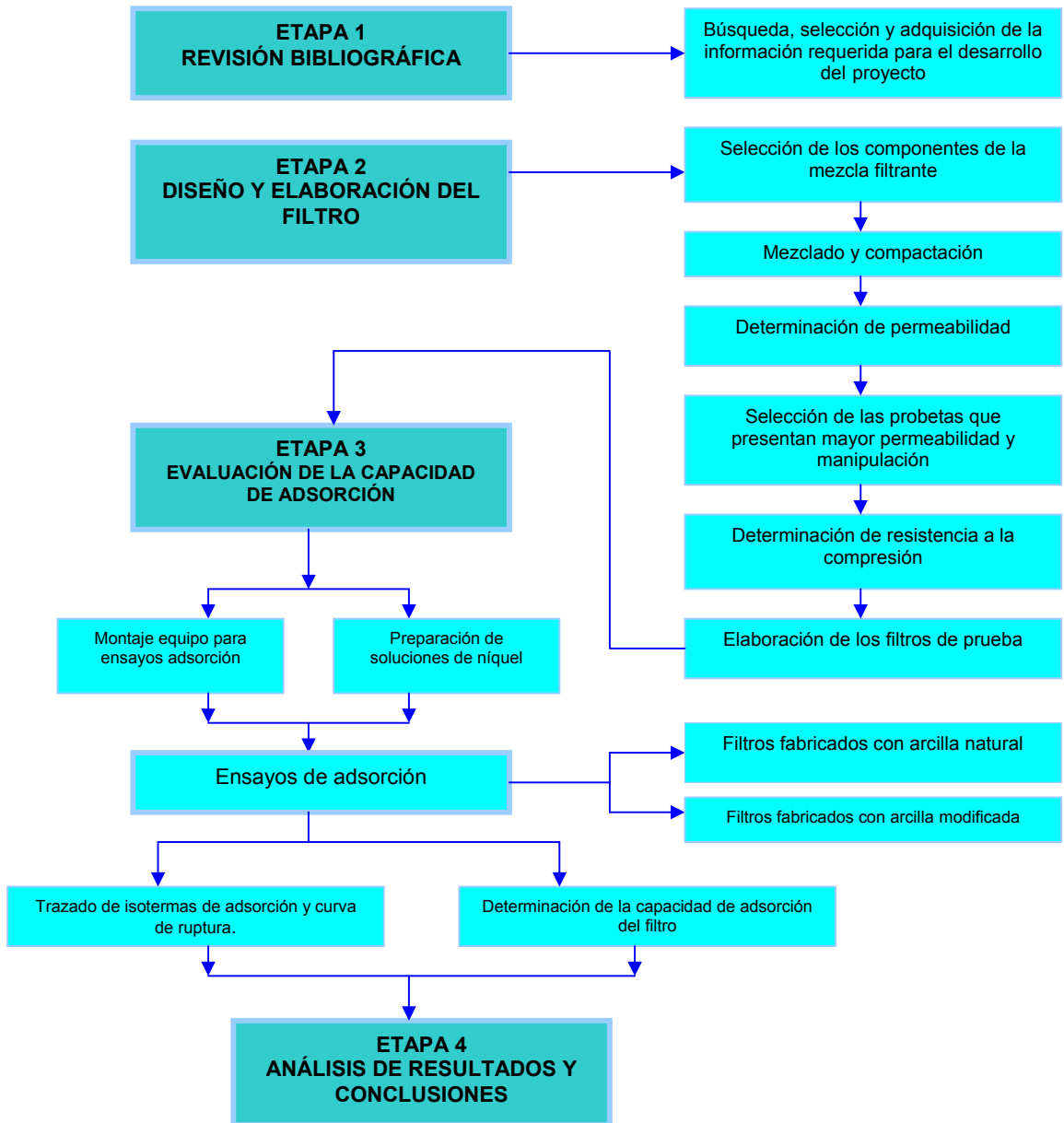
El equipo utilizado para ensayos de resistencia es un instrumento de peso muerto que consiste de un peso de péndulo y un brazo de empuje que oscilan sobre un eje montado en una base sólida. El peso de péndulo y el brazo de empuje están

provistos con agujeros en los cuales se pueden insertar cabezas de compresión para sujetar la probeta durante el ensayo. En este equipo, un motor o volante de mano eleva el brazo de empuje a través de un arco, así forzando la probeta a levantar el peso de péndulo y aumentando la carga sobre la probeta hasta que esta se quiebra en forma automática y regresa el peso y el brazo a su posición inicial. Una escala graduada, con unidades específicas para la probeta, esta montada sobre el marco de la base del equipo y un jinete magnético se desliza a lo largo de la escala, por delante del peso en ascenso, hasta que la probeta se quiebra indicando así la carga de rotura.

El equipo presenta dos escalas de medida una de baja compresión 0-18.7 lb/pulg² y otra de alta compresión que va de 0-93.5 lb/pulg². [8]

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el siguiente esquema se hace una descripción general de la secuencia llevada a cabo para el desarrollo de este proyecto:



3.1. SELECCIÓN DE LOS COMPONENTES DE LA MEZCLA FILTRANTE

En esta actividad se prepararon diferentes mezclas de arcilla con aglomerante y un material que proporciona permeabilidad, para tratar de obtener un cuerpo filtrante adecuado para adsorber iones metálicos presentes en efluentes industriales. El material de permeabilidad se utiliza para obtener una probeta a través de la cual se puedan recircular soluciones y el aglomerante se utiliza para que al compactarse la mezcla, la probeta obtenida sea manipulable y no se desintegre fácilmente al contacto.

Los componentes adicionales a la arcilla, utilizados en cada mezcla se trabajaron teniendo en cuenta el rango de proporciones establecido y relacionado en la siguiente tabla:

Tabla N° 1. Proporciones de los diferentes elementos a utilizar para mezclar con la arcilla

MEZCLA N°	AGLOMERANTE	%AGLOMERANTE	% ELEMENTO PARA PERMEABILIDAD	TEMPERATURA
1	Silicato de sodio + Agua	2-10 2-5	10-50	25-300°C
2	Silicato de sodio	3-25	10-50	25-300°C
3	Cemento + Agua	3-7.5 9-36	1-10	25-200 °C
4	Resinas sintéticas	5	10-50	25°C

Los porcentajes en los que se encuentra cada componente, se calculan teniendo en cuenta el peso total de la mezcla: arcilla + aglomerante + elemento de

permeabilidad y que el propósito final es obtener un cuerpo filtrante con el mayor contenido de arcilla posible.

La compactación de cada mezcla se llevó a cabo en frío, utilizando un equipo para fabricar machos de fundición de norma AFS (fig. 8), con el cual se obtiene una probeta cilíndrica de 5cm de diámetro por cm de alto.

Figura 8 Compactador AFS. Dietert-Detroyt Laboratorio de arenas. Planta de aceros Alvaro Quiroga. UIS.



Las mezclas se prepararon con y sin tratamiento térmico, con el fin de determinar si la temperatura confiere mayor cohesión y resistencia a la probeta. El tratamiento térmico se realizó en una mufla Dietert Detroit Products. Serial N° 33674. Ubicada en el laboratorio de arenas de la planta de aceros Alvaro Quiroga Correa. UIS, a temperatura constante inferior a 300°C durante un tiempo máximo de una hora.

La arcilla utilizada para la fabricación de las probetas, fue: Arcilla bentonítica Sonoita®, suministrada por la empresa Bentocol Ltda., de la región del valle del cauca, caracterizada en trabajos previos: [29]

En la tabla 2 se muestra su composición química:

Tabla 2. Composición química de la arcilla bentonítica

Especie química	%peso
SiO ₂	48.5
Al ₂ O ₃	21.47
Fe ₂ O ₃	8.23
Na ₂ O	2.69
MgO	2.39
CaO	1.22
Ti ₂ O	0.84
K ₂ O	2.19

La arcilla fue sometida a análisis mineralógico por Difracción de Rayos X, reportando la presencia de cuarzo como única impureza. El contenido de fracción arcillosa, correspondiente a montmorillonita, fue de 99%, y su humedad se determinó en 8.47%. De acuerdo con una caracterización llevada a cabo en un trabajo anterior, el pH de la arcilla es de 9.65, las pérdidas por calcinación (LOI) son de 12.45% y la capacidad de intercambio catiónico (CIC) es de 66 meq/100g.[29]

Dentro de los elementos ensayados para proveer permeabilidad a las diferentes mezclas, se encuentran melaza, aserrín, icopor, salvado, harina, tamo, arena de granulometría malla 50, gravilla de granulometría -3.15 mm + 1.25 mm; todos estos en las proporciones mencionadas en la tabla N° 1.

El silicato de sodio utilizado como aglomerante tiene un modulo de 2.6 y se encuentra en las mezclas según el rango de proporciones de la tabla N° 1. En algunas probetas se gaseo la mezcla con CO₂ durante 30seg para promover la reacción del silicato que permite la aglomeración.

3.2. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y PERMEABILIDAD

Se realizaron pruebas de permeabilidad a las probetas fabricadas con cada mezcla, para escoger las que presentan los valores más altos en dicha propiedad, ya que esto es indicio de la posibilidad de tener un flujo apropiado de las soluciones de trabajo a través de cada probeta. La permeabilidad se midió en un permeámetro eléctrico (fig. 9).

Con las probetas que presentaron los mayores valores de permeabilidad, en la escala del equipo para permeabilidad AFS alta, se realizaron ensayos de compresión en un equipo de peso muerto estandarizado por la AFS. (Fig. 10), para medir la resistencia mecánica de éstas y escoger la más apropiada para fabricar el filtro.

Figura 9. Permeámetro eléctrico



Figura 10 Maquina Universal de ensayos AFS. Dieter Detroit.

Laboratorio de arenas. Planta de aceros Alvaro Quiroga Correa. UIS.



3.3. FABRICACIÓN DE FILTROS

Con los resultados obtenidos de la actividad anterior, se procede a escoger la mezcla a partir de la cual se obtiene la probeta con el mayor valor de

permeabilidad medido en la escala de permeabilidad AFS alta, y que además presenta una adecuada manipulación.

Con la mezcla seleccionada, se fabricaron los filtros para realizar los ensayos de adsorción de níquel con arcilla natural y con arcilla modificada.

3.4. MODIFICACIÓN DE FILTROS

Para obtener los filtros de arcilla modificada, se hizo recircular a través de cada uno de ellos, el reactivo modificador, con el cual se somete la arcilla, presente en el filtro, a una modificación aniónica con Dodecilsulfato de Sodio, ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$), dicha modificación se realizó en condiciones establecidas en trabajos de investigación previos [26], así:

Concentración de surfactante (Dodecilsulfato de Sodio): 80 mM

pH: 7,

Temperatura: 22°C

Tiempo de contacto filtro-reactivo modificador: 1 h.

Después de la modificación de cada filtro, éstos se dejan secar para proceder a realizar los ensayos de adsorción de níquel, de igual forma como se realizaron los ensayos de adsorción para los filtros fabricados con arcilla natural.

3.5. ENSAYOS DE ADSORCIÓN

Utilizando inicialmente soluciones sintéticas de Ni y posteriormente efluentes tomados en puntos de proceso de la empresa de electrorrecubrimientos Fantaxías

Ltda., se realizaron ensayos para medir la capacidad de adsorción de los filtros elaborados con arcilla natural y con arcilla modificada.

