

**ADSORCIÓN COMPETITIVA DE IONES  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , PRESENTES EN  
SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE ARCILLA BENTONÍTICA MODIFICADA  
CON DODECIL SULFATO DE SODIO.**

**Ing. SANDRA LILIANA MESA ESPITIA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2011**

**ADSORCIÓN COMPETITIVA DE IONES  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , PRESENTES EN  
SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE ARCILLA BENTONÍTICA MODIFICADA  
CON DODECIL SULFATO DE SODIO.**

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE MAGISTER EN  
INGENIERÍA DE MATERIALES**

**Ing. SANDRA LILIANA MESA ESPITIA**

**DIRECTOR: PhD Gustavo Neira Arenas**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2011**

*A mis padres y hermanas porque sin su apoyo no hubiese sido posible...*

## **AGRADECIMIENTOS**

Como autora de este trabajo quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a:

Al Departamento Administrativo de Ciencia y Tecnología e Innovación COLCIENCIAS, por su apoyo económico mediante el programa Jóvenes Investigadores y el proyecto de investigación: Desarrollo y aplicación de organoarcillas bentoníticas colombianas para la obtención de nuevos materiales poliméricos y filtros cerámicos.

Al Profesor Gustavo Neira y a los profesores de la Maestría en Ingeniería de Materiales por sus valiosos aportes y orientación durante este proceso.

A Robin porque con su compañía y paciencia hizo que todo fuera más sencillo.

A mis compañeros y amigos del GIMBA por su colaboración e intercambio de ideas durante el proceso de la maestría.

## CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN .....	16
2. HIPÓTESIS.....	19
3. MARCO TEÓRICO .....	20
3.1 MINERALES ARCILLOSOS.....	20
3.1.1 ESTRUCTURA DE LOS MINERALES ARCILLOSOS:.....	20
3.1.2 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS MINERALES ARCILLOSOS.....	22
3.2 COMPORTAMIENTO DEL CU, NI Y ZN EN SOLUCION ACUOSA .....	26
3.2.1 QUÍMICA DEL COBRE EN SOLUCIÓN <sup>20,21</sup> : .....	26
3.2.2 QUÍMICA DEL ZINC EN SOLUCIÓN <sup>22,23</sup> .....	28
3.2.3 QUÍMICA DEL NÍQUEL EN SOLUCIÓN <sup>23,24</sup> .....	29
3.3 EL PROCESO DE ADSORCIÓN .....	31
3.3.1 PARÁMETROS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN.....	35
3.3.2 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DE ADSORCIÓN .....	37
3.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	38
3.5 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y FUERZA IÓNICA <sup>31</sup> .....	41
4. ANTECEDENTES.....	45
5. METODOLOGÍA .....	49
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA NATURAL .....	50
5.1.1 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (A.A) .....	51
5.1.2 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	51
5.1.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR).....	51
5.1.4 POTENCIAL ZETA .....	52
5.2 MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA CON DODECIL SULFATO DE SODIO.....	52
5.3 ESTUDIO DE VARIABLES DE ADSORCIÓN DE CU <sup>2+</sup> NI <sup>2+</sup> Y ZN <sup>2+</sup> SOBRE ARCILLA MODIFICADA.....	54

5.3.1 DETERMINACIÓN DEL pH DE ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ SOBRE ARCILLA MODIFICADA .....	55
5.3.2 EFECTO DE LA CANTIDAD DE ARCILLA SOBRE LA ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ .....	55
5.3.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE LOS IONES EN SOLUCIÓN SOBRE LA ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ .....	56
5.3.4 EFECTO DE LA FORTALEZA IÓNICA DE LA SOLUCIÓN SOBRE LA ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ .....	56
5.4 DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	57
5.5 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS DE ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ Y $\text{Zn}^{2+}$ .....	57
5.6 CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE ADSORCIÓN COMPETITIVA DE $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ Y $\text{Zn}^{+2}$ SOBRE BETONITA MODIFICADA.....	58
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	60
6.1 CARACTERIZACIÓN DE ARCILLA NATURAL .....	60
6.1.1 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (A.A) .....	60
6.1.2 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	61
6.1.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....	63
6.1.4 POTENCIAL ZETA .....	64
6.2 ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ SOBRE ARCILLA NATURAL Y MODIFICADA. ....	65
6.3 ESTUDIO DE VARIABLES DE ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ Y $\text{Zn}^{2+}$ SOBRE ARCILLA MODIFICADA.....	66
6.3.1 DETERMINACIÓN DEL pH DE ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ SOBRE ARCILLA MODIFICADA. ....	66
6.3.2 EFECTO DE LA CANTIDAD DE ARCILLA SOBRE LA ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ .....	67
6.3.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE LOS METALES EN SOLUCIÓN.....	71

6.3.4 EFECTO DE LA FORTALEZA IÓNICA DE LA SOLUCIÓN.....	75
6.4 DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	77
6.5 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS DE LA ADSORCIÓN DE $Cu^{+2}$ , $Ni^{+2}$ Y $Zn^{+2}$ .....	85
6.5.1 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS.....	85
6.5.2 PARÁMETROS CINÉTICOS.....	90
6.6 CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE ADSORCIÓN COMPETITIVA DE $Cu^{+2}$ , $Ni^{+2}$ Y $Zn^{+2}$ SOBRE ARCILLA MODIFICADA.....	93
7 CONCLUSIONES .....	98
BIBLIOGRAFIA.....	101
ANEXO .....	107

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.</i> Estructura laminar de las Bentonitas .....	21
<i>Figura 2.</i> Estructura ideal de un filosilicato 2:1.....	22
<i>Figura 3.</i> Diagrama de Pourbaix para el Cu. ....	27
<i>Figura 4.</i> Diagrama de Pourbaix para el Zn. ....	29
<i>Figura 5.</i> Diagrama de Pourbaix para el Ni. ....	30
<i>Figura 6.</i> Metodología Experimental .....	50
<i>Figura 7.</i> Difractograma de arcilla natural .....	61
<i>Figura 8.</i> Efecto de la modificación con SDS sobre el pico característico de la montmorillonita.....	62
<i>Figura 9.</i> Espectro IR para la arcilla natural y modificada con SDS 50 mM.....	64
<i>Figura 10.</i> Curva de potencial Z vs pH para la arcilla natural y modificada. ....	65
<i>Figura 11.</i> Adsorción de $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ y $\text{Zn}^{+2}$ sobre Arcilla Natural (AN) y Modificada (AM) en soluciones individuales de cada ión. ....	66
<i>Figura 12.</i> Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu-Ni- Zn- $\text{H}_2\text{O}$ . ....	67
<i>Figura 13.</i> Adsorción de $\text{Cu}^{+2}$ y $\text{Ni}^{+2}$ en sistemas individuales para diferentes cantidades de arcilla modificada por litro de solución, R. ....	68
<i>Figura 14.</i> Adsorción de Cu, Ni y Zn en sistemas binarios para diferentes cantidades de arcilla modificada por litro de solución, R. ....	69
<i>Figura 15.</i> Adsorción de Cu, Ni y Zn en sistema ternario para diferentes cantidades de arcilla modificada por litro de solución, R. ....	71
<i>Figura 16.</i> Adsorción de Cu, Ni y Zn en sistemas individuales, para diferentes concentraciones iniciales de metal en solución. ....	72
<i>Figura 17.</i> Adsorción de Ni y Zn en sistemas binarios.....	73
<i>Figura 18.</i> Adsorción de Cu, Ni y Zn en el sistema ternario.....	75
<i>Figura 19.</i> Efecto de la fortaleza iónica de la solución sobre la adsorción de Cu, Ni y Zn.....	77
<i>Figura 20.</i> Isotermas de adsorción de Cu, Ni y Zn en sistemas individuales.....	78
<i>Figura 21.</i> Isotermas de adsorción para sistema binario Cu-Ni .....	78

<i>Figura 22.</i> Isotermas de adsorción para sistemas binarios Cu-Zn.....	79
<i>Figura 23.</i> Isotermas de adsorción para sistemas binarios Ni-Zn .....	79
<i>Figura 24.</i> Isotermas de adsorción para el sistema ternario Cu-Ni-Zn.....	80
<i>Figura 25.</i> Tipos de isotermas de adsorción <sup>67</sup> .....	81
<i>Figura 26.</i> Ajuste al modelo de Langmuir para las Isotermas de adsorción de Cu, Ni y Zn en el sistema individual. ....	81
<i>Figura 27.</i> Ajuste al modelo de Freundlich para las Isotermas de adsorción de Cu en el sistema individual. (a) un solo segmento, (b) ajuste a dos segmentos.....	83
<i>Figura 28.</i> Ajuste al modelo de Freundlich para las Isotermas de adsorción de Ni en el sistema individual. (a) un solo segmento, (b) ajuste a dos segmentos....	83
<i>Figura 29.</i> Ajuste al modelo de Freundlich para las Isotermas de adsorción de Zn en el sistema individual. (a) un solo segmento, (b) ajuste a dos segmentos. ....	83
<i>Figura 30.</i> Efecto de la temperatura sobre la adsorción de Cu <sup>2+</sup> .....	85
<i>Figura 31.</i> Efecto de la temperatura sobre la adsorción de Ni <sup>2+</sup> .....	86
<i>Figura 32.</i> Efecto de la temperatura sobre la adsorción de Zn <sup>2+</sup> .....	86
<i>Figura 33.</i> Grafica de ln kd vs 1/T para adsorción de Cu.....	87
<i>Figura 34.</i> Grafica de ln kd vs 1/T para adsorción de Ni .....	87
<i>Figura 35.</i> Grafica de ln kd vs 1/T para adsorción de Zn .....	87
<i>Figura 36.</i> Cinética de adsorción para Cu, Ni y Zn. ....	91
<i>Figura 37.</i> Ajuste de las cinéticas de adsorción de Cu al modelo de pseudo-segundo orden. ....	92
<i>Figura 38.</i> Ajuste de las cinéticas de adsorción de Ni al modelo de pseudo-segundo orden. ....	92
<i>Figura 39.</i> Ajuste de las cinéticas de adsorción de Zn al modelo de pseudo-segundo orden. ....	92
<i>Figura 40.</i> Efecto de la presencia de otros iones sobre la adsorción de Cu. ....	96
<i>Figura 41.</i> Efecto de la presencia de otros iones sobre la adsorción de Ni. ....	96
<i>Figura 42.</i> Efecto de la presencia de otros iones sobre la adsorción de Zn.....	97
<i>Figura 43.</i> Ajuste de las cinéticas de adsorción de Cu y Ni en sistema Cu-Ni al modelo de Langmuir multicomponente. ....	107

<i>Figura 44.</i> Ajuste de las cinéticas de adsorción de Cu y Zn en sistema Cu-Zn al modelo de Langmuir multicomponente. ....	108
<i>Figura 45.</i> Ajuste de las cinéticas de adsorción de Ni y Zn en sistema Ni-Zn al modelo de Langmuir multicomponente. ....	108
<i>Figura 46.</i> Ajuste de las cinéticas de adsorción de Cu en sistema ternario al modelo de Langmuir multicomponente. ....	109
<i>Figura 47.</i> Ajuste de las cinéticas de adsorción de Ni en sistema ternario al modelo de Langmuir multicomponente. ....	109
<i>Figura 48.</i> Ajuste de las cinéticas de adsorción de Zn en sistema ternario al modelo de Langmuir multicomponente. ....	110

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Modelos de Adsorción multicomponente. ....	40
Tabla 2. Condiciones de modificación de arcilla. ....	53
Tabla 3. Sistemas de adsorción ensayados. ....	54
Tabla 4. Variables según los experimentos realizados. ....	55
Tabla 5. Resultados de caracterización Arcilla Natural. ....	60
Tabla 6. Coeficientes de Langmuir para las isothermas de sistemas individuales. ....	82
Tabla 7. Coeficientes de Freundlich para las isothermas de sistemas individuales. ....	84
Tabla 8. Coeficientes de Freundlich para las isothermas de sistemas individuales. ....	84
Tabla 9. Parámetros termodinámicos para la adsorción de Cu, Ni y Zn. ....	88
Tabla 10. Constantes cinéticas obtenidas del ajuste al modelo de pseudo-segundo orden. ....	93
Tabla 11. Coeficiente de adsorción competitiva $\alpha$ , para $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ y $\text{Zn}^{+2}$ . ....	94

## RESUMEN

### TÍTULO:

**ADSORCIÓN COMPETITIVA DE IONES  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , PRESENTES EN SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE ARCILLA BENTONÍTICA MODIFICADA CON DODECIL SULFATO DE SODIO.\***

### AUTOR:

Sandra Liliana Mesa Espitia\*\*

### PALABRAS CLAVE:

Adsorción competitiva, metales pesados, organoarcilla, bentonita, contaminación, dodecil sulfato de sodio.

### DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo se estudió la adsorción competitiva de iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  sobre arcilla bentonítica, modificada con un tensoactivo aniónico con el fin de mejorar su afinidad por estos tres elementos. Las pruebas de adsorción se realizaron en función de la concentración inicial de los metales en solución, la cantidad de bentonita y la fortaleza iónica de la solución. Se realizaron ensayos de adsorción individual, binaria y ternaria para así observar el efecto que tiene la presencia simultánea de los tres metales. También se estudió su efectividad en la eliminación de iones a través de la elaboración y ajuste de isothermas de adsorción a modelos conocidos. Finalmente, se hizo un importante aporte al estudio de los sistemas de adsorción, calculando a partir de isothermas, el cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), el cambio en la entalpía estándar ( $\Delta H^0$ ) y el cambio de entropía estándar ( $\Delta S^0$ ) para la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , así como las constantes cinéticas y la velocidad inicial de adsorción sobre la arcilla modificada.

Se lograron remociones de hasta 98%, 85% y 75%, para adsorción individual, binaria y ternaria, respectivamente, demostrándose que la bentonita modificada con tensoactivo aniónico es una alternativa efectiva para el tratamiento de efluentes que contengan simultáneamente iones de Cu, Ni y Zn.

---

\* Trabajo de Investigación

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

## ABSTRACT

### TITLE:

**COMPETITIVE SORPTION OF  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  FROM AQUEOUS SOLUTIONS ONTO MODIFIED BENTONITE \***

### AUTOR:

Sandra Liliana Mesa Espitia\*\*

### KEYWORDS:

Competitive sorption, heavy metals, pollution, bentonite, sodium dodecyl sulfate, organoclay

### DESCRIPTION:

In this work, the competitive sorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  onto bentonite, modified with an anionic surfactant, was studied to improve its affinity for these three elements. The adsorption tests were performed at various concentrations of metals in solution, in the presence of different amounts of bentonitic clay and at different ionic strength. Adsorption tests were conducted on individual, binary and ternary systems, in order to evaluate the effect of the simultaneous presence of the other metals on each individual adsorption. The ion sorption effectiveness of the clay was also studied elaborating and adjusting sorption isotherms to recognized models. Finally, an important contribution to the understanding of sorption systems was made; free energy change ( $\Delta G^0$ ), enthalpy change ( $\Delta H^0$ ) and entropy change ( $\Delta S^0$ ), as well as the kinetic constant and the initial rate of sorption for the  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  sorption in the natural and modified clays were calculated.

Ion removals of up to 98%, 85% and 75% were achieved for individual, binary and ternary systems, respectively, showing that anionic surfactant modified bentonite is an effective alternative for the treatment of wastewater containing ions of Cu, Ni and Zn.

---

\* Research work

\*\* Physical-chemical engineering faculty. Master Materials Engineer. Director: Ph.D. Gustavo Neira Arenas

## 1. INTRODUCCIÓN

Con el crecimiento demográfico, el progreso de la civilización y la rápida industrialización que conlleva al consumo masivo de los recursos naturales, se han generado serios problemas de contaminación, deterioro del ambiente y daños no solo a la salud del hombre sino a todas las formas de vida. Las principales fuentes de contaminación del agua por agentes externos se derivan de los procesos de extracción y procesamiento de metales, los efluentes de aguas residuales procedentes de industrias basadas en procesos químicos, el uso de pesticidas y fertilizantes que contienen iones metálicos, entre otros<sup>1, 2,3</sup>. Ahora bien, el papel que han desempeñado los metales en el desarrollo industrial ha sido fundamental. Sin embargo, dicho desarrollo ha promovido en gran medida la contaminación del ambiente y es indispensable que se desarrollen líneas de investigación orientadas hacia la implementación de tecnologías adecuadas para reducir la contaminación existente ó para prevenir un aumento de la misma.

Datos reportados por numerosas investigaciones muestran que diferentes industrias son fuente de contaminación por vertido de metales, dentro de los que se destacan los cationes de Pb, Cd, Zn, Hg, Ag, Cu, Fe, Ni<sup>1,4,5</sup>. Los metales pesados son sustancias con una gran estabilidad química ante los procesos de biodegradación, sus propiedades químicas están fuertemente afectadas por su especial configuración electrónica. Estos compuestos, se incorporan en el organismo humano en pequeñas concentraciones a través de los alimentos, el agua y el aire. Aunque, en trazas, algunos (ag. cobre, selenio, zinc) son esenciales para mantener el metabolismo del hombre, en concentraciones más altas pueden conducir al envenenamiento pues tienden a bioacumularse<sup>1</sup>. La mayoría de los efluentes industriales contiene metales pesados, a veces en concentraciones no

muy elevadas, pero que a la vez exceden los límites permitidos por la ley para ser liberados al medio<sup>4</sup>.

El organismo encargado de la clasificación de los metales como peligrosos (pueden ocasionar daños a la salud humana) y potencialmente peligrosos (deben mantenerse bajo control) es la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos, al respecto esta organización presenta una lista de principales metales de interés toxicológico: aluminio, antimonio, arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo, cobalto, cobre, estaño, hierro, litio, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, plomo, selenio, talio, zinc. En Colombia, la legislación ambiental establece los límites de concentración permitidos en vertimientos mediante el decreto 1074 de 1997.

La necesidad de protección del ambiente genera la búsqueda y aplicación de alternativas que proporcionen soluciones a la prevención ó remediación de la contaminación ocasionada por iones metálicos. Los procedimientos existentes para la eliminación de estos iones pueden clasificarse basados en la acumulación de metales en plantas, es decir, procesos biológicos<sup>6</sup> ó en procesos fisicoquímicos<sup>7-12</sup> como precipitación, electrodeposición, osmosis inversa y adsorción. Los procesos biológicos no son apropiados debido a la posible propagación de los contaminantes. En contraste, los procesos de adsorción son económicamente favorables, permitiendo el aprovechamiento de las características texturales y de superficie de muchos sólidos naturales tales como las arcillas. La bentonita es un mineral arcilloso conformado en su mayoría por esmectitas, presenta una estructura en capas, es llamativa por su bajo costo en comparación con otros materiales y tiene propiedades especiales tales como elevada área superficial y alta capacidad de intercambio, que hacen de ella un excelente adsorbente<sup>13-16</sup>. Estas propiedades han sido comprobadas con éxito en la adsorción individual de varios elementos, pero su aplicación en la adsorción competitiva de metales requiere ser investigada.

En el presente trabajo de investigación, se estudió la remoción de iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  presentes en solución acuosa mediante una arcilla bentonítica modificada con dodecil sulfato de sodio, el objetivo general del trabajo aquí expuesto fue estudiar el efecto que tiene la presencia de varios iones metálicos en la solución, sobre la adsorción individual, situación más cercana a los casos que se presentan en efluentes industriales reales que requieren ser purificados. Se realizó un estudio para determinar las variables más influyentes en el proceso de adsorción de estos iones; además se establecieron las isothermas de adsorción correspondientes, tanto para los sistemas individuales como para los sistemas binarios y ternario. En la etapa metodológica siguiente se realizó un importante aporte al estudio de estos sistemas de adsorción, determinando a partir de los resultados, los parámetros termodinámicos y cinéticos para la adsorción individual de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Finalmente, con el fin de determinar la influencia de la presencia simultánea de metales en una solución, se calculó el coeficiente de adsorción competitiva para los sistemas evaluados.

## 2. HIPÓTESIS

A partir de resultados de experimentos realizados bajo condiciones exactas para cada uno de los iones es posible calcular un coeficiente de adsorción competitiva que permita determinar la influencia que tiene la presencia de varios iones metálicos en la solución, mediante este coeficiente, se podría observar la posible preferencia de la arcilla por alguno de los iones metálicos.

El proceso de adsorción competitiva de iones metálicos como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en arcillas bentoníticas modificadas con dodecil sulfato de sodio posee características termodinámicas y cinéticas favorables para su aplicación en la purificación de efluentes industriales.

### **3. MARCO TEÓRICO**

Un mineral es un sólido natural y homogéneo, generalmente formado por procesos inorgánicos, con una composición química y unas propiedades físicas fijas o variables dentro de un rango definido y con valor comercial, pueden diferenciarse como minerales de interés económico tres amplias categorías: las menas metálicas, las gemas y los minerales industriales en un sentido más estricto. Así estos últimos serían aquellos que sin ser menas metálicas ni gemas tengan valor comercial. Entre ellos ocupan un lugar destacado los que genéricamente se denominan “minerales de la arcilla” que constituyen una de las materias primas más abundantes, versátiles y asequibles. De su aprovechamiento hay evidencias a lo largo y ancho de nuestro Planeta, desde los albores de la humanidad hasta nuestros días.

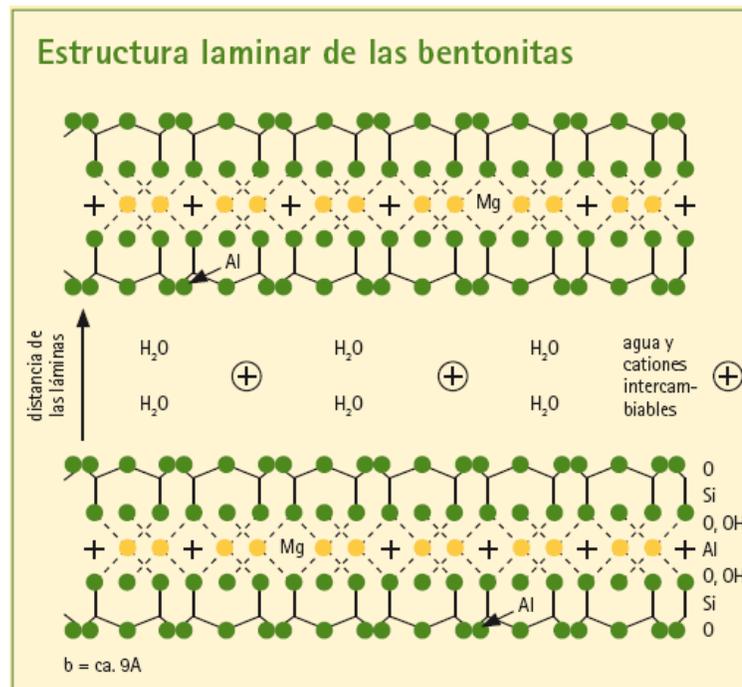
#### **3.1 MINERALES ARCILLOSOS**

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 que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan. Desde el punto de vista mineralógico el término arcilla, 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.

##### **3.1.1 ESTRUCTURA DE LOS MINERALES ARCILLOSOS:**

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

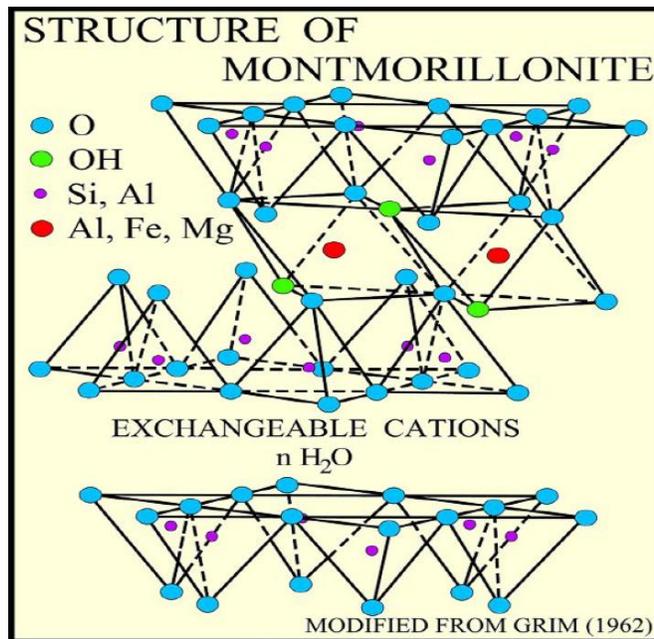
filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos  $(\text{SiO})_4^{4-}$  se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ , 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  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  <sup>17</sup> (ver figura 1).