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo empacando el filtro en un estuche de acrílico transparente que permite observar el comportamiento del mismo a lo largo del ensayo y evita fugas, como el que se muestra en la (fig. 11). A éste estuche se le conecta en cada extremo una manguera que lleva la solución de trabajo y que proviene de una bomba peristáltica (fig. 12) que se encarga de hacer recircular la solución a través del filtro a un flujo constante, con un caudal promedio de 980 ml/min, durante el tiempo determinado por la curva de ruptura para el filtro fabricado.

Figura 11 Estuche para el filtro. Elaborado en acrílico transparente, sellado y con dos conectores de manguera para la entrada y salida de la solución de trabajo.

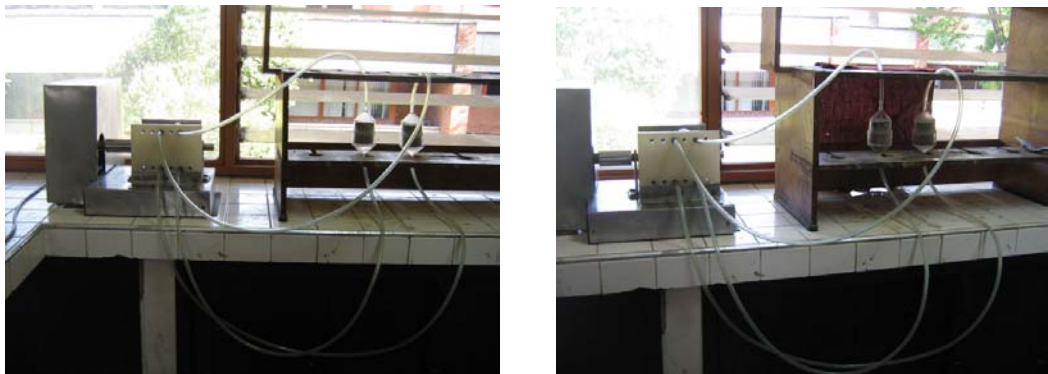


Figura 12 Bomba peristáltica. Laboratorio de Hidrometalurgia. Planta de aceros Alvaro Quiroga Correa. UIS. Caudal promedio 980 ml/min, 160 RPM en el rotor, 1600 RPM en el motor. Frecuencia del variador: 60 Hz.



El montaje realizado para llevar a cabo los ensayos de adsorción y la modificación de la arcilla en cada filtro, se observa en la fig. 13:

Figura 13. Montaje para realizar ensayos de adsorción. Bomba peristáltica que hace recircular la solución de trabajo. Mangueras conectadas a la bomba y al estuche con el filtro, por las cuales va la solución y estuches de acrílico en los que se empaqueta el filtro.



Inicialmente se realizaron los ensayos para obtener la curva de rompimiento del filtro, que permitiera establecer el tiempo apropiado para los ensayos de adsorción y el punto en el cual posiblemente la arcilla se satura, es decir, alcanza el equilibrio y ya no ocurre más adsorción. Para tal fin, se hizo recircular a través del filtro una solución sintética de níquel de concentración 100 ppm durante un rango de tiempos de 0-120 minutos, se tomaron muestras de cada ensayo y se realizaron las lecturas para calcular el porcentaje de adsorción logrado en cada tiempo, y con estos datos establecer el tiempo de contacto de la solución de trabajo con el filtro, necesario para alcanzar un estado de equilibrio de adsorción.

Luego de establecer el tiempo en el cual se satura la arcilla o tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, se realizaron los ensayos que permitieron obtener las correspondientes isotermas de adsorción tanto para los filtros fabricados con arcilla natural como para los filtros fabricados con arcilla modificada. Cada isoterma representa la variación de la cantidad de níquel adsorbida, sobre la arcilla

del filtro, en función de la concentración de equilibrio de la solución de níquel (concentración al finalizar cada ensayo).

Los ensayos de adsorción se realizaron utilizando soluciones sintéticas de Ni en un rango de concentración inicial de 0-200 ppm y a tres pH iniciales de la solución: 2-4-8, con el objetivo de establecer, el efecto del pH inicial y la concentración de la solución inicial, sobre la capacidad de adsorción de níquel por el filtro. En cada ensayo se hizo recircular 120 mL de solución de níquel durante el tiempo establecido con la curva de ruptura.

Las soluciones sintéticas de Ni se prepararon a partir de sulfato de níquel sexta hidratado $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, grado analítico. La concentración de níquel en las soluciones se determinó mediante un equipo de espectrofotometría de absorción atómica (A.A), (Fig. 14).

Figura 14. Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380. Laboratorio de Biohidrometalurgia. Grupo de Investigación en minerales, biohidrometalurgia y ambiente. Sede UIS – Guatiguará.



Los ensayos con soluciones reales se realizaron de igual forma que los anteriores, utilizando efluentes de la empresa de electrorrecubrimientos Fantasías Ltda., en el punto M5, correspondiente al primer lavado en la zona de niquelado brillante.

Según estudios previos de caracterización, en este punto se obtienen los efluentes con la mayor concentración de níquel. [27].

3.6. ELABORACIÓN DE ENSAYOS PATRÓN Y BLANCOS

Con el fin de establecer la posible influencia de la precipitación de metal sobre el proceso de adsorción, se llevaron a cabo diferentes ensayos patrón.

Teniendo en cuenta que uno de los parámetros determinantes en el proceso de adsorción es el pH de la solución, el cual está relacionado directamente con la solubilidad del ión metálico, se realizaron ensayos para establecer la evolución del pH con el tiempo de filtración, utilizando el filtro diseñado y soluciones con diferente pH inicial y sin presencia de níquel.

Teniendo en cuenta la posibilidad de precipitación de níquel por efecto de cambios de pH por encima de 8, también se llevaron a cabo ensayos para determinar la cantidad de metal precipitado., utilizando filtros fabricados con gravilla y silicato de sodio, sin arcilla. De esta forma se evaluó la posibilidad de que el níquel removido al finalizar el ensayo fuera sólo por precipitación posiblemente como $\text{Ni}(\text{OH})_2$. En cada ensayo se hizo recircular a través del filtro una solución con una determinada concentración inicial, durante un tiempo igual al de los ensayos de adsorción utilizando filtros con arcilla. Al finalizar cada ensayo se determinó la concentración de la solución final y por diferencia se calculó la cantidad de níquel removido por precipitación.

3.7 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN Y TRAZADO DE ISOTERMAS

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las actividades anteriores, se procedió a elaborar las isothermas de adsorción y se determinó la capacidad de adsorción total de níquel para el filtro fabricado, como una función de la carga máxima de níquel en la arcilla (q_e). Así mismo, se estudió el ajuste de los resultados experimentales de adsorción al modelo de Langmuir y al modelo de Freundlich, expresados según las ecuaciones (1), (2), (4) y (5) que se presentan preciamente.

Modelo de Langmuir:
$$q_e = \frac{K_L a_m C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{a_m K_L} + \frac{C_e}{a_m} \quad (2)$$

Modelo de Freundlich:
$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} K_f + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \quad (5)$$

Los parámetros K_L y a_m de la ecuación de Langmuir y K_f y n de la ecuación de Freundlich, se calcularon a partir de la linearización de las ecuaciones 1 y 4, mostrada por las ecuaciones 2 y 5. Graficando C_e/q_e vs C_e se obtienen los parámetros de Langmuir a partir de la ecuación de la recta resultante (ecuación 2). Así mismo graficando $\text{Ln } q_e$ vs $\text{Ln } C_e$ se obtienen los parámetros de Freundlich (ecuación 5).

La obtención de los parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich, permite analizar si el proceso de adsorción con el filtro fabricado se puede estudiar a partir

de estos modelos o puede ser representado por alguno de ellos o los dos. El ajuste al modelo se analiza según el grado de linearización de los datos.

La capacidad de adsorción del filtro se expresó en función de la carga máxima de níquel en el adsorbente, expresada como q_e o mg de níquel por gramo de arcilla.

En este trabajo se utilizaron 20 gramos de arcilla, que son los que contiene cada filtro, y 120 ml de solución de níquel, que es el volumen de solución utilizado en cada ensayo de adsorción, q_e se determina así:

$$q_e = \text{mg de Ni adsorbido por g de arcilla (mg/g)} = \frac{0.120L}{20g} (C_o - C_e - N_{\text{precipita}}) \frac{\text{mg}}{L}$$

$$q_e = 0.006(C_o - C_e - C_{pp}) \left[\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right] \quad (6)$$

El porcentaje de adsorción alcanzado en cada ensayo se determinó mediante la ecuación 6, expresada de la siguiente forma:

$$\%A = \frac{(C_o - C_e - C_{pp})}{C_o} * 100 \quad (6)$$

C_o : concentración inicial del metal en la solución (mg/L)

C_e : concentración de equilibrio del metal en la solución (mg/L)

C_{pp} : concentración de níquel removido de la solución por precipitación (mg/L)

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. SELECCIÓN DE LOS COMPONENTES DE LA MEZCLA FILTRANTE

Se prepararon diferentes mezclas, buscando la que una vez compactada permitiera obtener una probeta de fácil manipulación, con una resistencia apropiada durante todo el ensayo de adsorción y que garantizara, en todo momento, la recirculación de la solución de trabajo a través de ella.

En las tablas 3 y 4 se muestran las probetas preparadas inicialmente, empleando las mezclas N° 1 y N° 3 relacionadas en la tabla 1. Algunas de estas mezclas se sometieron a un calentamiento a la temperatura indicada en las tablas, para eliminar el elemento de permeabilidad, ya que de esta forma dicho componente promueve la formación de poros en el interior del filtro, garantizando la recirculación de un fluido a través de él.

Tabla 3. Descripción de las mezclas ensayadas para la elaboración del filtro.

%Arcilla	%Aglomerante		%Elemento de permeabilidad		Temperatura
	Cemento	Agua			
57	5	33	Aserrín	5	25°C
78	3	9	Aserrín	10	
70	8	21	Icopor	1	200°C
70	7	19	Harina	4	

Las probetas fabricadas con estas mezclas presentaron mucha fragilidad y en la mayoría de ellas no fue posible medir la permeabilidad ya que se destruían con la manipulación. Además en aquellas que se logró medir la permeabilidad, los

resultados fueron muy bajos, lo cual indica que no sería posible manipularlas porque se desintegran al contacto, ni recircular solución alguna a través de ellas.

Tabla 4. Descripción de las mezclas ensayadas para la elaboración del filtro.

%Arcilla	%Aglomerante		%Elemento de permeabilidad		Temperatura	
	Silicato de sodio	Agua				
77	5	3	Aserrín	15	300°C	
62	8	5		25		
70	5	5	Parafina	20	200°C	
	10	3	Salvado	17	300°C	
	10	3	Levadura	17		
	3	0	Melaza	27		
95	0	5				
80	2	2	Arena	16	110°C	
60	3	2		35		
	4	5		31		
	9	4		27		
	3	2		35		
55	10	4		31		
	10	4		31		
80	6	6		12		25°C
	2	2		16		

Las mezclas que se muestran en la tabla 4, en las que se utiliza arena como material para permeabilidad algunas se estufaron a 110°C, para determinar el efecto del secado de la misma en una estufa, sin embargo la mayoría se desintegraron, principalmente las de menor compactación, y en las que fue posible medir la permeabilidad, los resultados obtenidos se encontraban en la escala que registra el equipo como la de menor valor, por lo que se estableció que estas

mezclas no son apropiadas y que se debe tener en cuenta el choque térmico cuando se somete la probeta a secado o estufado.

Las mezclas mostradas en las tablas 5 y 6 corresponden a las probetas elaboradas con las mezclas N° 5 y N° 2 de la tabla 1. Para las mezclas de la tabla 5 se utiliza una resina sintética como aglomerante y en la tabla 6 se estudian otras posibilidades con silicato de sodio como aglomerante. Sin embargo en ningún caso se logró unas propiedades aceptables de resistencia a la manipulación y de permeabilidad.

Tabla 5. Descripción mezclas ensayadas para la elaboración del filtro

%Arcilla	%Aglomerante Ecolotec	%Elemento de porosidad	Temperatura
74	6	20 tamo	25°C
61	9	30 arena	
32	4	64 arena	
46	9	45 arena	
63	17	20 tamo	

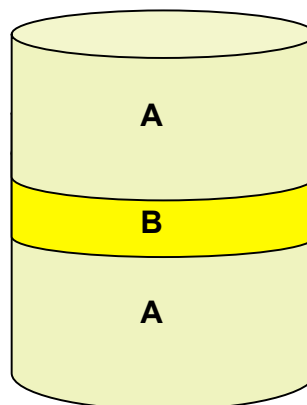
Tabla 6. Descripción mezclas ensayadas para la elaboración del filtro

%Arcilla	%Aglomerante Silicato	%Elemento de porosidad Tamo	Temperatura
80	8	12	250°C
70	18	12	
70	25	5	
60	18	22	

Teniendo en cuenta que de todas las mezclas que se ensayaron, no se obtuvo una probeta con unas condiciones apropiadas para ser utilizadas como filtros de efluentes industriales, se decidió preparar una probeta conformada por dos secciones diferentes que en conjunto pudieran brindar las propiedades necesarias de resistencia y permeabilidad.

Por lo tanto, se diseñó una probeta como la representada en la fig. 15, en la que se observan dos zonas, una zona de alta permeabilidad y resistencia (zona A) en la que se garantiza la circulación de las soluciones hasta una segunda zona en la que ocurre la mayor adsorción (zona B) porque se encuentra la mayor concentración de arcilla con la menor cantidad de aglomerante, que pueda interferir en el contacto arcilla-solución con metal. Aunque esta zona es menos permeable, representa una menor área del filtro por lo que no afecta notablemente la circulación de la solución, de esta forma se logra obtener una probeta con las características requeridas o adecuadas de permeabilidad y resistencia a la manipulación y al paso de las soluciones a través de ella.

Figura 15 Esquema de la probeta elaborada a partir de dos mezclas diferentes



Estas probetas se elaboran preparando por separado cada una de las mezclas que la componen y adicionando, al cilindro en el que se compacta, primero parte

de la mezcla de A luego toda la mezcla de B y por último la restante de A, y se procede a compactar. Seguido a esto la probeta es gaseada con CO₂ durante 30seg para promover la reacción del silicato que aumenta su poder aglomerante. En la tabla 7 se muestran las diferentes probetas diseñadas de esta forma.

Tabla 7. Descripción mezclas ensayadas para la elaboración del filtro a partir de probetas compuestas por dos tipos de mezcla

%Arcilla			%Aglomerante Silicato de sodio			%Elemento de porosidad Gravilla			Temperatura	Permeabilidad Alta AFS
Zona A	Zona B	Global	Zona A	Zona B	Global	Zona A	Zona B	Global		
7	27	11	21	5	18	72	68	71	25°C	350
7	25	11	21	15	19	72	60	70		75
8	100	22	22	0	22	70	0	56		-
0	0	19	0	0	18	0	0	63		100
9	50	20	21	0	15	70	50	65		80
7	41	14	21	3	18	71	56	68		200
0	0	13	0	0	20	0	0	67		150

Una vez fueron estudiadas todas las mezclas anteriores, se determinó que la primera mezcla de la tabla 7 presentó el mejor comportamiento en cuanto a resistencia a la manipulación y a permeabilidad, por lo que se escogió para realizar el filtro y se procedió a determinar su capacidad de adsorción de iones de níquel.

4.2. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y PERMEABILIDAD

Según los resultados obtenidos con las diferentes probetas, la siguiente mezcla arrojó los mejores resultados de resistencia mecánica y fue seleccionada para

llevar a cabo los ensayos de adsorción. La figura 16 muestra el diseño del filtro que se construyó y la composición del mismo, y en la figura 17 se observa algunas fotografías del filtro fabricado:

Figura 16 Esquema del filtro elaborado

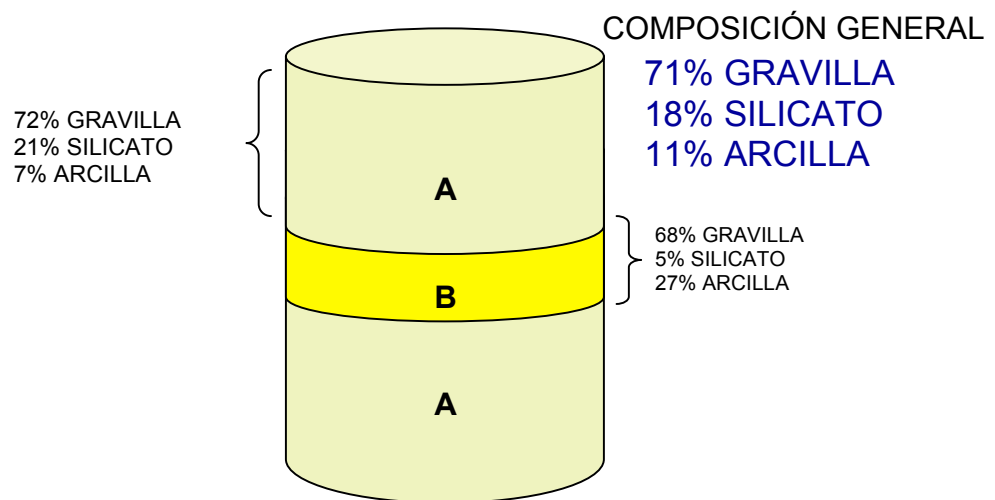


Figura 17. Fotografías del filtro elaborado



El diseño del filtro consiste en tres partes y dos zonas, una zona A de poca adsorción por su bajo contenido de arcilla pero con una alta circulación de la

solución de trabajo y una elevada resistencia dando soporte al filtro y evitando la fácil y total desintegración del mismo durante los ensayos, y una zona B con alto contenido de arcilla y muy bajo aglomerante por lo que se presenta un contacto arcilla-solución, apropiado para obtener la mayor interacción entre estos.

Una vez se obtuvo el diseño final del filtro, se determinaron los niveles de resistencia a la compresión y permeabilidad característicos del lecho filtrante de arcilla bentonítica más gravilla, que se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Propiedades mecánicas del filtro elaborado

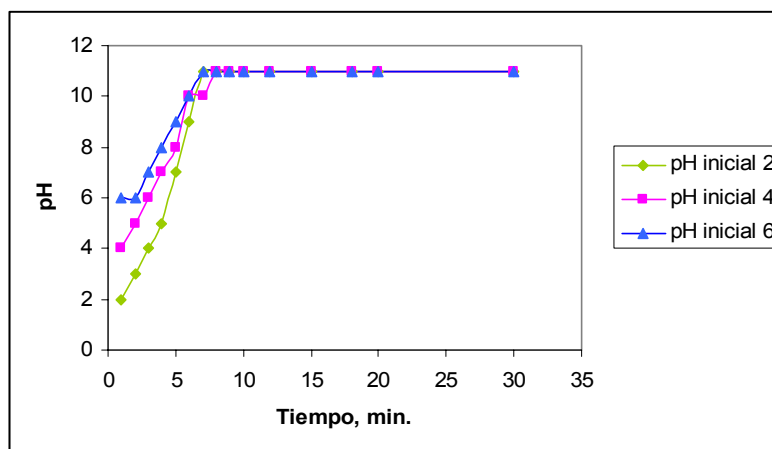
Zona	Composición	Resistencia a la compresión	Permeabilidad AFS Escala alta
A	7% Arcilla 72% Gravilla 21% Silicato	6 lb/pulg ²	370
B	27% Arcilla 68% Gravilla 5% Silicato	19 lb/pulg ²	69

Esta probeta permite una buena manipulación por lo que tiene una buena resistencia, tiene una alta dureza sin ser demasiado frágil y además permite un flujo apropiado de la solución a través de ella de acuerdo con los resultados de los ensayos de permeabilidad.

4.3. EVOLUCIÓN DEL pH CON EL TIEMPO

En la figura 18 se observan los resultados de los ensayos patrón realizados con el objeto de establecer los cambios de pH de la solución, para diferentes valores de pH iniciales.

Figura 18. Curva de evolución del pH con el tiempo de filtración

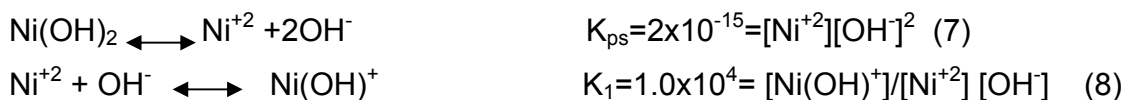


Como se puede ver, el pH de la solución aumenta gradualmente desde el valor inicial hasta alcanzar un valor de equilibrio de pH 11 para todas las soluciones. Durante los primeros minutos, el pH de la solución permanece dentro del rango en el cual el níquel se encuentra en solución y por lo tanto, dependiendo de la concentración, sería posible asumir que durante este tiempo el níquel se remueve por adsorción sobre la arcilla contenida en el filtro. En los primeros minutos de contacto de la solución cargada con níquel y el filtro, ocurre la mayor adsorción posible de metal, ya que éste es un proceso que inicialmente es muy rápido. De esta forma se puede afirmar que el principal proceso de remoción del níquel en solución, durante los primeros minutos, es por adsorción sobre la arcilla que contiene el filtro, siempre y cuando la concentración de la solución sea lo suficientemente baja.

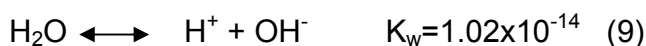
En todos los ensayos realizados, el pH de la solución final fue de 11, cambio ocasionado en gran parte por el efecto del silicato de sodio el cual es soluble en agua aumentando el pH de la solución. En vista de lo anterior, se analizó el efecto que el cambio de pH y la presencia de silicato de sodio disuelto en la solución, podrían tener sobre la solubilidad del metal, ya que para que se produzca la adsorción sobre la arcilla se requiere que el metal se encuentre en su forma iónica.

El análisis de solubilidad se llevó a cabo a partir de datos termodinámicos y de equilibrio, con el fin de establecer la cantidad de níquel que teóricamente se encuentra en solución para cada pH. Según los diagramas de equilibrio termodinámico, debido a los cambios de pH, el níquel puede formar dos compuestos a partir de una solución acuosa: un compuesto sólido que se precipita (Ni(OH)_2) y un complejo hidroxilado (Ni(OH)^+).