**Figura 1.** Estructura laminar de las Bentonitas

Fuente: García<sup>17</sup>

Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita. En ellas algunos  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ , pueden estar sustituidos por  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  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 brucítica o gibsitica, de forma que, en este plano, quede un  $(\text{OH})^-$  en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los  $(\text{OH})^-$  son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros (Figura 2).



**Figura 2.** Estructura ideal de un filossilicato 2:1.

Fuente: Gonzales<sup>19</sup>

### 3.1.2 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS MINERALES ARCILLOSOS.

Las propiedades de los minerales de la arcilla y sus causas constituyen los aspectos más importantes de la mineralogía de arcillas y son esenciales para comprender su papel y comportamiento, tanto en la naturaleza como en sus aplicaciones. Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas<sup>18</sup>. Dichas propiedades derivan, principalmente, de pequeño tamaño de partícula, su morfología laminar y las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar. Como consecuencia de estos factores, presentan, por una parte, 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 interactuar 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<sup>19</sup>.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar 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.

Algunas propiedades importantes a tener en cuenta son<sup>17-19</sup>.

***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<sup>2</sup>/g. La interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad.

***Capacidad de Intercambio catiónico:***

Es una propiedad fundamental de las esmectitas. Son capaces de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

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

El primer tipo 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.

### ***Capacidad de adsorción:***

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes ya que pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmeclitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita). La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato). La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate. La absorción de agua de arcillas absorbentes es mayor del 100% con respecto al peso.

### ***Hidratación e hinchamiento:***

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmeclitas, y cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina. La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción

electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. 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. Cuando el catión interlaminares es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectitas, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca o Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

***Plasticidad:***

Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una envuelta 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. Generalmente, esta plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los índices de Atterberg (Límite Líquido, Límite Plástico y Límite de Retracción). Estos límites marcan una separación arbitraria entre los cuatro estados o modos de comportamiento de un suelo sólido, semisólido, plástico y semilíquido o viscoso (Jiménez Salas, et al., 1975). La relación existente entre el límite líquido y el índice de plasticidad ofrece una gran información sobre la composición granulométrica, comportamiento, naturaleza y calidad de la arcilla. Existe una gran variación entre los límites de Atterberg de diferentes minerales de la arcilla, e incluso para un mismo mineral arcilloso, en función del catión de cambio. En gran parte, esta variación se debe a la diferencia en el tamaño de

partícula y al grado de perfección del cristal. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

### ***Tixotropía:***

La tixotropía se define como el fenómeno consistente en la pérdida de resistencia de un coloide, al amasarlo, 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. Para que una arcilla tixotrópica muestre este especial comportamiento deberá poseer un contenido en agua próximo a su límite líquido. Por el contrario, en torno a su límite plástico no existe posibilidad de comportamiento tixotrópico.

## **3.2 COMPORTAMIENTO DEL Cu, Ni Y Zn EN SOLUCION ACUOSA**

### **3.2.1 QUÍMICA DEL COBRE EN SOLUCIÓN<sup>20,21</sup>:**

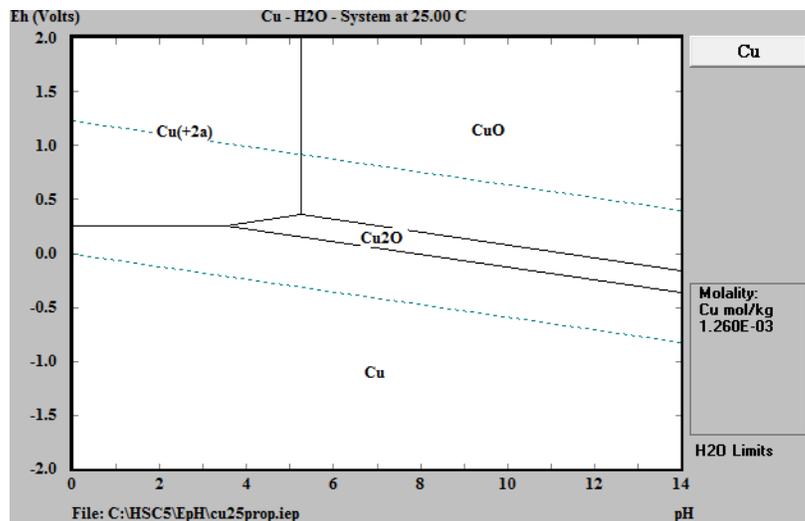
El átomo del Cu, tiene configuración electrónica: [Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>, este metal se caracteriza por su baja actividad química, en la mayoría de sus compuestos, el cobre presenta estados de oxidación bajos, siendo el más común el +2, aunque también hay algunos con estado de oxidación +1; la valencia +3 ocurre sólo en unos cuantos compuestos inestables. El cobre 2+, o ion cúprico, se forma con facilidad por remoción de un electrón de la capa 3d.

El hecho de que los compuestos de Cu<sup>2+</sup> sean, los más estables, debe atribuirse a la liberación de energía durante los procesos de hidratación o de formación de redes cristalinas, en virtud del tamaño relativamente pequeño del ion, de su carga relativamente alta y de su falta de simetría. La formación de compuestos de Cu<sup>3+</sup>

complejos o en estado sólido es más difícil, requiere la acción de oxidantes energéticos como el flúor.

Las estabildades relativas de los iones cuproso y cúprico se pueden deducir de los valores de los potenciales de electrodo:  $\text{Cu}^{\circ}/\text{Cu}$ ,  $E=+0,52$ ,  $\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{++}$ ,  $E=+0,153$  V. La constante de equilibrio correspondiente al proceso  $\text{Cu} + \text{Cu}^{++} \rightarrow 2 \text{Cu}^{+}$  tiene un valor de  $10^{-6}$ , lo que indica que el ion cuproso sólo puede subsistir en disolución acuosa cuando su concentración es extraordinariamente pequeña como consecuencia de la formación de compuestos insolubles o complejos. Los iones cúpricos se suelen presentar estabilizados en forma de complejos. Entre sus oxisales destaca por su importancia el sulfato, que puede presentarse en forma de pentahidrato, estando cuatro moléculas de agua coordinadas al  $\text{Cu}^{2+}$ .

Según el diagrama de estabilidad de Pourbaix para el cobre obtenido mediante el software HSC Chemistry Vs. 5.1 (figura 3), el catión  $\text{Cu}^{2+}$ , es estable a pH ácido, dependiendo de la concentración, ya que como se explico antes a concentraciones muy pequeñas el ion cuproso es más estable y por tanto es el que prevalece en la solución.

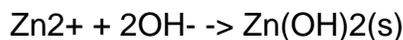


**Figura 3.** Diagrama de Pourbaix para el Cu. (Concentración: 80 ppm=  $1.26 \times 10^{-3}$  m)  
Fuente: Autor

### 3.2.2 QUÍMICA DEL ZINC EN SOLUCIÓN<sup>22,23</sup>:

Es un metal químicamente activo cuya configuración electrónica es [Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>. El zinc metálico en soluciones ácidas reacciona liberando hidrógeno para formar iones zinc, Zn<sup>2+</sup>, que es su forma más estable. Se disuelve también en soluciones fuertemente alcalinas para formar iones dinegativos de tetrahidroxozincatos, Zn(OH)<sub>2-4</sub>, escrito algunas veces como ZnO<sub>2-2</sub>. El zinc es siempre divalente en sus compuestos, excepto en algunos cuando se une a otros metales, que se denominan aleaciones de zinc. Forma también muchos compuestos de coordinación. En la mayor parte de ellos la unidad estructural fundamental es un ion central de zinc, rodeado por cuatro grupos coordinados dispuestos espacialmente en las esquinas de un tetraedro regular.

El zinc elemental no reacciona con las moléculas de agua, el catión de zinc forma una capa protectora e insoluble de hidróxido de zinc (Zn(OH)<sub>2</sub>), según la reacción:

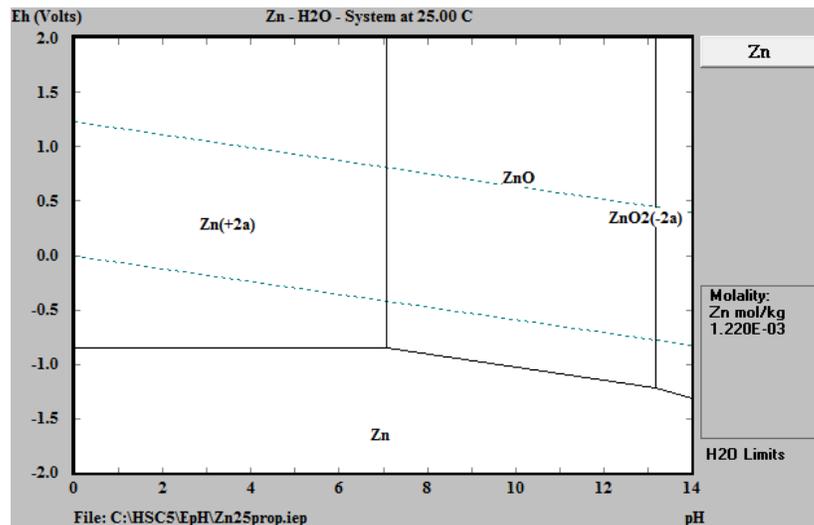


El zinc reacciona con iones H<sup>+</sup> de acuerdo con el siguiente mecanismo de reacción:



La solubilidad del zinc depende de la temperatura y del pH de la solución. Cuando el pH es casi neutro, el zinc es insoluble en el agua. La solubilidad del zinc en solución acuosa aumenta con la acidez. Por encima del pH 11, la solubilidad también aumenta. El zinc se disuelve en agua como ZnOH<sup>+</sup> (aq) o Zn<sup>2+</sup> (aq). El ZnCO<sub>3</sub> aniónico tiene una solubilidad de 0.21g/L.

A continuación, se muestra (figura 4) el diagrama de Pourbaix obtenido mediante el software HSC Chemistry Vs 5.1, en el que se puede observar que el catión  $Zn^{2+}$  es estable a pH ácido, y que a diferencia del Cu no depende de la concentración.

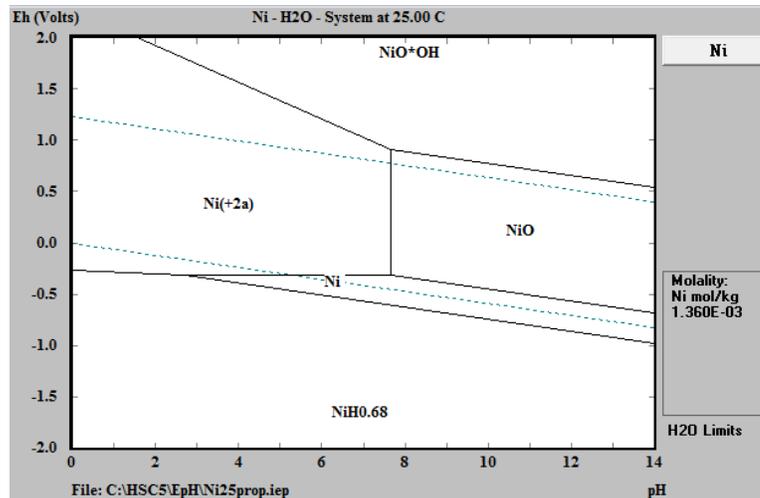


**Figura 4.** Diagrama de Pourbaix para el Zn. (Concentración: 80 ppm= 1.22E-3 m)  
Fuente: Autor

### 3.2.3 QUÍMICA DEL NÍQUEL EN SOLUCIÓN<sup>23,24</sup>:

La configuración electrónica del níquel es  $[Ar]3d^84s^2$ , es decir, que posee diez electrones adicionales a la configuración del Argón. La relativa baja energía en los niveles *s* y *d* permiten que el níquel forme compuestos con números de oxidación de 0 a IV. Sin embargo el número de oxidación más importante del níquel es 2+, y por lo tanto, la química del níquel en soluciones acuosas es en principio la del  $Ni^{2+}$  y sus especies relacionadas. Los complejos del  $Ni^{3+}$  muestran baja estabilidad y son fuertes agentes oxidantes, lo cual causa oxidación rápida del agua y por lo tanto son inestables en soluciones ácidas. Las especies con número de oxidación IV son agentes oxidantes muy fuertes. Según el diagrama de estabilidad de Pourbaix para el níquel (Figura 5), el catión  $Ni^{2+}$  es estable en el rango de pH ácido, se observa que el aumento de la concentración del metal conlleva a una

disminución de la zona de estabilidad del catión metálico; esto es de importancia en el proceso de adsorción ya que a pH alto se podría presentar la precipitación de óxidos o hidróxidos de níquel y no precisamente la adsorción del metal en su forma catiónica sobre la superficie de la arcilla.