El producto de solubilidad para la formación de Ni(OH)_2 y constante de equilibrio para la formación de Ni(OH)^+ , según las reacciones que se muestran, se pueden expresar de acuerdo con las ecuaciones (7) y (8):



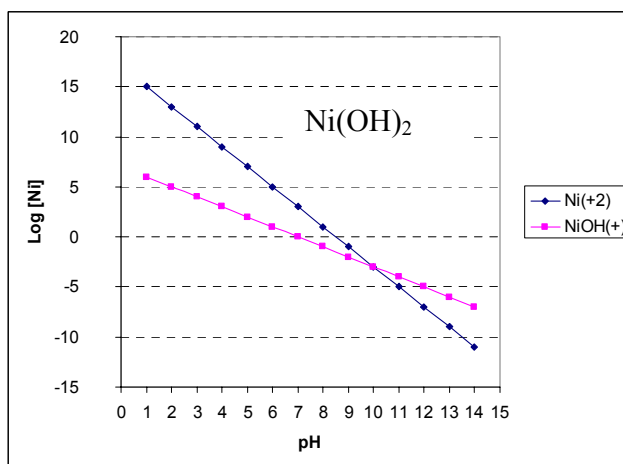
Por otra parte, el producto de solubilidad del agua, K_w se puede expresar, para la reacción de ionización, según la ecuación 9:



A partir de estas ecuaciones (7,8 y 9) es posible construir el diagrama de la concentración logarítmica en función del pH (ver figura 20) el cual permite observar, bajo condiciones de equilibrio, como se encuentra distribuido el níquel

[20]. Este diagrama se construye calculando, para cada pH, la concentración del ión $[\text{OH}^-]$ a partir de la ecuación (9). Este valor se reemplaza en la ecuación (7) para determinar $[\text{Ni}^{+2}]$, y luego se obtiene $[\text{Ni}(\text{OH})^+]$ con la ecuación (8).

Figura 19. Solubilidad del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en función del pH.



Como se observa en la figura 19, cuando el pH de la solución alcanza 11, gran parte del níquel se encontraría precipitado seguramente como $\text{Ni}(\text{OH})_2$, y en solución teóricamente sólo se tendría una concentración de níquel de 2×10^{-8} M lo que corresponde aproximadamente a una concentración menor a 1 ppm. Sin embargo, es importante recordar que en este trabajo se emplearon concentraciones de níquel en solución entre 3×10^{-4} M (20 ppm) y 4×10^{-3} M (200 ppm), a los cuales todavía es posible encontrar níquel disuelto en la solución a valores de pH empleados en los ensayos de adsorción. Además, en todos los casos la concentración de la solución al final de cada ensayo de adsorción, fue superior a los valores que se esperaba encontrar teóricamente y por lo tanto el sistema evaluado seguramente no alcanza el equilibrio. Así, el níquel en solución al finalizar cada ensayo podría encontrarse formando iones complejos que no pueden ser adsorbidos y que permanecen en solución, sin precipitar, bien sea por razones de tipo cinético ó de potencial químico.

Para determinar la cantidad de níquel que podría precipitar en cada ensayo, por el efecto del aumento en el pH hasta valores en los cuales, según datos termodinámicos y de equilibrio, ocurre la precipitación del níquel, es decir, pH de la solución superiores a 8, se realizaron ensayos utilizando filtros fabricados con gravilla y silicato de sodio, pero sin arcilla. Estos filtros fueron ensayados de igual forma que los filtros de arcilla, utilizando soluciones de diferentes concentraciones iniciales y determinando la concentración al final de cada ensayo. Así se pudo obtener la cantidad de metal que se estaría removiendo de la solución por precipitación, ya que en estos ensayos no ocurre adsorción. De esta forma, a través de un balance de masa sobre el níquel, la concentración inicial de níquel en la solución de entrada debe corresponder a la suma de la concentración de níquel en la solución final + níquel adsorbido en la arcilla del filtro+ níquel precipitado.

Los resultados obtenidos empleando el balance de masa descrito, se presentan en la tabla 9, donde C_o representa la concentración inicial de níquel en la solución, para cada ensayo, y C_e la correspondiente concentración de la solución al finalizar el ensayo.

Tabla 9. Resultados de ensayos con filtros sin arcilla

Co ppm	Ce ppm	Cantidad maxima precipita	% Precipitación
25	25	0	0
50	50	0	0
80	75	5	6
100	90	10	10
130	118	16	12
150	130	18	12
180	155	22	12
200	175	24	12

Como era de esperarse, en la tabla 9 se observa que el porcentaje de precipitación de níquel aumenta con el aumento de la concentración inicial de la

solución. Para el rango de concentraciones empleado en este trabajo, la remoción de níquel de la solución por precipitación fué de máximo el 12%.

Teniendo en cuenta los resultados de los ensayos patrón, a los resultados de cada ensayo de adsorción se les restó la cantidad de níquel precipitado por efecto del aumento en el pH, de esta forma se obtuvo la cantidad real de níquel que se adsorbe sobre la arcilla.

4.4. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE ADSORCIÓN (CURVAS DE RUPTURA)

Con el fin de establecer el tiempo de adsorción requerido para obtener el equilibrio, se realizaron ensayos de adsorción a diferentes tiempos de contacto filtro-solución con metal, utilizando filtros fabricados con arcilla natural, y con los resultados se calculó el porcentaje de adsorción, para cada tiempo, a partir de la ecuación (6).

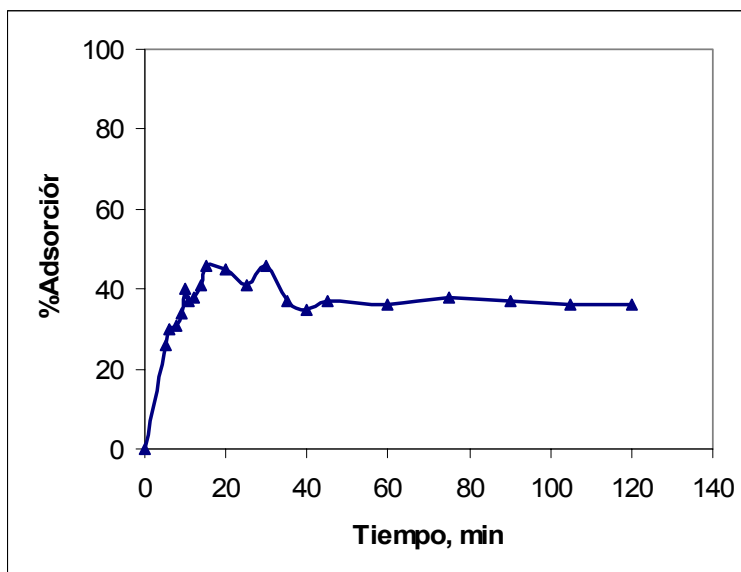
Los datos se graficaron, obteniéndose así la curva de ruptura (figura 20) según la cual en los primeros minutos se logra una rápida adsorción de metal; posteriormente, a partir del punto en que posiblemente el filtro se satura, no se aprecia algún cambio representativo en la adsorción a través del tiempo, por lo cual se estableció que 30 minutos eran suficientes para alcanzar el equilibrio en los ensayos de adsorción.

En la tabla 10 se presentan los resultados de adsorción empleados para obtener la curva de ruptura para el filtro elaborado. Se observa que bajo las condiciones en las cuales se realizaron los ensayos, se logra una máxima adsorción de níquel, alrededor de 45-50%, durante los primeros 20 minutos.

Tabla 10. Datos curva de ruptura. Ensayos de adsorción con 120 ml de solución de níquel de concentración 100ppm, pH inicial 8, rango de tiempos de 0-120 minutos. Filtros fabricados con arcilla natural

Tiempo min	%Adsorción
5	26
6	30
8	31
9	34
10	40
11	37
12	38
14	41
15	46
20	45
25	41
30	46
35	37
40	35
45	37
60	36
75	38
90	37
105	36
120	36

Figura 20 Curva de ruptura. %Adsorción vs Tiempo. Solución de níquel de concentración inicial 100 ppm, pH inicial 8. Rango de tiempo 0-120 min. Filtro fabricado con arcilla natural



En la figura 20 se observa un periodo de variación en el porcentaje de adsorción de níquel durante los primeros 30 minutos y a partir de este momento se alcanza un valor aproximadamente constante con el tiempo, es decir, no se observan variaciones representativas en la adsorción de metal. Según este resultado, se decidió tomar 30 minutos como el tiempo apropiado para realizar los ensayos de adsorción por ser el punto en el que aproximadamente se alcanza el equilibrio en la adsorción.

4.5. ADSORCIÓN DE NÍQUEL SOBRE LA ARCILLA

Los resultados obtenidos en cada ensayo de adsorción utilizando tanto filtros fabricados con arcilla natural como filtros fabricados con arcilla modificada, y los valores calculados a partir de los mismos, para trazar las diferentes curvas, se registran en las tablas 11 a 16.

En cada tabla, C_0 representa la concentración inicial de níquel en la solución y C_e la correspondiente concentración de equilibrio de níquel en la fase líquida, tomada al finalizar cada ensayo de adsorción.

La cantidad máxima de metal que precipita se tomó de los resultados de los ensayos con filtros sin arcilla, que se presentaron en la tabla 9, y la cantidad adsorbida se calculó con base en el balance de masa explicado con anterioridad.

En la tabla 11 se presentan los resultados obtenidos para los ensayos de adsorción realizados con filtros fabricados con arcilla natural utilizando una solución de níquel de pH inicial 8, y concentraciones en el rango de 0 a 230 ppm. Como se puede observar, el mayor porcentaje de adsorción se logró para una solución de concentración inicial de níquel de 128 ppm, alcanzando un valor cercano a 51%.

El empleo de concentraciones iniciales de níquel en solución superiores a 128 ppm mostraron una fuerte disminución en el porcentaje de adsorción, llegando a valores tan bajos como 24.5 %. Este comportamiento podría ser explicado en términos de la extinción de sitios disponibles para adsorción sobre la superficie de la arcilla, o a limitaciones de transporte de iones hacia los mismos. Esta afirmación se sustenta en que el valor de q_e , correspondiente a los miligramos de metal adsorbido por gramo de arcilla, no presenta una disminución tan drástica como la del porcentaje de adsorción, manteniéndose en valores entre 0.34 y 0.43 mg/g para valores de C_0 de 230 y 156 ppm, respectivamente. La mayor carga de níquel en la arcilla, 0.44 mg Ni/g arcilla, se logra para una concentración inicial de níquel de 156 ppm.

Tabla 11. Resultados de los ensayos de adsorción con filtros elaborados con arcilla natural. pH 8 de la solución inicial. 30 minutos de contacto solución níquel-filtro. 120 mL de solución de níquel. Concentración solución inicial de níquel: 0-230 ppm

Co ppm	Co M	Ce ppm	Ce M	Cantidad máxima precipita	Cantidad adsorbe	% Adsorción	qe mg/g
19	0,0003	14	0,00024	0	5	26,3	0,03
29	0,0005	21	0,00035	0	8	27,6	0,05
55	0,0009	36,5	0,00062	0	18,5	33,6	0,11
72	0,0012	44,5	0,00075	4,3	23,2	32,2	0,14
80	0,0014	45	0,00076	4,8	30,2	37,8	0,18
84	0,0014	46	0,00078	5,04	33	39,2	0,20
104	0,0018	46	0,00078	10,4	47,6	45,8	0,29
128	0,0022	47	0,00079	15,4	65,6	51,3	0,39
156	0,0026	65	0,00110	18,7	72,3	46,3	0,43
159	0,0027	70	0,00118	19,1	69,9	44,0	0,42
193	0,0033	109	0,00184	23,2	60,8	31,5	0,37
220	0,0037	137	0,00232	26,4	56,6	25,7	0,34
230	0,0039	146	0,00247	27,6	56,4	24,5	0,34

En la tabla 12 se muestran los resultados de los ensayos de adsorción con filtros fabricados con arcilla natural y empleando soluciones de níquel de pH inicial 4 y en un rango de concentración de 0 a 156 ppm. Los datos muestran que el mayor

porcentaje de adsorción de níquel, que en este caso fue de 40%, se obtuvo para una solución de concentración inicial de 80 ppm. En general, para soluciones de concentración inicial entre 70 y 90 ppm se lograron porcentajes de adsorción entre 30 y 40%. Posteriormente, con el aumento en la concentración inicial de níquel, el porcentaje de adsorción disminuye considerablemente. Sin embargo, al igual que en los ensayos realizados a pH 8 (tabla 11), la drástica disminución en el porcentaje de adsorción no corresponde a una disminución tan profunda en q_e , el cual permanece entre 0.1 y 0.2 mg/g para concentraciones iniciales de metal entre 156 y 80 ppm. Como se puede observar, empleando concentraciones del orden de 156 ppm de níquel, la cantidad de arcilla empleada se satura fácilmente, permaneciendo la mayor cantidad de níquel (120 ppm) en solución.

Tabla 12. Resultados de los ensayos de adsorción con filtros elaborados con arcilla natural. pH 4 de la solución inicial. 30 minutos de contacto solución níquel-filtro. 120 mL de solución de níquel. Concentración solución inicial de níquel: 0-156 ppm

Co ppm	Co M	Ce ppm	Ce M	Cantidad máxima precipita	Cantidad adsorbe	% Adsorción	qe mg/g
30	0,0005	28	0,00047	0	2	6,7	0,01
42	0,0007	36	0,00061	0	6	14,3	0,04
47	0,0008	38	0,00064	0	9	19,1	0,05
67	0,0011	44	0,00074	4	19	28,3	0,11
74	0,0013	42	0,00071	4,4	27,6	37,2	0,17
80	0,0014	43	0,00073	4,8	32,2	40,3	0,19
83	0,0014	45	0,00076	5	33	39,8	0,20
100	0,0017	64	0,00108	10	26	26,0	0,16
121	0,0020	84	0,00142	14,5	22,5	18,6	0,13
126	0,0021	89	0,00150	15,1	21,9	17,4	0,13
128	0,0022	92	0,00155	15,4	20,6	16,1	0,12
156	0,0026	120	0,00203	18,7	17,3	11,1	0,10

Los ensayos de adsorción realizados para filtros fabricados con arcilla natural y con soluciones de níquel en un rango de concentración inicial de 0 a 193 ppm, con pH inicial de la solución de 2, arrojaron los resultados presentados en la tabla 13. Como se observa, el mayor porcentaje de adsorción alcanzado fué de

aproximadamente 30% para soluciones con concentraciones iniciales de níquel de 50 a 90 ppm. Para concentraciones iniciales de níquel superiores a 90 ppm, el porcentaje de adsorción empieza a disminuir progresivamente hasta alcanzar valores por debajo incluso del 15%. Este descenso drástico en la adsorción corresponde según los datos observados, a un continuo aumento en la cantidad de metal precipitado y a una variación profunda también (de orden de magnitud) en el valor de q_e . Lo anterior hace pensar que el proceso de adsorción debe estar siendo influenciado en gran medida por los efectos de la precipitación de níquel y también al contacto de las superficies de la arcilla con una solución excesivamente ácida, ya que se ha demostrado que los bajos pH pueden tener efectos destructivos sobre la arcilla.

En estos ensayos se logró un valor máximo de $q_e=0.16$ mg Ni/g arcilla para una concentración inicial de níquel de 90 ppm, valor que es muy inferior al logrado con soluciones de pH 8 (ver tabla 11).

Tabla 13. Resultados de los ensayos de adsorción con filtros elaborados con arcilla natural. pH 2 de la solución inicial. 30 minutos de contacto solución níquel-filtro. 120 mL de solución de níquel. Concentración solución inicial de níquel: 0-193 ppm.

Co ppm	Co M	Ce ppm	Ce M	Cantidad máxima precipita	Cantidad adsorbe	% Adsorción	q_e mg/g
32	0,0005	28	0,00047	0	4	12,5	0,02
50	0,0008	35	0,00059	0	15	30,0	0,09
72	0,0012	46,5	0,00079	4,3	21,2	29,4	0,13
90	0,0015	54,5	0,00092	9,0	26,5	29,4	0,16
111	0,0019	85,5	0,00144	11,1	14,4	13,0	0,09
136	0,0023	110	0,00186	16,3	9,7	7,1	0,06
145	0,0025	120	0,00203	17,4	7,6	5,2	0,05
168	0,0028	143	0,00242	20,2	4,8	2,9	0,03
175	0,0030	150	0,00254	21,0	4,0	2,3	0,02
193	0,0033	168	0,00284	23,2	1,8	1,0	0,01

En las tablas 14-16 se presentan los resultados de los ensayos de adsorción con filtros fabricados con arcilla modificada. Estos ensayos se realizaron de igual forma y bajo las mismas condiciones que los realizados con los filtros fabricados con arcilla natural, esto con el objetivo de comparar el efecto de la modificación de la arcilla sobre la capacidad de adsorción de níquel.

Los ensayos con filtros fabricados con arcilla modificada en los cuales se utilizó solución inicial de níquel en un rango de concentración de 0-210 ppm y con pH inicial de 8 arrojaron los resultados presentados en la tabla 14 donde se observa que el mayor porcentaje de adsorción alcanzado fué de aproximadamente 54% para una concentración inicial de níquel de 95 ppm. El porcentaje de adsorción se mantuvo entre 45-54% para concentraciones iniciales de níquel entre 60 y 120 ppm. Para concentraciones iniciales de níquel entre 130 a 210 ppm el porcentaje de adsorción disminuyó a valores por debajo de 40 pero el valor de q_e se mantuvo entre 0.23 y 0.28 mg Ni/g arcilla.

El valor máximo que se alcanzó para q_e es de 0.32 mg de níquel por g de arcilla, para una concentración inicial de la solución de níquel de 100 a 115 ppm.

Tabla 14. Resultados de los ensayos de adsorción con filtros elaborados con arcilla modificada. pH 8 de la solución inicial. 30 minutos de contacto solución níquel-filtro. 120 mL de solución de níquel. Concentración solución inicial de níquel: 0-210 ppm

Co ppm	Co M	Ce ppm	Ce M	Cantidad máxima precipita	Cantidad adsorbe	% Adsorción	qe mg/g
37	0,0006	25,4	0,00043	0	11,7	31,5	0,07
62	0,0010	30	0,00051	3,7	28,3	45,6	0,17
95	0,0016	34,6	0,00058	9,5	50,9	53,6	0,31
100	0,0017	40	0,00068	10,0	50,0	50,0	0,30
105	0,0018	41	0,00069	10,5	53,5	51,0	0,32
115	0,0019	50,7	0,00086	11,5	52,8	45,9	0,32
132	0,0022	70	0,00118	15,8	46,2	35,0	0,28
150	0,0025	85	0,00144	18,0	47,0	31,3	0,28
178	0,0030	115	0,00194	21,4	41,6	23,4	0,25
210	0,0035	147	0,00248	25,2	37,8	18,0	0,23

En la tabla 15 se observa que para los filtros elaborados con arcilla modificada y ensayados con solución de níquel en un rango de concentración inicial de 0 a 190 ppm y con pH inicial 4, el mayor porcentaje de adsorción de níquel logrado fue de 64%, para una concentración inicial de níquel en solución entre 70 y 87 ppm. Al igual que en los casos anteriores, el empleo de soluciones de concentración inicial de níquel de 108 ppm y mayores, el porcentaje de adsorción disminuye gradualmente, posiblemente debido a los efectos de saturación de la arcilla. En este caso el valor de q_e se mantiene ente 0.33 y 0.36 mg/g.

Tabla 15. Resultados de los ensayos de adsorción con filtros elaborados con arcilla modificada. pH 4 de la solución inicial. 30 minutos de contacto solución níquel-filtro. 120 mL de solución de níquel. Concentración solución inicial de níquel: 0-190 ppm

Co ppm	Co M	Ce ppm	Ce M	Cantidad máxima precipita	Cantidad adsorbe	% Adsorción	qe mg/g
30	0,0005	18	0,00030	0	12	40	0,07
46	0,0008	18	0,00030	0	28	60,9	0,17
70	0,0012	21	0,00035	4,2	44,8	64,0	0,27
87	0,0015	26	0,00044	5,2	55,8	64,1	0,33
108	0,0018	37	0,00063	10,8	60,2	55,7	0,36
125	0,0021	53	0,00090	15	57	45,6	0,34
148	0,0025	76	0,00128	17,8	54,2	36,6	0,33
163	0,0028	93	0,00157	19,6	50,4	30,9	0,30
174	0,0029	104	0,00176	20,9	49,1	28,2	0,29
190	0,0032	120	0,00203	22,8	47,2	24,8	0,28

Los resultados obtenidos para los ensayos de adsorción de los filtros fabricados con arcilla modificada y en los cuales se utilizaron soluciones de níquel de pH inicial 2, presentaron bajos porcentajes de adsorción, no superiores al 15 % para todo el rango de concentraciones iniciales de níquel en solución tal como se observa en la tabla 16. El mayor porcentaje de adsorción fue de aproximadamente 14% para una concentración inicial de níquel entre 90 y 112 ppm.

En la tabla 16 también se presentan los valores de q_e para cada ensayo, los cuales en todos los casos fueron menores a 0.1 mg de Ni/g arcilla. Es de notar, por lo tanto, que el filtro fabricado con arcilla modificada y ensayado con soluciones de pH inicial 2 no tiene una buena capacidad de adsorción de níquel, si se le compara con lo presentado en las tablas anteriores (tablas 14 y 15) para el mismo tipo de filtro pero utilizado en condiciones de mayor pH. Como se mencionó antes, la arcilla puesta en contacto con soluciones ácidas puede sufrir daños en su estructura mineral, que afectan la capacidad adsorbente.

Tabla 16. Resultados de los ensayos de adsorción con filtros elaborados con arcilla modificada. pH 2 de la solución inicial. 30 minutos de contacto solución níquel-filtro. 120 mL de solución de níquel. Concentración solución inicial de níquel: 0-230 ppm

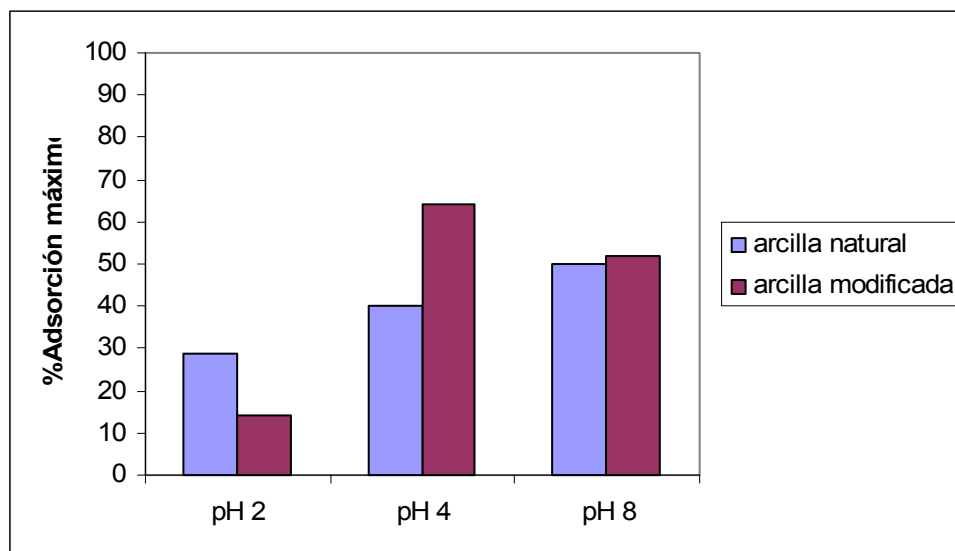
Co ppm	Co M	Ce ppm	Ce M	Cantidad máxima precipita	Cantidad adsorbe	% Adsorción	qe mg/g
30	0,0005	28	0,00047	0	2	6,7	0,01
50	0,0008	46	0,00078	0	4	8,0	0,02
70	0,0012	62	0,00105	4,2	3,8	5,4	0,02
92	0,0016	70	0,00118	9,2	12,8	13,9	0,08
112	0,0019	85	0,00144	11,2	15,8	14,1	0,09
131	0,0022	102	0,00172	15,7	13,3	10,1	0,08
157	0,0027	127	0,00215	18,8	11,2	7,1	0,07
165	0,0028	135	0,00228	19,8	10,2	6,2	0,06
193	0,0033	165	0,00279	23,2	4,8	2,5	0,03
230	0,0039	200	0,00338	27,6	2,4	1,0	0,01

En términos generales, si se comparan los resultados logrados en los ensayos de adsorción, (ver figura 21) se puede observar que el empleo de arcilla modificada puede mejorar los niveles de adsorción del filtro en el caso de soluciones con concentraciones de níquel de hasta 80 a 90 ppm y pH de 4 y 8. A pH 2, sin importar el tipo de arcilla empleado, se producen bajos niveles de adsorción debido posiblemente al efecto destructivo de la solución ácida sobre la arcilla. En este comportamiento, también se podría pensar que la presencia aumentada de

iones H^+ a bajo pH promovería una situación de competencia entre estos iones y los iones de metal por los sitios de intercambio.