**Figura 5.** Diagrama de Pourbaix para el Ni. (Concentración: 80 ppm= 1.36E-3 m)  
Fuente: Autor

La importancia del diagrama de Pourbaix radica, en que puede dar una idea de en que rango de pH puede llevarse a cabo el proceso de adsorción sin que se presenten fenómenos indeseados como lo son la precipitación química ó la formación de hidróxidos de alguno de los metales.

De manera general se podrían destacar algunas limitaciones de los diagramas de Pourbaix que deben ser tenidas en cuenta, ya que éstos se derivan de consideraciones termodinámicas y no proporcionan información cinética. Puede ocurrir que se espere que un metal se disuelva pero no lo hace, debido, por ejemplo a las dificultades cinéticas asociadas. Además, los diagramas rinden la información solamente sobre las reacciones consideradas en su construcción e ignoran impurezas sabidas o insospechadas en la solución o de los componentes de aleación en metal que puede modificar las reacciones.

Cabe resaltar que según los diagramas de estabilidad de Pourbaix para níquel, cobre y zinc (Fig. 3, 4 y 5), los cationes  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  son estables en el rango de pH ácido  $< 5$  para  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{pH} < 7$  para  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , lo que significa que éste valor de pH debe garantizarse en las soluciones a tratar ya que el metal debe estar en su forma catiónica para poder ser utilizado en el proceso de adsorción.

### 3.3 EL PROCESO DE ADSORCIÓN

El proceso de adsorción implica la transferencia de una sustancia de una fase a la acumulación o concentración en la superficie de otra. La superficie donde queda acumulada la sustancia es el adsorbente, y el material concentrado o adsorbido es el adsorbato. El fenómeno de adsorción es distinto del de absorción, proceso en el cual la sustancia transferida de una fase a otra (por ejemplo líquida), penetra en la segunda fase para formar una “disolución”. El término general “sorción”, engloba ambos procesos<sup>25</sup>.

Mediante el proceso de adsorción física las especies pueden adsorberse en varias capas consecutivas de una forma rápida y reversible, dependiendo básicamente del pH de la disolución y de la naturaleza química de la especie adsorbida. La adsorción física está causada principalmente por las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas, dándose éstas entre las moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. Estos adsorbentes están caracterizados principalmente por las propiedades de la superficie, como su área superficial y polaridad. El ión es adsorbido por el sólido dependiendo de la carga relativa entre ambos. Este proceso puede ser lento o rápido, dependiendo de otros factores como la composición del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura. Por otro lado, La adsorción química o quimisorción es debida a fuerzas de naturaleza química, como por ejemplo compartición de electrones entre el contaminante y el

sólido. Fundamentalmente es un proceso que depende del pH, de la temperatura, de la naturaleza química del sólido y de la concentración de la especie<sup>14</sup>.

Los diferentes tipos de adsorción no tienen porqué darse de una forma independiente unos de otros. De hecho es sabido que en sistemas naturales se dan diversas formas de adsorción en la misma superficie sólida. El volumen del material adsorbente requerido aumenta con la carga de soluto o adsorbato. De este modo, a altas concentraciones de soluto, las dimensiones que adquiriría un equipo de adsorción hace que estos procesos sean irrealizables económicamente. El carbón activado es el adsorbente más utilizado para eliminar impurezas de naturaleza orgánica en las aguas residuales. Su superficie no polar y su bajo costo han hecho de él el adsorbente elegido para eliminar una amplia gama de contaminantes como los aromáticos o los pesticidas. Sin embargo, como es no-selectivo, algunos compuestos orgánicos que son típicamente inocuos, y que con frecuencia se encuentran a concentraciones más elevadas que otros contaminantes más peligrosos, pueden interferir en la eliminación de dichos contaminantes más perjudiciales. Debido a su bajo costo y excelente capacidad de retención de contaminantes las arcillas de bentonita modificadas se han presentado como una alternativa que ofrece más selectividad.

### **Parámetros de adsorción**

La eliminación de sustancias mediante los procesos de adsorción sobre sólidos requiere un conocimiento previo de las condiciones más favorables en las que se produce este fenómeno. Los procesos de adsorción dependen de la naturaleza de la sustancia que se va a recuperar del medio (adsorbato) y de la estructura o las características del sólido adsorbente. Si se considera que el adsorbato es un metal, el proceso de adsorción depende de las condiciones experimentales como

el pH, la concentración de metal y adsorbente, competencia con otros iones y del tamaño de la partícula.

Para conocer la posibilidad que un material tiene para ser utilizado como adsorbente, es necesario conocer cuáles son las condiciones óptimas para conseguir la máxima recuperación de metal, por lo tanto es preciso determinar los principales parámetros que afectan al sistema adsorbato-adsorbente. Los parámetros más habituales en este tipo de estudio son<sup>14,25</sup>

- **Tiempo de equilibrio:** La adsorción es un proceso en que intervienen diversas etapas: difusión externa, difusión interna, fijación superficial y transferencia de materia en el sistema. Por lo tanto para cada sistema metal-adsorbente se establecen unos equilibrios determinados y la velocidad de adsorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de estas relaciones. En todos los procesos de adsorción es necesario conocer el tiempo que el sistema tarda en alcanzar el equilibrio, es decir el momento a partir del cual, por más que se mantenga el contacto entre el adsorbato y el metal no se producirá más adsorción.
- **Efecto del pH:** La concentración de iones H<sup>+</sup> es uno de los factores más importantes que afectan en la adsorción. Los metales en disolución acuosa se encuentran en forma de diferentes especies químicas en función del pH de la disolución. Este hecho es un indicativo de la fuerte dependencia que existirá entre el pH de la disolución y la posibilidad de recuperación del metal, ya que si varían las características de las especies, sobre todo volumen y carga total, también varían las posibles interacciones entre el metal y la superficie del material adsorbente.

Además, cabe considerar que la superficie del material se puede ver afectada al ponerse en contacto con soluciones ácidas o básicas, provocando reacciones con su superficie que modifiquen la capacidad de establecer interacciones con el

metal. Una variación del pH causa modificaciones en los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del material, pudiendo alterar la capacidad de interacción con las especies metálicas.

- Efecto del medio iónico: Otro de los efectos importantes a considerar cuando se quieren eliminar metales de los efluentes industriales, es el medio en el que se encuentra la disolución metálica, ya que la presencia de otras especies orgánicas e inorgánicas en la disolución puede interferir en la recuperación del metal. Por este motivo, es necesario estudiar qué efecto puede provocar la presencia de los residuos de los reactivos más habituales, que pueden encontrarse junto al el metal en las aguas residuales.

Los cationes como el  $\text{Na}^+$  y el  $\text{H}^+$  pueden competir con el metal para ocupar ciertos sitios del material adsorbente. A su vez, iones como el  $\text{Cl}^-$  pueden formar cloro complejos, especies neutras o con carga con características físicas y químicas diferentes que hacen variar las condiciones de disponibilidad del metal para ser adsorbido por el adsorbente.

- Efecto de la concentración inicial de soluto: Uno de los parámetros más importantes de los estudios de adsorción es el efecto de la concentración inicial del metal, ya que normalmente un aumento de la cantidad de metal en disolución permite aumentar su recuperación hasta cierto punto. Este aumento es causado por el equilibrio que se establece entre el metal en solución y el metal adsorbido por el material adsorbente, equilibrio que depende en cada caso de la cantidad de metal inicial de la solución.

Para conocer la efectividad de un adsorbente es necesario conocer cuál es la cantidad máxima de metal (capacidad máxima) que puede adsorber. Los materiales adsorbentes establecen diferentes equilibrios de recuperación de metal cuando se ponen en contacto con disoluciones de diferente concentración de

metal. Estos equilibrios dependen en todos los casos de las condiciones experimentales y son diferentes para cada temperatura. Al representar los resultados de los equilibrios entre la cantidad de metal adsorbido y la cantidad que queda en la solución, para unas determinadas condiciones, se obtiene la isoterma de equilibrio y su ecuación se puede determinar utilizando distintos modelos.

### 3.3.1 PARÁMETROS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN

El estudio del proceso de adsorción de metales pesados sobre bentonita, con respecto al tiempo, permite determinar los parámetros cinéticos asociados al proceso. La cinética del proceso de adsorción puede ser estudiada llevando a cabo una serie de experimentos a temperatura constante y monitoreando en el tiempo la cantidad de adsorbato remanente en la solución. A continuación se presentan los modelos cinéticos empleados en la presente investigación:

**Cinética de primer orden:** Este modelo considera que la velocidad de ocupación de sitios activos es proporcional al número de sitios no ocupados<sup>26</sup>. La velocidad de las interacciones de adsorción puede ser evaluada por la ecuación simple de Lagergren<sup>7</sup>

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (1)$$

Donde:

$q_e$  y  $q_t$ : Cantidad de adsorbato por unidad de masa en el equilibrio y a cualquier tiempo  $t$ , respectivamente.

$k_1$ : Constante cinética de adsorción de primer orden. Los valores de  $k_1$  pueden ser obtenidos a partir de la pendiente en un plano semilog de la figura  $(q_e - q_t)$  vs  $t$ .

Si el modelo de primer orden no se ajusta de forma adecuada a la cinética del proceso de adsorción, usualmente se encuentran dos causas: la primera es que

$k_1(q_e - q_t)$  no representa el número de sitios disponibles, y la segunda:  $\ln q_e$  no es igual al intercepto de la curva de  $\ln(q_e - q_t)$  vs  $t$ . En tales casos, pueden experimentarse cinéticas de segundo orden.

**Cinética de segundo orden:** La expresión cinética de segundo orden ha sido aplicada a múltiples sistemas de adsorción sólido líquido. El modelo linealizado se representa por la ecuación:

$$t / q_t = 1 / k_2 q_e^2 + (1 / q_e) t \quad (2)$$

Donde:

$k_2$  : es la constante cinética de segundo orden

$k_2 q_e^2$  : Velocidad inicial de adsorción.

Las gráficas de  $t/q_t$  vs  $t$  permiten el cálculo de  $q_e$ ,  $k_2$  y la velocidad inicial de adsorción del metal. Este modelo asume que la velocidad de ocupación de los sitios activos de adsorción es proporcional al cuadrado del número de sitios no ocupados<sup>26</sup>.

**Cinética de Elovich<sup>7</sup>:** es también utilizada con éxito en algunos casos para describir cinéticas de segundo orden asumiendo que las superficies sólidas reales son energéticamente heterogéneas. La forma lineal de esta ecuación está dada por

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (3)$$

Donde:

A: Coeficiente de Elovich, que representa la velocidad inicial de adsorción (mg/(g.min))

B: Coeficiente de Elovich, que representa la constante de desorción (g/mg).

Los coeficientes de Elovich pueden ser calculados a partir de la gráfica de  $q_t$  vs  $\ln t$ . El modelo de Elovich no sugiere ningún mecanismo en particular para describir la interacción entre el metal en solución y el material adsorbente<sup>27</sup>.