En este aspecto, es importante señalar que el pH de las soluciones acuosas es un importante parámetro controlante en los procesos de adsorción. En un medio de alta acidez, la superficie del mineral de arcilla estará completamente cubierta con iones H_3O^+ y los iones Ni^{++} deberán competir fuertemente con éstos por los sitios para adsorción. Con el incremento en el pH, el efecto de la competencia con los iones hidronio disminuye y los iones de níquel cargados positivamente son adsorbidos sobre los sitios libres del adsorbente. Esto significa que los sitios activos sobre la superficie de la arcilla son débilmente acidificados y con el incremento en el pH, ellos son gradualmente desprotonados haciendo disponibles más y más sitios para la adsorción de iones del metal. [21]

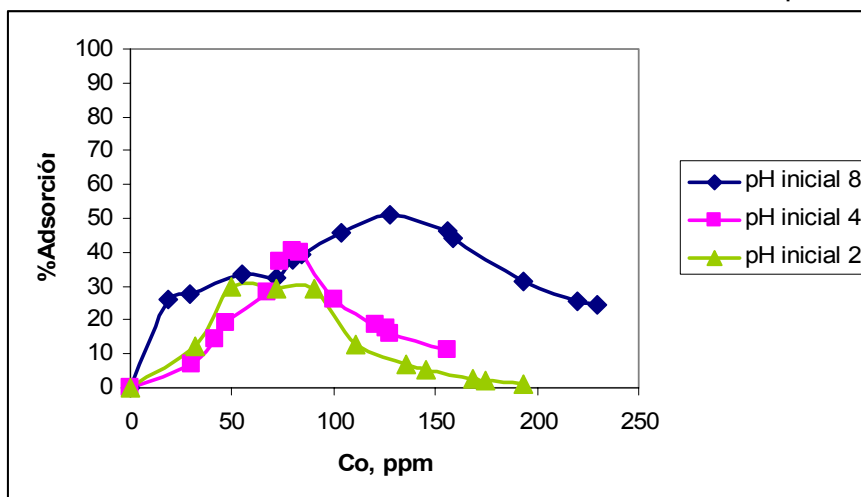
Figura 21. Gráfico comparativo %Adsorción máximo arcilla natural y arcilla modificada



4.6. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE NÍQUEL EN LA ADSORCIÓN

Para observar el efecto de la concentración inicial de níquel sobre el porcentaje de adsorción alcanzado, se construye la gráfica %Adsorción en función de la concentración inicial de níquel en la solución, para el filtro fabricado con arcilla natural (fig 22) y para el filtro de arcilla modificada (fig. 23). Cada gráfica consta de tres curvas, una para cada pH inicial de la solución (2-4-8), con el objetivo de observar la influencia de esta variable en el proceso de adsorción con el filtro.

Figura 22. Gráfico concentración inicial de níquel vs %Adsorción, filtros fabricados con arcilla natural. pH inicial de la solución de níquel 8, 4 y 2. 120 ml de solución de níquel. 30 minutos de recirculación. Concentración inicial de níquel 0-230 ppm



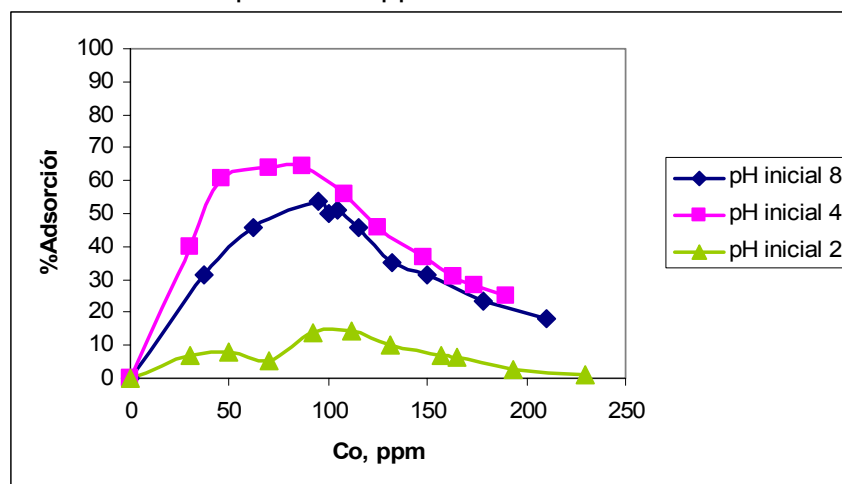
En la figura 22 se observa el efecto de la concentración inicial de Ni y el pH inicial de la solución, sobre el porcentaje de adsorción alcanzado utilizando el filtro fabricado con arcilla natural. Entre mayor sea el pH de la solución inicial, se logra un mayor porcentaje de adsorción para todo el rango de concentraciones estudiado y con el aumento de la concentración inicial, el porcentaje de adsorción aumenta hasta un valor máximo a partir del cual comienza a disminuir. Este

comportamiento es muy común y se encuentra en diferentes estudios de adsorción de níquel utilizando arcillas. [21]

Utilizando filtros fabricados con arcilla natural, se logró un máximo porcentaje de adsorción de aproximadamente 55%, a partir de una solución de níquel de pH inicial 8 y concentración inicial 130ppm. Además se obtuvo un porcentaje de adsorción superior al 40% para soluciones de concentración inicial entre 100 y160 ppm.

Para las tres curvas de la figura 22, con una solución de concentración inicial de níquel entre 75-80 ppm se logran porcentajes de adsorción cercanos al 30%. Además para las curvas de pH inicial 4 y 2, cuando se trabaja con soluciones de concentración inicial de níquel mayores a 100 ppm el porcentaje de adsorción baja hasta valores menores al 20%. En el caso de pH 8 esta disminución en la adsorción no es tan pronunciada.

Figura 23. Gráfico concentración inicial de níquel vs %Adsorción, filtros fabricados con arcilla modificada con SDS 80Mm durante 1h. pH inicial de la solución de níquel 8, 4 y 2. 120 ml de solución de níquel. 30 minutos de recirculación. Concentración inicial de níquel 0-230 ppm



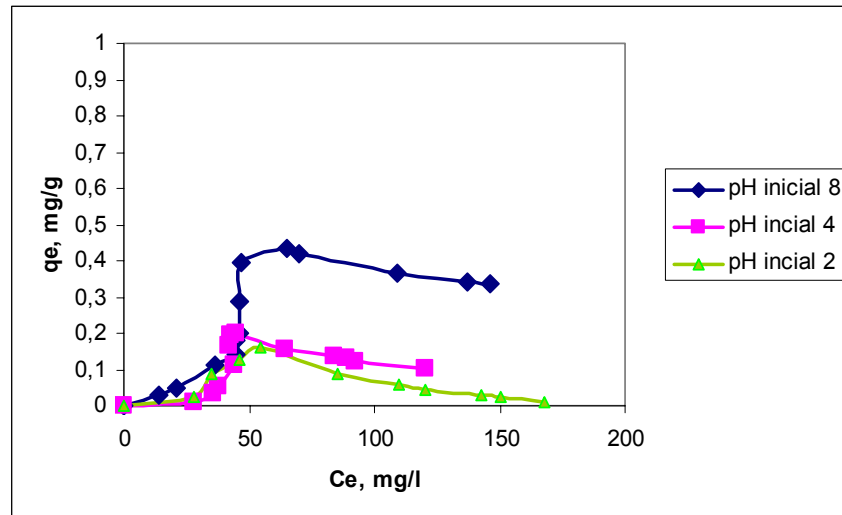
En la figura 23 obtenida a partir de los ensayos utilizando filtros fabricados con arcilla modificada, se observa el efecto del pH de la solución inicial y la concentración inicial de níquel en la solución sobre la capacidad de adsorción del filtro. Las curvas para pH inicial de 8 y 4 presentan los mayores porcentajes de adsorción, por lo que entre mayor sea el pH de la solución inicial mayor será la posibilidad de que el níquel sea adsorbido, mientras que la curva para pH inicial 2 arrojó resultados muy bajos de adsorción, situación es la cual no sería recomendable la aplicación del filtro. De igual forma, el porcentaje de adsorción, para todos los casos, aumenta con el aumento de la concentración inicial de níquel en la solución, hasta un valor máximo a partir del cual comienza a disminuir con el aumento de la concentración inicial.

Como se mencionó antes, este comportamiento puede estar asociado con efectos de la saturación de los sitios activos de adsorción en la arcilla. Como se puede observar al comparar las figuras 22 y 23, seguramente la saturación de la arcilla modificada se logra a menores concentraciones iniciales de metal en la solución, obteniéndose mayores niveles de adsorción cuando el pH de trabajo es más elevado (4 y 8).

4.7. TRAZADO DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción para la adsorción de níquel, con filtros fabricados con arcilla natural y filtros fabricados con arcilla modificada, a partir de soluciones de níquel de concentración inicial de 0-230 ppm y de pH inicial 2, 4 y 8, se obtuvieron graficando q_e (cantidad de níquel adsorbida sobre la arcilla) en función de C_e (concentración de equilibrio de níquel en la fase líquida), obtenidos en cada ensayo. Los valores de q_e y C_e se presentan en las tablas 10-15.

Figura 24. Isotherma de adsorción, filtros fabricados con arcilla natural. Ensayos de adsorción con 120 mL de solución de níquel. Concentración inicial níquel 0-230 ppm. pH inicial de la solución 8, 4 y 2. 30 minutos de recirculación

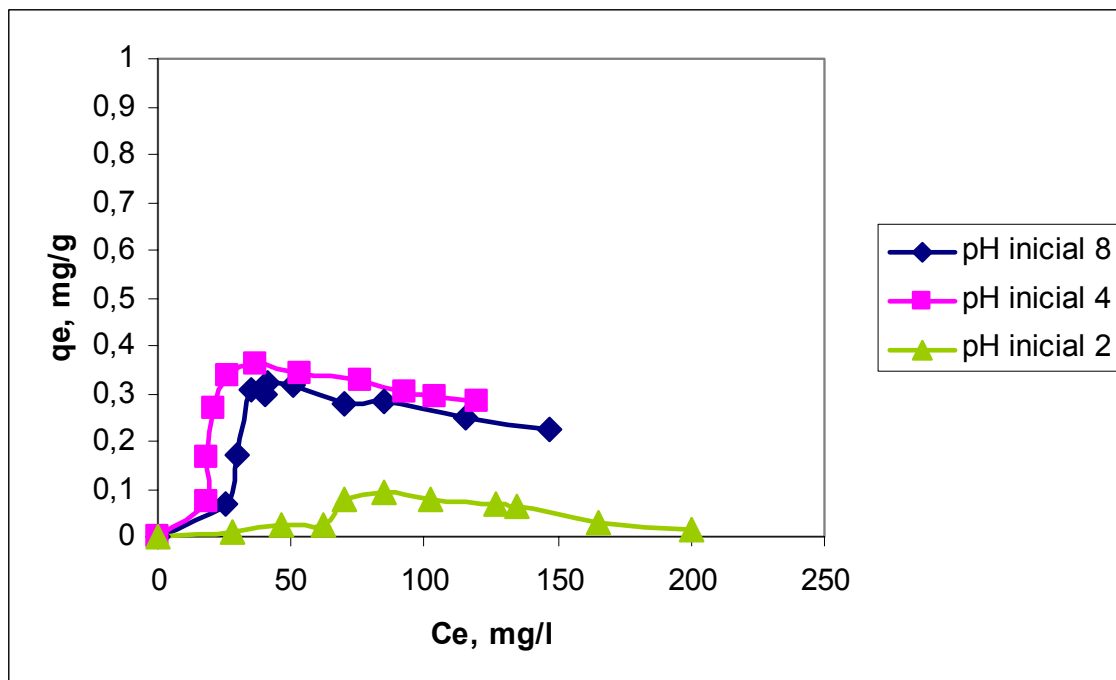


En la figura 24 se presenta las isoterma de adsorción para la adsorción de níquel con filtros fabricados con arcilla natural, y se estudia el efecto del pH inicial de la solución sobre la correspondiente isoterma. La curva obtenida utilizando soluciones de níquel de pH inicial 8 presenta los valores más altos de q_e , lo que indica que en general la cantidad adsorbida de níquel por unidad de masa de arcilla, aumenta con el aumento en el pH.

Como se había mencionado antes, el valor de q_e , es decir, la cantidad de níquel adsorbido por gramo de arcilla, para las tres curvas de la figura 24, aumenta hasta un valor máximo y luego disminuye con una tendencia a estabilizarse. Por lo tanto, se tomó el valor máximo como la cantidad máxima de níquel que es posible adsorber sobre el filtro, bajo las condiciones estudiadas (concentraciones menores a 200ppm). Para el filtro fabricado con arcilla natural, cuando se emplean soluciones de níquel de pH inicial 8, se logra un máximo de 0.45 mg de níquel adsorbido por gramo de arcilla, mientras que cuando se trabaja con soluciones de níquel de pH 4 y pH 2 la máxima cantidad de níquel que se adsorbe sobre la arcilla es de 0.2 mg/g y 0.15 mg/g, respectivamente.

Las isothermas que se presentan en la figura 24, se asemejan a la isoterma tipo s de la clasificación según Giles (ver figura 9). La parte inicial de la curva indica que la adsorción se ve facilitada mientras aumenta la concentración inicial de níquel en la solución. Estas isothermas indican: i) una interacción específica entre soluto y adsorbente; ii) una atracción intermolecular moderada y iii) competencia entre el soluto, el solvente y moléculas adsorbidas por los sitios específicos de adsorción. [28]. Las isothermas obtenidas sugieren una influencia de los diferentes iones en solución sobre el proceso de adsorción; por lo que a bajas concentraciones de níquel, los diversos iones presentes en la solución compiten con los cationes metálicos, por los sitios activos de intercambio en la arcilla. Además, a medida que se aumenta la concentración de níquel en la solución, es más factible la saturación de la superficie de la arcilla.

Figura 25. Isotherma de adsorción, filtros fabricados con arcilla modificada con SDS 80mM. Ensayos de adsorción con 120mL de solución de níquel, concentración inicial níquel: 0-200 ppm. pH inicial solución: 2-4-8. 30 min. Recirculación



En la figura 25 se presentan las isothermas de adsorción para la adsorción de níquel en filtros fabricados con arcilla modificada. Como se puede observar, con soluciones de níquel de pH inicial 4 y 8, se obtienen los valores más altos de q_e , alrededor de 0.3-0.35 mg de Ni por g de arcilla, mientras que para soluciones de pH inicial 2, la cantidad máxima de níquel que se adsorbe sobre la arcilla es tan sólo de aproximadamente 0.1 mg/g. Por lo tanto, se hace evidente que es necesario trabajar los filtros con soluciones de pH inicial de 4 o superior para lograr los mejores resultados de adsorción posibles al utilizar el filtro fabricado con arcilla modificada.

Las isothermas de la figura 25 también se asemejan a la isoterma tipo S según la clasificación de Giles. (Ver figura 9). Son isothermas con una etapa inicial convexa con respecto al eje de concentración (cóncava hacia arriba) y luego se vuelve convexa hacia arriba lo que indica una adsorción favorable. En el caso de los filtros con arcilla modificada también es posible la presencia de efectos de saturación, aunque esta ocurriría a menores valores de concentración de níquel.

Las isothermas obtenidas de los ensayos de adsorción de níquel en solución utilizando filtros fabricados con arcilla natural y filtros fabricados con arcilla modificada, se analizaron a través de su ajuste al modelo de Langmuir graficando C_e vs C_e/q_e y el modelo de Freundlich graficando $\ln C_e$ vs $\ln q_e$ (Ver figuras 26 y 27). Este ajuste se realizó hasta el valor máximo de q_e que representa el punto de saturación de la arcilla.

Fig. 26 Representación mediante el modelo de Freundlich para las isotermas de adsorción de los filtros fabricados con arcilla natural

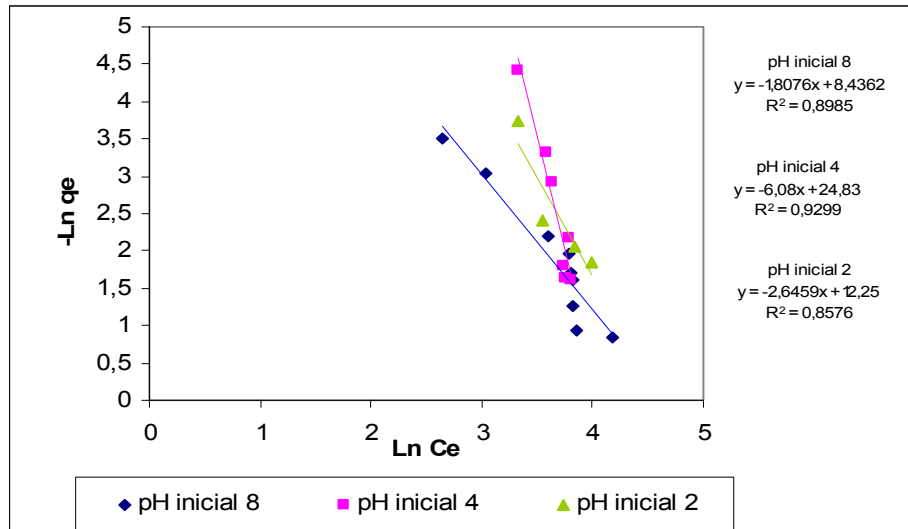
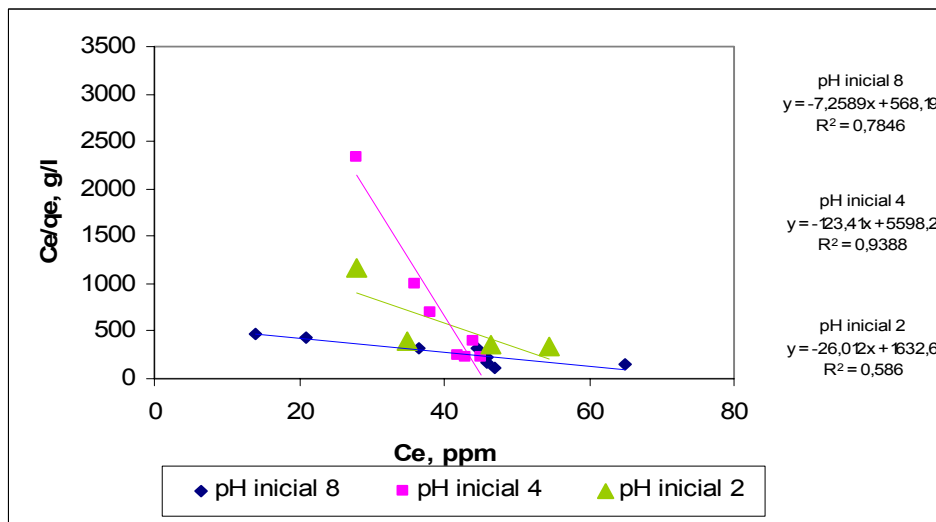


Fig. 27 Representación mediante el modelo de Langmuir de las isotermas de adsorción de los filtros fabricados con arcilla natural



A partir del ajuste a los modelos se obtienen los parámetros de Langmuir y Freundlich, los cuales se presentan en las tablas 17 y 18. Las isotermas

presentan en todos los casos una mayor tendencia al ajuste al modelo de Freundlich.

Tabla 17. Parámetros de Langmuir. Tabla 18. Parámetros de Freundlich.
Adsorción utilizando filtros de arcilla natural

pH	K_L [l/g]	a_m [mg/g]	r^2
8	-0.013	-0.14	0.7846
4	-2.21^{-3}	-8.1^{-3}	0.9388
2	-0.016	-0.038	0.5862

pH	K_f [l/g]	n [mg/g]	r^2
8	0.0002	0.55	0.8985
4	1.6^{-11}	0.16	0.9299
2	6^{-6}	0.38	0.8576

De igual forma, en las figuras 28 y 29 se presenta el ajuste de las isotermas de adsorción, obtenidas para los filtros fabricados con arcilla modificada, a los modelos estudiados. Los modelos de Freundlich y Langmuir no se ajustan correctamente a los resultados. En las tablas 19 y 20 se presentan los parámetros obtenidos a partir del ajuste, utilizando las ecuaciones (2) y (5).