### 3.3.2 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DE ADSORCIÓN

Los parámetros termodinámicos son indicadores de si el proceso de adsorción representa una aplicación práctica para la remoción de cationes en solución. La cantidad de metal adsorbido por la arcilla natural o modificada puede ser medida a diferentes temperaturas con el fin de determinar el cambio en los valores de los parámetros termodinámicos debidos a la adsorción. La energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), la entalpía de adsorción ( $\Delta H$ ) y la entropía de adsorción pueden ser determinadas utilizando las siguientes ecuaciones:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (4)$$

Donde,  $K_d$  es el coeficiente de distribución del adsorbato e indica la capacidad de la arcilla para retener un soluto. Se calcula mediante la relación entre  $q_e$  que es cantidad de metal en el adsorbente (mg/g) y  $C_e$  que corresponde a la concentración de metal en equilibrio (mg/l). El cambio en la energía libre de Gibbs está relacionado con la constante  $K_d$  según la ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (5)$$

Donde,  $R$  es la constante de la ley de los gases (J/molK) y  $T$  la temperatura absoluta. Para determinar  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  se utiliza la correlación de Van't Hoff (ecuación 6), estos parámetros son calculados de la pendiente y el intercepto de la curva  $\ln K_d$  versus  $1/T$ . Este procedimiento ha sido utilizado en numerosas investigaciones<sup>7,28,29,30</sup>.

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6)$$

### 3.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

Las isotermas de adsorción representan la variación en la distribución de la cantidad de soluto adsorbido, por unidad de masa de adsorbente ó fase solida con la concentración remanente de soluto en la disolución ó fase liquida. Las isotermas se construyen a partir de los datos de equilibrio, definido como el instante en el que la velocidad de adsorción del soluto sobre la superficie del sólido adsorbente, coincide con la velocidad de fuga del soluto. La forma de las isotermas depende del mecanismo de adsorción asociado a las características fisicoquímicas del soluto, del solvente y la interacción entre ellos. Del análisis de los datos proporcionados por la isoterma se puede describir con aproximación el mecanismo de adsorción que ocurre en el sistema. Existen diversos modelos de isotermas de adsorción, sin embargo los dos más utilizados para la remoción de metales son, el modelo de Langmuir (1915) y el modelo de Freundlich (1939). El modelo de adsorción de Langmuir se basa en las interacciones adsorbente-adsorbato y no tiene en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el adsorbente. Para aplicar la isoterma de adsorción de Langmuir hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis<sup>34</sup>:

- La adsorción del soluto está confinada en una capa monomolecular.
- La energía de adsorción es constante.
- La superficie es homogénea y la afinidad de cada lugar de interacción por las moléculas de soluto es la misma
- No se tienen en cuenta las interacciones entre las moléculas adsorbidas
- Las moléculas de soluto adsorbidas están localizadas, no se mueven por la superficie.

A continuación se presenta la ecuación de la isoterma de Langmuir:

$$q_e = q_{\max} \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (7)$$

Donde  $q_{\max}$  es la capacidad máxima de retención del adsorbente o capacidad de monocapa y  $b$  es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción y que refleja cuantitativamente la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato;  $q_e$  y  $C_e$  son la cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente y concentración de adsorbato en la fase líquida, respectivamente, en las condiciones de equilibrio para cada concentración. Los sitios de adsorción no son nunca energéticamente homogéneos y tienen una afinidad variable, pues se hacen menos negativos a medida que aumenta la densidad de adsorción, de modo que los primeros sitios son más favorables. En estos casos se supone que en el intervalo proporcional de la isoterma, la probabilidad de que un sitio tenga una energía libre de adsorción determinada (afinidad) es una función exponencial, la cual puede ser descrita por la isoterma de Freundlich<sup>34</sup>. La diferente afinidad de los sitios de adsorción puede considerarse proporcional a la actividad relativa del adsorbato en la solución. Esta modificación se consigue mediante la introducción de un coeficiente estequiométrico ( $1/n$ ), que controla la concentración efectiva del contaminante  $R$ .

La isoterma adsorción de Freundlich, suele escribirse en forma de concentraciones analíticas de la forma:

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

De linealizar esta ecuación se obtiene:

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

El valor de  $K$  se consigue a partir de la ordenada en el origen, y el de  $n$  a partir de la pendiente de la recta, estos parámetros son empíricos.

La expresión de Freundlich es un caso especial para energías superficiales heterogéneas en que el término  $b$  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

Debido que la mayoría de efluentes industriales que contienen metales pesados, presentan varias especies en la solución, es indispensable buscar opciones que se adecuen a la composición del sistema que se va a tratar. Para aplicaciones prácticas más cercanas a la realidad, deben tenerse en cuenta modelos de adsorción multicomponentes tales como los que se muestran a continuación:

**Tabla 1.** Modelos de Adsorción multicomponente.

TIPO DE ISOTERMA	ECUACIÓN	REFERENCIA
Langmuir (multicomponente)	$q_i = \frac{b_i * q_{mi} * C_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i * C_i}$	Langmuir, 1918.
Combinación Langmuir y Freundlich	$q_i = \frac{a_i * C_i^{\frac{1}{n_i}}}{1 + \sum_{i=1}^n b_i * C_i^{\frac{1}{n_i}}}$	Sips, 1948.

Fuente: Autor

### 3.5 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y FUERZA IÓNICA<sup>31</sup>

La fuerza iónica,  $\mu$ , depende de las cargas de los iones y del número de iones en un volumen dado de solución. Está definida por

$$\mu = \frac{\sum cz^2}{2} \quad (10)$$

Esta ecuación, expresada en palabras, establece que la fuerza iónica es igual a la mitad de la suma de los productos separados de las concentraciones molares,  $c$ , de cada especie iónica, por el cuadrado de la carga,  $Z$ , sobre los iones, independientemente del signo de ella. De esta manera, la fuerza iónica es mucho mayor para los iones bivalentes y todavía más para los trivalentes. A partir de la ecuación de cálculo de las actividades, es obvio que mientras mayor es el valor de  $\mu$ , mas pequeña es la actividad.

Los cálculos que implican la constante de equilibrio y la constante de producto de solubilidad solo son razonablemente correctos en soluciones de baja concentración iónica. En concentraciones iónicas hasta  $10^{-4}$  molares, los resultados experimentales y cálculos no muestran desviación apreciable. En concentraciones iónicas hasta 0.01 molares, las desviaciones son solo de porcentajes muy pequeños. En concentraciones superiores a 0.01 molares, tanto la atracción interiónica o la formación de iones complejos o ambos efectos, producen grandes desviaciones entre los valores medidos y los calculados. Los iones dejan de ser efectivos para actuar como unidades separadas, y su concentración efectiva es, por consiguiente, diferente de su concentración real.

La concentración efectiva de una sustancia se conoce como la actividad de dicha sustancia. La concentración y la actividad están relacionadas entre sí por la expresión.

$$a = cf, \quad (11)$$

en donde,

$a$  es la actividad o concentración efectiva;

$c$  es la concentración, moles por litro en solución;

$f$  es el coeficiente de actividad. Es el factor por el cual debe multiplicarse una concentración para tener la actividad del ion o molécula en la solución que se está considerando.

### Propiedades de los Coeficientes de Actividad.

Los coeficientes de actividad tienen las siguientes propiedades:

1. El coeficiente de actividad de una especie es una medida de la eficiencia con la que influye en el equilibrio en el que participa. En soluciones muy diluidas, donde la fuerza iónica es mínima, esa capacidad se vuelve constante y el coeficiente de actividad tiende al valor de la unidad. En tales circunstancias, la actividad y la concentración molar son idénticas (lo mismo que las constantes de equilibrio termodinámica y de concentración). Sin embargo, conforme aumenta la fuerza iónica, el ion pierde parte de su eficacia y disminuye su coeficiente de actividad. Este comportamiento se puede resumir con las siguientes ecuaciones :

$$ax = \gamma_x [x] \quad (12)$$

$$k_{ps} = a_x^m * a_y^n \quad (13)$$

Con fuerzas iónicas moderadas,  $\gamma_x < 1$ ; en soluciones infinitamente diluidas,  $\gamma_x \rightarrow 1$  y por tanto

$$ax \rightarrow [x] \text{ y } k'_{ps} \rightarrow k_{ps} \quad (14)$$

con fuerzas iónicas elevadas ( $\mu > 0.1 \text{ M}$ ), el coeficiente de actividad tiende a aumentar, e incluso puede llegar a ser mayor que la unidad. En virtud de que es difícil interpretar el comportamiento de las soluciones en esta región, limitaremos nuestra discusión a las regiones de fuerza iónica moderada o baja (es decir, aquellas en las que  $\mu \leq 0.01 \text{ M}$ ).

2. En soluciones poco concentradas, el coeficiente de actividad de una especie dada es independiente de la naturaleza del electrolito y depende solo de la fuerza iónica.
3. Para una fuerza iónica dada, el coeficiente de actividad de un ion se desvía de la unidad a medida que aumenta su carga. El coeficiente de actividad de una molécula sin carga tiende a la unidad, independientemente de la fuerza iónica de la solución.
4. En una fuerza iónica dada, los coeficientes de actividad de los iones con la misma carga tienden a ser iguales. Las pequeñas variaciones que se presenten se pueden correlacionar con el diámetro efectivo de los iones hidratados.
5. El coeficiente de actividad de un cierto ion describe su comportamiento efectivo en todos los equilibrios en los que participa.

### **La ley de DEBYE-HUCKEL.**

En 1923, P. Debye y E. Huckel aplicaron el modelo de atmosfera iónica, para desarrollar una expresión teórica que permite calcular los coeficientes de actividad de iones a partir de su carga y tamaño promedio. Esta ecuación, conocida como ecuación de Debye-Huckel, toma la forma:

$$-\log \gamma_x = \frac{0.51 Z_x^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \alpha_x \sqrt{\mu}} \quad (15)$$

Donde

$\gamma_x$  es el coeficiente de actividad de la especie X.

$Z_x$  es la de carga de X

$\mu$  es la fuerza iónica de la solución

$\alpha_x$  es el diámetro efectivo del ion hidratado X, en nanómetros ( $10^{-9}$  m)

Las constantes 0.51 y 3.3 son aplicables a soluciones acuosas a 25°C, a otras temperaturas se deben utilizar otros valores.

Lamentablemente, la magnitud de  $\alpha_x$  en la anterior ecuación es muy variable. Su valor tiende a ser de 0.3 nm para la mayoría de los iones con una carga; por tanto, para estas especies el denominador en la ecuación se simplifica a  $1 + \sqrt{\mu}$ . Para los iones que tienen mayor carga,  $\alpha_x$  puede llegar a ser de 1.0 nm. Este aumento en el diámetro con el incremento de la carga tiene una explicación desde el punto de vista químico. Cuanto mayor sea la carga de un ion, mayor será el número de moléculas polares de agua que se mantienen en la capa de solvatación del ion. El segundo término del denominador es despreciable si la fuerza iónica es menor que 0.01, de modo que en estos niveles de fuerza iónica la incertidumbre del valor de  $\alpha_x$  no afecta significativamente los cálculos de los coeficientes de actividad. Cabe hacer notar que, en la práctica, no es posible determinar los coeficientes de actividad de un solo ion, porque todos los métodos experimentales solo dan un coeficiente de actividad promedio de los iones con carga positiva o negativa en solución. En otras palabras, en presencia de contra iones de carga opuesta y moléculas de disolvente, es imposible medir las propiedades de los iones individuales, que necesariamente existen.

#### 4. ANTECEDENTES

La literatura reporta una escasa cantidad de estudios realizados sobre arcillas modificadas con surfactantes aniónicos utilizadas en el proceso de remoción de metales pesados, más aun cuando en las soluciones a tratar hay presencia de varias especies metálicas. En los artículos estudiados no se reportan estudios que incluyan pruebas de adsorción de los tres metales propuestos sobre montmorillonita modificada con dodecil sulfato de sodio; A continuación se presenta una compilación del material encontrado en la bibliografía.

- **Zhi-Rong Liu, Li-Min Zhou y colaboradores<sup>3</sup>**, estudiaron la adsorción competitiva de metales pesados, (Cu, Ni y Cd) sobre turba, realizaron ensayos de adsorción variando los componentes en la solución, su concentración y el pH, encontrando que el cobre fue removido hasta un 97%, el Ni 87% y Cd 78%, indicando que este adsorbente presenta mayor afinidad por el ion Cu. En cuanto al pH, el porcentaje de adsorción de estos metales, aumento significativamente en un rango de pH de 2-6. Con relación al proceso de adsorción competitiva, mostraron que cuando hay más de un elemento en la solución, hay mayor competencia por los sitios activos en el material, para el sistema estudiado el porcentaje de adsorción competitiva se mantuvo así: Cu>Ni>Cd.
- **Amado y Rueda<sup>32</sup>**, estudiaron la capacidad de remoción de iones cobre y zinc disuelto en soluciones acuosas, aplicando para tal fin, arcillas montmorilloníticas modificadas con tratamiento térmico con rangos entre los 200°C a 400°C, y tratamiento ácido con ácido clorhídrico HCl en concentraciones de 1 a 8 N. Los mejores valores de adsorción los reportaron las muestras de arcillas con modificación térmica entre 200°C y 250°C, alcanzando incrementos de hasta 5,4% para el Cu y 3,8% para el

Zn. En presencia de cianuro, la remoción con arcillas modificadas se redujo hasta en un 45%.

- **Stefan, Marinescu y Colaboradores**<sup>16</sup>. Estudiaron la adsorción simultánea de Cd, Zn y Pb, sobre Montmorillonita, variando el pH en un rango de 4-7 y la fortaleza iónica de la solución; encontraron que el grado de remoción de los metales es dependiente del pH en el rango estudiado, también encontraron que la cantidad de metales adsorbidos fue mayor a fortalezas iónicas bajas. El porcentaje de adsorción competitiva fue: Pb>Cd>Zn; para confirmar lo encontrado con los datos reportados por los experimentadores, realizaron la grafica de Kurbatov.
- **Covelo, Vega y Andrade**<sup>16</sup>, realizaron un estudio de adsorción-desorción de metales pesados (Cadmio, Cromo, Cobre, Níquel, Zinc, Plomo) sobre caolinita, vermiculita, mica y óxido de hierro. Estos autores encontraron que, minerales como la caolinita y mica tienen preferencia en la retención del Cr, la vermiculita retiene Cu y Zn y que la vermiculita no retiene Cu.
- **Reyes**<sup>34</sup>, estudió la remoción de iones níquel disueltos en soluciones sintéticas y efluentes reales provenientes del sector de galvanoplastia, para tal fin se usó una arcilla montmorillonítica modificada con dodecil sulfato de sodio. Determinó parámetros termodinámicos como la constante cinética del proceso de adsorción de este sistema así como el cambio de entropía y entalpía estándar. Obtuvo también, interesantes mejorías en el porcentaje de retención de Ni al ser tratado con arcilla modificada.
- **Carriazo, Barrera y Saavedra**<sup>1</sup> emplearon dos arcillas colombianas para la eliminación de Cobre, Aluminio y Hierro en solución acuosa encontrando que las eficiencias en la eliminación de estos contaminantes indican la potencialidad de dichos materiales en procesos de descontaminación de aguas residuales.

- **Mohan, Pittman y Steele<sup>35</sup>**, realizaron un estudio de adsorción individual y en soluciones binarias de cobre y cadmio sobre lignina, obteniendo resultados que muestran que la capacidad de adsorción del licor negro de la lignina posee propiedades adsorbente más atractivas que las que poseen otros materiales utilizados en la remoción de Cu y Cd de soluciones acuosas tanto de forma individual como de forma binaria.
- **Vega, Ayala y Loredo<sup>36</sup>** analizaron la adsorción de iones metálicos provenientes de aguas residuales del sector minero sobre dos bentonitas peruanas, realizaron ensayos con soluciones de un solo componente, binarias, ternarias y cuaternarias, variando la concentración inicial de los iones metálicos. Encontraron que hay evidencia de incremento en el porcentaje de adsorción cuando la concentración inicial de los metales disminuye, y que este porcentaje disminuye cuando hay mayor número de especies en la solución, esto posiblemente a la competencia por los sitios activos en la bentonita.
- **Hanzlik, Jehlicka y Sebek<sup>14</sup>** investigaron el proceso de adsorción de Cobre, Cadmio y Plata en solución acuosa sobre doce materiales carbonosos (Corcho, coque, carbón activado.) y obtuvieron los mejores resultados con los materiales que poseen mayor contenido de carbono y oxígeno como grupo funcional.
- **Beall<sup>37</sup>**, realizó estudios comparando la efectividad de remoción de agentes contaminantes con arcilla modificada con dimetil benzil octadecil amonio y comparó los resultados con otros métodos tradicionales como intercambio iónico, flotación con aire disuelto, carbón activado entre otros. Concluyó que el uso de arcillas es una alternativa económica y ambientalmente viable para tal fin, reportando reducciones de contaminantes de 7,1 ppm a 2 ppm.

- **Saha, Taniaguchi y Sakurai<sup>15</sup>**, estudiaron el proceso de adsorción simultanea de Cadmio, Zinc y Plomo en complejos Montmorillonita - Hidroxilamonio, determinaron que el plomo presentó mayor afinidad que los otros dos metales, encontraron también, que el proceso de adsorción de metales pesados sobre arcilla montmorillonítica es económicamente viable y puede estudiarse su aplicación industrial.
- **Solis, Icela y Barceló<sup>38</sup>** determinaron la adsorción competida en los sistemas Cu-Pb y Cu-Cd sobre dos tipos de sedimentos, encontrando que cuando en una solución hay presencia de dos metales, el porcentaje de remoción de estos, depende fuertemente de la concentración inicial. Concluyeron entonces, que el porcentaje de adsorción que logra cada componente de la mezcla depende de la afinidad de este por el adsorbente y de la concentración inicial.

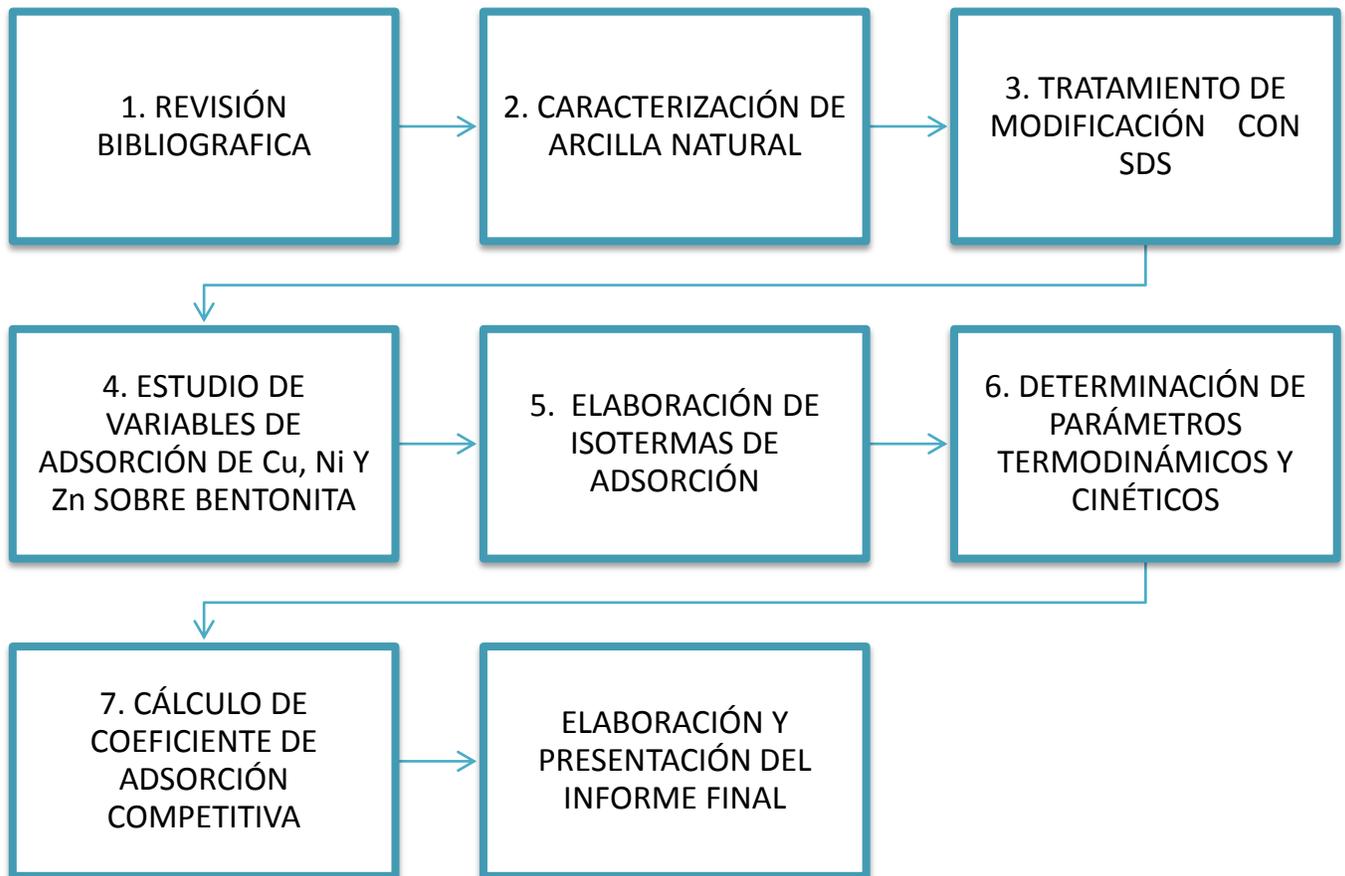
## 5. METODOLOGÍA

Debido a que la presencia de iones metálicos como Cu, Ni y Zn en solución acuosa es un peligro potencial para el medio ambiente y los seres humanos, se han propuesto diversos materiales para la remoción de estos iones. En el caso de las arcillas, estas han sido sugeridas debido a sus características naturales que hacen de ellas un material adsorbente por excelencia; sin embargo este tipo de minerales han sido sometidos a diversos procesos de modificación con los que se consigue aumentar la cantidad de iones metálicos removidos. En esta investigación como punto de partida se tomó un estudio de caracterización y modificación de Bentonita con dodecil sulfato de sodio, este estudio fue realizado en el Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente de la Universidad Industrial de Santander.

Esta investigación ha sido orientada principalmente al estudio del efecto que tiene la presencia de varios iones metálicos en la solución, sobre la adsorción individual, esto involucra, la determinación de las variables más influyentes en el proceso de adsorción de estos iones; además, se realizó un estudio de la capacidad de adsorción de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  mediante la elaboración de las isotermas de adsorción. La etapa metodológica siguiente se centró en un importante aporte al estudio de estos sistemas, a través de la determinación de los parámetros termodinámicos y cinéticos. Finalmente, y con el objetivo de evaluar la preferencia de la arcilla por los metales se realizó el cálculo del coeficiente de adsorción competitiva para los sistemas tratados.

En este trabajo se utilizó una arcilla tipo montmorillonita, proveniente del departamento de Valle del Cauca (Colombia) con una granulometría de 150  $\mu\text{m}$ . Para la preparación de las soluciones sintéticas de Cu, Ni y Zn, se emplearon  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , todos de grado analítico. El ajuste del

pH se realizó mediante soluciones de HCl 0.1 M y para la modificación de la arcilla se utilizó Dodecil-sulfato de sodio (SDS) suministrado por JT.Baker. Las distintas etapas del proyecto con sus correspondientes actividades son presentadas en el siguiente diagrama:



**Figura 6.** Metodología Experimental

Fuente: Autor

## 5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA NATURAL

En este trabajo se utilizó una arcilla tipo montmorillonita, suministrada por la empresa Bentocol Ltda., la cual fue sometida a diferentes ensayos de caracterización descritos a continuación.

### **5.1.1 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (A.A)**

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380 para determinar la composición química de la arcilla, expresada en forma de óxidos, mediante la norma ASTM C 323-56 (1990).

### **5.1.2 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Esta técnica fue empleada para la determinación de las especies mineralógicas presentes en la arcilla y también, para medir la distancia interlaminar de la arcilla natural y modificada, con el fin de determinar el efecto de la presencia de la molécula de surfactante sobre la separación de las láminas del aluminosilicato. Las muestras de arcilla fueron montadas en portamuestras de aluminio mediante la técnica de llenado lateral y posteriormente analizadas en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB bajo las siguientes condiciones: velocidad de barrido de 3°/minuto, rango de medición de 2 a 70°, radiación CuK $\alpha$ 1, Voltaje 40 (kV) y corriente 30 (mA).