Fig. 28 Representación mediante el modelo de Freundlich para las isotermas de adsorción de los filtros fabricados con arcilla modificada con SDS 80mM

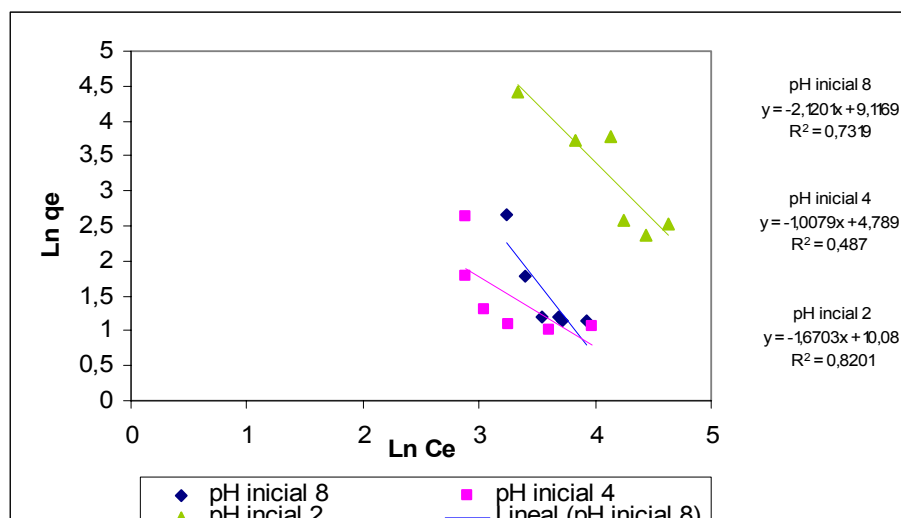


Fig. 29 Representación mediante el modelo de Langmuir para las isothermas de adsorción de filtros fabricados con arcilla modificada con SDS 80mM

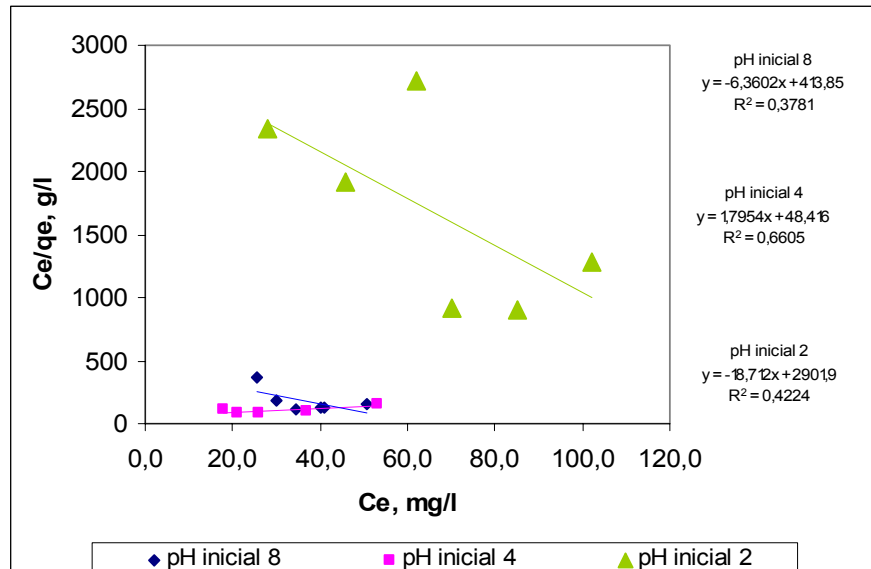


Tabla 19. Parámetros de Langmuir. Tabla 20. Parámetros de Freundlich.
Adsorción utilizando filtros de arcilla modificada

pH	K_L [l/g]	a_m [mg/g]	r^2	pH	K_f [l/g]	n [mg/g]	r^2
8	-0.015	-0.16	0.3781	8	1.1^{-4}	0.47	0.73
4	0.037	0.56	0.6605	4	8.3^{-3}	0.99	0.49
2	-6.45^{-3}	-0.053	0.4224	2	4.2^{-5}	0.59	0.82

4.8. ENSAYOS DE ADSORCIÓN CON EFLUENTES REALES

Se trabajó con una solución de la empresa de electrorecubrimientos Fantaxías Ltda., que fue obtenida de trabajos de investigación previos y que proviene del punto M5, (Anexo 1) correspondiente al primer lavado de la sección de niquelado

brillante, este punto de efluentes de la empresa tiene la mayor concentración de Níquel y no hay presencia de cianuros. [27] El efluente trabajado, inicialmente se caracterizó midiendo el pH y determinando las concentraciones de níquel, cobre y cinc, cuyos resultados se presentan en la tabla 21.

Tabla 21. Caracterización inicial de efluentes reales trabajados

pH	8
Níquel	115 ppm
Cobre	4 ppm
Cinc	0.9 ppm
Cianuros	No presenta

Empleando las muestras del efluente mencionado cuya composición global se muestra en la tabla 21, se realizaron ensayos de adsorción utilizando filtros fabricados con arcilla natural y filtros fabricados con arcilla modificada. Los ensayos fueron llevados a cabo de igual forma que los realizados con soluciones sintéticas de níquel, utilizando 120 mL de solución y recirculándola durante 30 minutos a través del filtro.

Tabla 22. Resultados obtenidos en ensayos de adsorción con efluentes reales. 120ml de solución, 30 minutos de contacto

TIPO DE FILTRO	Co, ppm	%Adsorción	%Remoción
Filtro de arcilla modificada	115	47	60
Filtro de arcilla natural	115	35	47

En la tabla 22 se presentan los resultados de los ensayos de adsorción para efluentes reales utilizando las dos clases de filtro. Se observa que para una solución de concentración inicial de 115 ppm y pH inicial de 8, al utilizar un filtro fabricado con arcilla modificada, se logra un porcentaje de adsorción de 47%, mientras que al utilizar un filtro fabricado con arcilla natural el porcentaje de adsorción que se alcanza es del 35 %, lo que sugiere una mayor capacidad de adsorción del filtro fabricado con arcilla modificada con SDS 80 mM con respecto al filtro fabricado con arcilla natural, para las mismas condiciones de trabajo. Además al comparar estos resultados con los obtenidos al utilizar soluciones sintéticas de níquel, se observa que el porcentaje de adsorción es cercano pero un poco menor, lo que indica que al utilizar efluentes reales, diferentes factores a los ya estudiados pueden estar interfiriendo en el proceso de adsorción.

5. CONCLUSIONES

- Se diseñó un filtro con alta permeabilidad, resistencia mecánica apropiada y fácil manipulación, que consta de un cuerpo filtrante compuesto de mezclas de arcilla, gravilla y silicato de sodio distribuidas en tres zonas de adsorción.
- De los tres pH ensayados los mejores niveles de adsorción de níquel se lograron con soluciones de pH 4 cuando se empleó arcilla modificada y de pH 8 usando arcilla natural.
- Con el filtro diseñado en este proyecto se obtuvo una remoción total de metal superior al 60% en la mayoría de los casos, mediante el efecto combinado de precipitación-adsorción sobre la arcilla.
- Los mejores resultados de adsorción se lograron con arcilla modificada, aunque su saturación se produce a concentraciones relativamente bajas de metal (80 a 90 ppm).

6. RECOMENDACIONES

- Estudiar diferentes proporciones de los componentes de la mezcla utilizada, para optimizar la misma, tratando de aumentar el contenido de arcilla en el filtro y en lo posible disminuir la cantidad de silicato de sodio, ya que éste tiende a modificar el pH de la solución.
- Ampliar el estudio de adsorción a otras condiciones experimentales, para estrechar el rango de concentraciones en las cuales es más efectivo el filtro.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Faiza Bergaya, Gerhard Lagaly. Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science* 19 (2001) 1–3
2. Marques Palermo de Aguiar, Mónica Regina y Cardoso Novaes, Amanda. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos, Universidad de Río de Janeiro. São Paulo Nov./Dec. (2002).
3. Gonzalez, L. Jose Manuel. Arcillas como minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales. (2000).
4. Bennett, R. H. & Hulbert, M. H. (1986). "Clay Microstructure". Published by D. Reidel Publishing Company. 161 pp.
5. Treybal Robert. Operaciones de transferencia de masa. 2da. Edición. Mc. Graw Hill. 350-425 pp.
6. McCabe Warren L. Operaciones unitarias en ingeniería química. 4ta. Edición. Mc. Graww Hill. 236-265 pp.
7. Bolger, R. "Industrial Minerals in Pharmaceuticals". *Industrial Minerals*. August. (1995) pp. 52-63.
8. AFS. Manual de arenas para fundición. (1971). 85-103 pp.
9. Newman, A. C. D. & Brown, G. (1987). "Chemistry of Clay Minerals". *Mineralogical Society Monograph n1 6*. Ed by Newman. A. C. D. Longman Scientific & Technical Mineralogical society. London. 480 pp.
10. D. Montoya, M. García R., E., Luque R., J., Martin-Vivaldi C., J. L. y R. Gonzalez, M. "Arcillas Industriales: Yacimientos y Aplicaciones". En: *Yacimientos Minerales*. Editores: R. Lunar y R. Oyarzun. Editorial Centro de Estudios Ramon Areces, S. A. (1991).
11. M. A. Simões D. e P. A Arroyo, Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá-PR-Brasil, Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, Escola

de Química/UFRJ, CENPES/PETROBRAS, Rio de Janeiro. Estudos de Remoção de Cromo

12. Fair G. Y Gaiyer C., Purificación de aguas y tratamiento y remoción de aguas residuales. Ingeniería Sanitaria y de aguas residuales. Editorial Limusa, undécima reimpresión, Tomo II (1996) 209-212
13. Environmental Systems, The use of inexpensive adsorbents to remove pollutants from wastewater, Vol 36 (1994) 41-71
14. Barnes L., Dorairaja M. Y Zela M., A feasibility study of removal of chromium from selected contaminated sites, Wastewater Vol. 35 (1990) 446-459.
15. Breen, C., Watson, R. Acid-activated organoclays: preparation, characterization and catalytic activity of polycation-treated bentonites. Applied Clay Science. (1998) pp. 479 – 494.
16. D. F.. Lovera D; I. Vásquez; L. Puente; J Quiñónez; & V Arias. Planta piloto de procesos secuenciales en la remediación de efluentes industriales - Parte I, Perú (2000).
17. T. Vengáis, R. Binkiene, A. Sveikauskaite. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. (2000)
18. M.G.F. Rodriguez. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. (2003)
19. J. Echeverría, J. Indurain, E. Churio, J. Garrido. Simultaneous effect of pH, temperatura, ionic strength, and inicial concentration on the retention of Ni on illite. (2002)
20. Somnath Mukherjee, Sunil Kumar. Removal of aqueous Nickel using laterite as a low-cost adsorbent. (2006)
21. Susmita Sen Gupta, Krishna G. Bhattacharyya. Adsorption of Ni on clays. (2005)
22. Ozlem Oter, Husamettin Akcay. Use of natural clinoptilolite to improve water quality: sorption and selectivity studies of lead, copper, zinc, and nickel. (2007)

23. Velcon Filters, Inc. CO-718 Series Cartridges for Fuel and Oil Treatment. (2002).
24. Aguilera D. Antonio, Rojas Orlando. Formulación de surfactantes y especies alcalinas en el destintado por flotación. CIADICYP. (2002)
25. Salager Jean-Louis. Surfactantes en solución acuosa. Laboratorio FIRP Escuela de ingeniería química, Universidad de los Andes. Venezuela, (1987).
26. Reyes E. Jose Andrés. Adsorción de Ni^{2+} presente en efluentes de la industria de electrorecubrimientos mediante arcilla naturales modificadas. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, (2007).
27. Querrero Gomez, Andres Javier y Romero Cabezas, Ludwink Manuel. Evaluación de la carga contaminante de los vertimientos líquidos de la empresa de herrajes Fantaxias Ltda. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. Tesis (pregrado), (2006)
28. Fernández Maria. Comportamiento de plaguicidas en suelos de Andalucía Occidental y Bajo Alentejo: Efecto de la adición de enmiendas orgánicas. Universidad de Sevilla. Sevilla (2004).
29. Barrera Castro, Marcy y Mejía Rojas, Adriana. Preparación de nanocompuestos de polímero silicato usando bentonitas colombianas modificadas. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. Tesis (pregrado), (2006).
30. (<http://www.gsaresources.com/smz.html>)
31. (http://scienceofspectroscopy.info/wiki/index.php=Infrared_Spectroscopy)
32. (<http://sciencedirect.com/>)
33. (http://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy)
34. (<http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/irspec1.htm>)
35. (http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Tema_09_OtrosMin_2_3.htm)

ANEXOS

Anexo 1. Diagrama de Operación actualizado de la sección Galvanica de la empresa FANTAXIAS LTDA