El análisis cuantitativo de las fases encontradas se realizó para la muestra de arcilla natural mediante el refinamiento por el Método de Rietveld del perfil observado habiéndole agregado a la muestra una cantidad conocida de un estándar interno correspondiente al 20%.

### **5.1.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR).**

Se determinaron los espectros de infrarrojo tanto de la arcilla natural como modificada mediante un espectrofotómetro SHIMADZU FT-IR 8400s. Se pesaron aproximadamente 5 mg de muestra y 300 mg de KBr en un mortero, se maceró

hasta obtener una pasta homogénea, la cual fue llevada a un pastillero para tomar el espectro IR de la arcilla natural y modificada.

#### **5.1.4 POTENCIAL ZETA**

Para la medida del potencial zeta de las muestras de bentonita original se prepararon suspensiones diluidas de 30 mg de muestra en 30 ml de agua desionizada. El pH de las suspensiones se ajustó con HCl 0.1M y NaOH 0.1M agitándose continuamente hasta estabilizar el pH de la solución. Las determinaciones se llevaron a cabo en un Zetámetro marca Unitron FSB (4X) para muestras de arcilla natural y modificada.

#### **5.2 MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA CON DODECIL SULFATO DE SODIO.**

Las arcillas pueden ser sometidas a tratamientos con compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos, ácidos, bases o tratamiento térmico, entre otros, con el fin de incrementar su capacidad adsorbente natural. Según el tratamiento aplicado se producirá un efecto sobre las propiedades físico-químicas y mineralógicas de la arcilla. Se ha demostrado que la introducción de un compuesto orgánico del tipo surfactante en la estructura de los aluminosilicatos, capaz de acomplejar el metal en el proceso de remoción aumenta su capacidad de adsorción. Durante el proceso de modificación, debido al hinchamiento que sufren las arcillas por naturaleza, especies de estructuras moleculares largas del tipo surfactante pueden entrar y fijarse en la región interlaminar o en la superficie de la montmorillonita<sup>34,39</sup>. Este tipo de modificación depende tanto del tamaño molecular del surfactante como de las características físicas y mineralógicas de la arcilla, su tamaño de partícula, su área específica, y su espaciado interlaminar. La modificación además puede depender del contenido de agua presente en la arcilla<sup>40</sup>.

El tratamiento de modificación consistió en poner en contacto bajo agitación permanente la arcilla natural con una solución de agente modificante de concentración 50 mM. La suspensión fue centrifugada en una centrifuga GEMMY PLC.025 a 4000 rpm durante 8 minutos con el fin de separar la arcilla de la solución. La arcilla modificada fue lavada con agua desionizada hasta retirar el exceso de agente modificador y finalmente secada a una temperatura entre 45-50 °C<sup>41</sup>. Las condiciones a las que se llevo a cabo el tratamiento de modificación de la arcilla son presentadas en la tabla 2, estos parámetros están basados en el estudio de las variables de modificación realizados en investigaciones previas<sup>34,39</sup>.

**Tabla 2.** Condiciones de modificación de arcilla.

<i>Condiciones de modificación.</i>	
<b>Concentración de agente modificante (SDS)</b>	50 mM
<b>Relación de modificación</b>	30 (g de arcilla/l de solución SDS)
<b>Tiempo de contacto</b>	5 h
<b>Temperatura de secado</b>	45-50 °C

Fuente: Autor

Debido a que era necesario comprobar que con el tratamiento de modificación se podían obtener porcentajes de remoción mayores a los obtenidos utilizando arcilla natural, se plantearon una serie de experimentos preliminares para los sistemas individuales con el objetivo de comparar el porcentaje de remoción de metales obtenidos con arcilla natural y modificada. Los ensayos se realizaron a una concentración inicial de 80 ppm y una relación de 20 gramos de arcilla por litro de solución. El procedimiento de adsorción utilizado es descrito a continuación en la sección 5.3.

### 5.3 ESTUDIO DE VARIABLES DE ADSORCIÓN DE Cu<sup>2+</sup> Ni<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> SOBRE ARCILLA MODIFICADA

Los ensayos de adsorción se realizaron empleando muestras de arcilla de  $0.5 \pm 0.005$  g, en contacto con soluciones individuales, binarias y ternarias de Cu, Ni y Zn con diferentes concentraciones iniciales bajo condiciones de agitación constante durante 2 horas, con el fin de permitir que el sistema alcanzara el equilibrio. El pH de la solución se controló siempre a  $4 \pm 0.15$ . La solución se separó de la arcilla mediante centrifugación a 4000 rpm durante 5 minutos. El líquido sobrenadante se analizó mediante espectrofotometría de absorción atómica (BUCK Scientific 210) para determinar la concentración de níquel, cobre y zinc y, por diferencia, se calculó la cantidad de metal (es) adsorbido por la arcilla. El porcentaje de metal adsorbido (%ads) fue calculado según la ecuación 16.

$$\% \text{ metal adsorbido} = \frac{C_o - C_f}{C_o} * 100\% \quad (16)$$

Donde,

Co= Concentración inicial de iones de metal en la solución, ppm.

Cf= Concentración de iones de metal remanentes en el filtrado, ppm.

Todos los experimentos planteados fueron realizados por duplicado para los sistemas de adsorción presentados en la tabla 3.

**Tabla 3.** Sistemas de adsorción ensayados.

<b>SISTEMA</b>	<b>IONES PRESENTES</b>
Individuales	1. Cu
	2. Ni
	3. Zn
Binarios	4. Cu-Ni
	5. Cu-Zn
	6. Ni-Zn
Ternario	7. Cu-Ni-Zn

Fuente: Autor

### 5.3.1 DETERMINACIÓN DEL pH DE ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ SOBRE ARCILLA MODIFICADA

Con el fin de mantener el sistema bajo condiciones libres de precipitación de los iones metálicos, los ensayos se realizaron a un valor fijo de pH en todos los casos. Este valor de pH fue establecido según los campos de estabilidad termodinámica de cada uno de los iones en solución acuosa y para ello se elaboró un diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Ni-Zn- $\text{H}_2\text{O}$  mediante el software HSC Chemistry Vs. 5.1.

### 5.3.2 EFECTO DE LA CANTIDAD DE ARCILLA SOBRE LA ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$

Resultados de estudios realizados con anterioridad<sup>16, 25,43</sup> muestran que el proceso de adsorción sobre arcilla bentonítica depende de la cantidad de material adsorbente a utilizar. Con el fin de observar el efecto que tiene este parámetro sobre el proceso de adsorción de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ , se realizaron experimentos de adsorción teniendo en cuenta la relación de masa de arcilla modificada por litro de solución (denominada **R**). Los valores de R y de concentración inicial a los cuales se llevaron a cabo los ensayos son descritos en la tabla 4.

**Tabla 4.** Variables según los experimentos realizados.

<b>VARIABLE - UNIDADES</b>	<b>FACTOR</b>		
<b>R(masa de Arcilla Modificada/Volumen de solución) (g/l)</b>	10	20	30
<b>Concentración inicial de metal en la solución (ppm )</b>	80	45	10

Fuente: Autor

### 5.3.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE LOS IONES EN SOLUCIÓN SOBRE LA ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$

Uno de los parámetros de adsorción que más influencia tiene sobre el proceso, es la concentración inicial de los iones en solución, por esta razón, se plantearon una serie de ensayos para un rango de concentración inicial de 10 a 120 ppm en sistemas individuales (Cu, Ni y Zn) y de 10 a 80 ppm en los sistemas binarios (Cu-Ni, Cu-Zn y Ni-Zn) y ternario (Cu-Ni-Zn). El procedimiento de los ensayos de adsorción fue el descrito en la sección 5.3.

### 5.3.4 EFECTO DE LA FORTALEZA IÓNICA DE LA SOLUCIÓN SOBRE LA ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$

Debido a que los aniones asociados a los reactivos utilizados afectan el proceso de adsorción<sup>43,44,45</sup>, se realizó el cálculo de la fortaleza iónica de la solución, teniendo en cuenta la concentración inicial de cada uno de los metales en la solución (para los iones  $\text{SO}_4^-$ ) y la cantidad de HCl adicionada durante el proceso de ajuste de pH en la adsorción (para los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{H}^+$ ). Para esto se utilizó la ecuación<sup>31</sup>

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i * Z_i^2 \quad (17)$$

Donde,

$\mu$  = fortaleza iónica de la solución

C = concentración molar de cada especie iónica para  $t=0$

Z= carga de los iones

i = especie iónica

n = número de especies iónicas.

Los experimentos fueron llevados a cabo según el procedimiento y condiciones descritos en la sección 5.3.

#### **5.4 DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.**

En esta etapa se estudió la efectividad de la arcilla modificada en la eliminación de iones  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  a través de la elaboración y ajuste de isotermas de adsorción a modelos conocidos. Los ensayos discontinuos de adsorción de sistemas individuales, binarios y ternario se realizaron de la siguiente manera: Las soluciones de  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  de concentraciones entre 10 y 150 ppm para soluciones individuales, entre 5 y 75 ppm para soluciones binarias y entre 10 y 50 ppm para el sistema ternario, esto con el fin de mantener constante la cantidad total de cationes en solución (150 ppm). Para cada prueba de adsorción fue tomado un peso de  $0.5 \pm 0.0025$  g de arcilla el cual fue transferido a erlenmeyers para el respectivo ajuste y control de pH con pequeñas cantidades de HCl 0.1 M. Una vez ajustado el valor de pH en  $4 \pm 0.15$ , las suspensiones fueron sometidas a agitación en un “shaker” a temperatura ambiente durante dos horas, tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en el sistema. Posteriormente la fracción arcillosa fue separada de la solución mediante centrifugación a 4500 rpm durante 10 minutos, y el líquido sobrenadante analizado por absorción atómica para determinar la concentración de metales remanente y, por diferencia, la concentración adsorbida por la muestra de arcilla. Con los resultados de adsorción, se trazaron las curvas de  $q_e$  vs  $C_e$ , y se procedió a analizar el ajuste de los modelos de adsorción a los datos.

#### **5.5. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS DE ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$**

Se determinaron los calores de adsorción ( $\Delta H^\circ$ ), la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), y el cambio de entropía de adsorción ( $\Delta S^\circ$ ) de cobre, níquel y zinc debido al proceso de adsorción individual sobre la arcilla modificada. Para tal fin se emplearon curvas de adsorción en el rango de temperaturas entre 28°C y 58°C. Los ensayos

de adsorción se realizaron en un baño termostataado con control de temperatura y una frecuencia de agitación de  $60 \text{ min}^{-1}$ . El procedimiento de adsorción utilizado fue descrito en la sección 5.3. Una vez obtenidas las isothermas a diferentes temperaturas, se procedió a su ajuste y a la determinación de los parámetros utilizando la correlación de Van't Hoff , tal y como se describió en la sección de marco teórico (3.2.2).

Para la determinación de la constante cinética del proceso de adsorción se evaluó el comportamiento de la adsorción con respecto al tiempo. La literatura reporta que la adsorción de cationes metálicos pesados en arcillas alcanza su equilibrio generalmente dentro de los primeros 20 minutos de contacto con la solución<sup>3,7,37</sup>, y por lo tanto se realizaron pruebas de adsorción con la arcilla natural y modificada a tiempos de adsorción en el rango entre 1 y 120 minutos bajo condiciones descritas en la sección 5.3.

### **5.6 CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE ADSORCIÓN COMPETITIVA DE $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ Y $\text{Zn}^{+2}$ SOBRE BETONITA MODIFICADA.**

Con el fin de evaluar cuantitativamente el efecto que tiene la presencia de varias especies metálicas en la solución, se aplico el método investigado por Mohan y Singh<sup>3</sup>, a continuación se describen las ecuaciones utilizadas:

$$\frac{q_i^{mix}}{q_i^0} \approx \frac{q_{im}^{mix}}{q_{im}^0} \quad (18)$$

La ecuación 18 representa la relación entre la capacidad de adsorción de  $i$  en un sistema multicomponente  $q_i^{mix}$ , y la capacidad de adsorción de la especie  $i$  en un sistema individual  $q_i^0$ . Las expresiones,  $q_{im}^{mix}$ ,  $q_{im}^0$  están relacionadas con la capacidad máxima adsorbida en un sistema multicomponente e individual respectivamente.

El coeficiente de adsorción competitivo en equilibrio  $a_{ie}$  expresa la habilidad por la competencia que tienen los metales. Este coeficiente para la especie i en un sistema de n componentes puede ser escrito así:

$$a_{ie} = \frac{q_{ie}/C_{oi}}{\sum_{j=1}^n q_{je}/C_{oj}} \approx \frac{q_{im}^{mix}/C_{oi}}{\sum_{j=1}^n q_{jm}^{mix}/C_{oj}} \quad (19)$$

Donde  $q_{ie}$ , y  $C_{oi}$  son, la cantidad adsorbida del componente i en el equilibrio (mg/g) y la concentración inicial del ion i (mg/l) respectivamente;  $q_{je}$ , y  $C_{oj}$  son, la cantidad adsorbida del componente j en el equilibrio (mg/g) y la concentración inicial del ion j (mg/l), respectivamente.

Para comparar el efecto de otros iones sobre la adsorción de la especie i se puede utilizar la relación entre la diferencia de la adsorción individual con la adsorción multicomponente y la adsorción individual tal como se muestra en la expresión:

$$\Delta Y = \frac{q_{im}^o - q_{im}^{mix}}{q_{im}^o} \times 100 \quad (20)$$

## 6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 6.1 CARACTERIZACIÓN DE ARCILLA NATURAL

#### 6.1.1 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (A.A)

En la tabla 5 se presentan los resultados de análisis químico mediante absorción atómica, además son presentados los resultados de caracterización fisicoquímica realizados en investigaciones previas<sup>46</sup>.

**Tabla 5.** Resultados de caracterización Arcilla Natural.

Humedad (%)	3.53
Densidad Real (g/cm <sup>3</sup> )	2.41
Acidez	10.66
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	65.48
CIC arcilla Natural	53
CIC arcilla modificada 50 mM	60
<b>Análisis Químico (sobre muestra seca, % en peso)</b>	
Pérdida por calcinación a 900°C	12.28
SiO <sub>2</sub>	47.83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.69
Na <sub>2</sub> O	2.38
MgO	3.44
CaO	1.55
Ti <sub>2</sub> O	0.88
K <sub>2</sub> O	2.45

Fuente: Autor

Al comparar los resultados del análisis químico de la muestra de arcilla con la composición química de una bentonita sódica típica ideal<sup>47,48</sup>, puede observarse que la arcilla utilizada en esta investigación se aproxima en composición a una bentonita sódica típica, lo que indica que es apta para ser sometida a estudios de adsorción de metales pesados. De otro lado, se observó un ligero aumento en la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla modificada respecto de la natural,

según este resultado, podría sugerirse que es posible que la captación de metales en la arcilla ocurra no solo por el mecanismo de intercambio de cationes Na, K y Ca sino por la formación de complejos internos de esfera con los grupos silanol y aluminio<sup>39,49</sup>. Esto debido a que luego del tratamiento de modificación de la arcilla, las moléculas de dodecil sulfato de sodio proporciona a las partículas de la arcilla fuerzas electrostáticas que promueven la formación de dichos complejos.

### 6.1.2 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La determinación cuantitativa de las especies mineralógicas cristalinas presentes en la muestra, realizada mediante Difracción de Rayos X (figura 7) mostró que la principal especie presente en la muestra es la Montmorillonita en un 76.51%, además los resultados de este ensayo reportan como única impureza al cuarzo en 15.14% y 8.35% de amorfos.

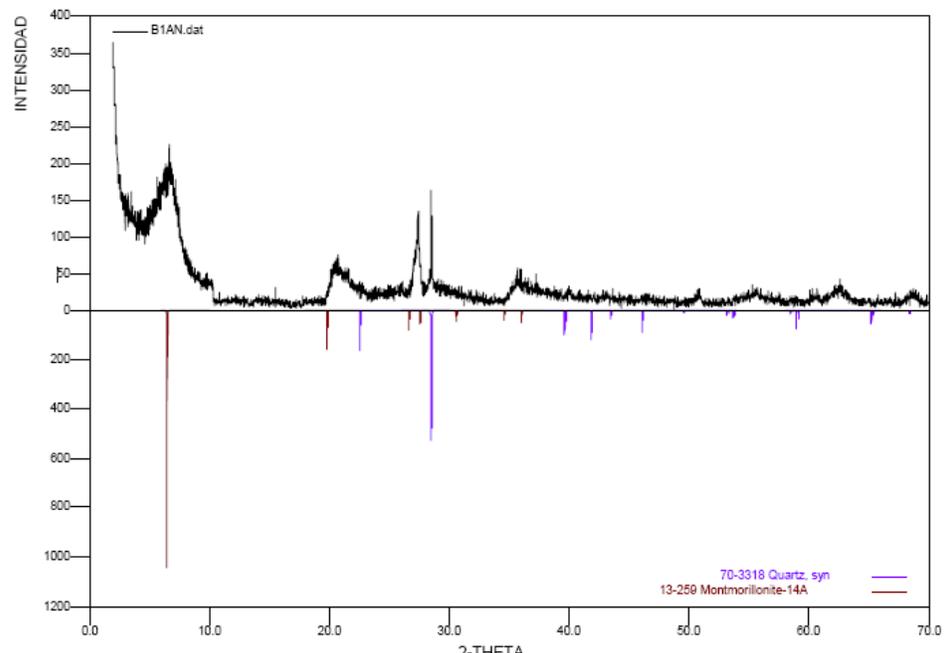
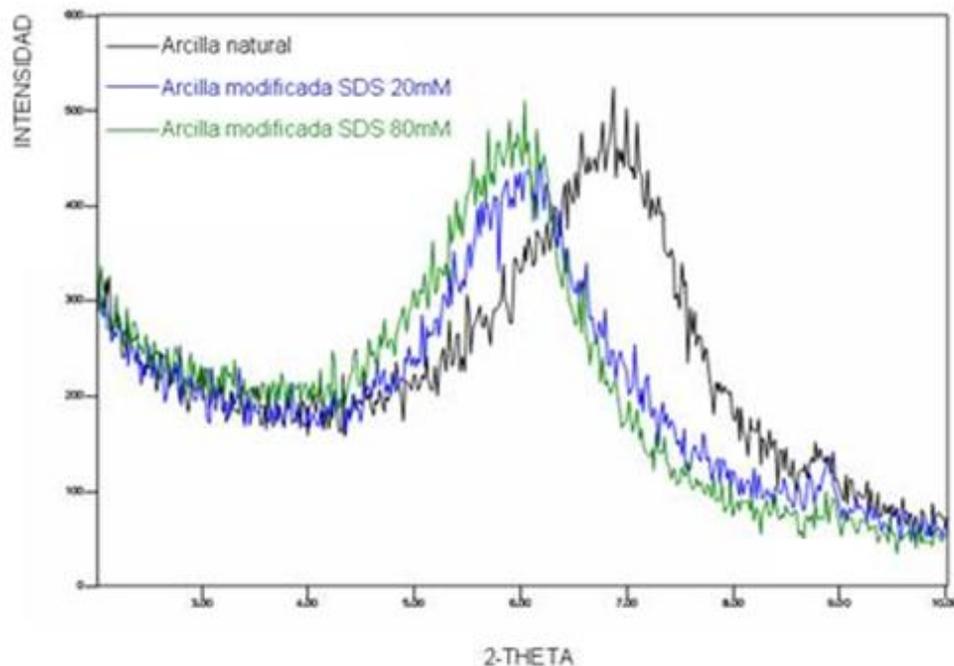


Figura 7. Difractograma de arcilla natural

Fuente: Autor

Resultados de ensayos de DRX de arcilla modificada con diferentes concentraciones de SDS (ver Figura 8), realizados en estudios anteriores<sup>34</sup> muestran, un desplazamiento del pico característico de la montmorillonita natural, ubicado a un valor de 2theta de 6.9, hasta valores de 6.1 y 5.9 para la arcilla modificada con soluciones con 20 y 80mM de SDS, respectivamente. Con base en este resultado, y aplicando la ley de Bragg, se deduce que los valores de  $d(100)$ , correspondientes a la distancia interlaminar, son 12.88, 14.49 y 14.61Å para la arcilla natural, modificada con SDS 20mM y modificada con SDS 80mM, respectivamente. Este aumento del espacio basal debido al proceso de modificación con SDS confirma la presencia de moléculas de dodecil-sulfato de sodio en la zona interlaminar de la montmorillonita. Este mineral es de naturaleza expandible, por lo que moléculas de cadenas largas pueden adherirse entre las láminas<sup>50</sup>. Otros estudios reportan valores de expansión interlaminar mayores, esto está relacionado con la diferencia en la composición química de la arcilla utilizada y con el reactivo modificador<sup>46</sup>.



**Figura 8.** Efecto de la modificación con SDS sobre el pico característico de la montmorillonita.

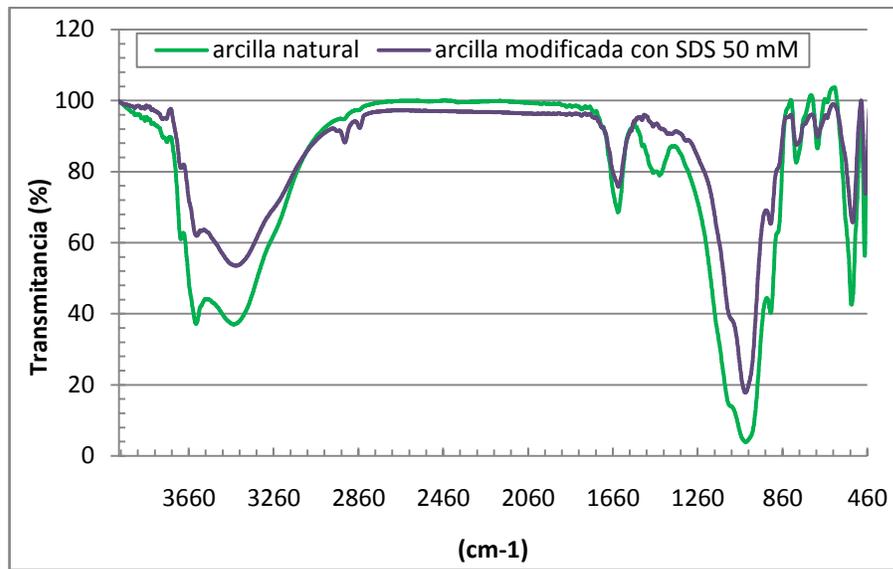
Fuente: Autor

### 6.1.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La Espectroscopía de Infrarrojo ha sido por décadas una técnica utilizada para la caracterización de minerales y para obtener información relacionada con su estructura y composición; es también utilizada para observar posibles cambios estructurales luego de tratamientos de modificación.

En la figura 9 se presentan los espectros de infrarrojo de la arcilla natural y modificada a una concentración de SDS de 50 mM. En el espectro para la muestra de arcilla natural (color verde) se pueden apreciar las bandas 3625 y 3448  $\text{cm}^{-1}$  que representan los grupos OH en la estructura del mineral, estos resultados concuerdan con apreciaciones realizadas por Madejová<sup>51</sup>, en las que se afirma que estas son vibraciones típicas de las esmectitas. La bandas entre a 1600 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las deformaciones del agua interlaminar lo cual es característico de estos minerales, la banda ubicada a 1031  $\text{cm}^{-1}$  es debida a las tensiones de los grupos Si-O, mientras que las bandas a 790 y 695  $\text{cm}^{-1}$  evidencia la presencia de feldespatos y cuarzo, propios de una arcilla montmorillonítica. Los grupos SiOAl y SiOSi se ven reflejados en las bandas a 535 y 471  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

En cuanto al espectro para la muestra de arcilla modificada se puede observar la aparición de dos bandas a 2914 y 2862  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las tensiones de los grupos metil y metileno de la cadena orgánica de la molécula de SDS, que por su carácter hidrofóbico pueden adherirse a la superficie o zona interlaminar del mineral, indicando la adsorción del surfactante sobre la arcilla<sup>34,39,52</sup>.

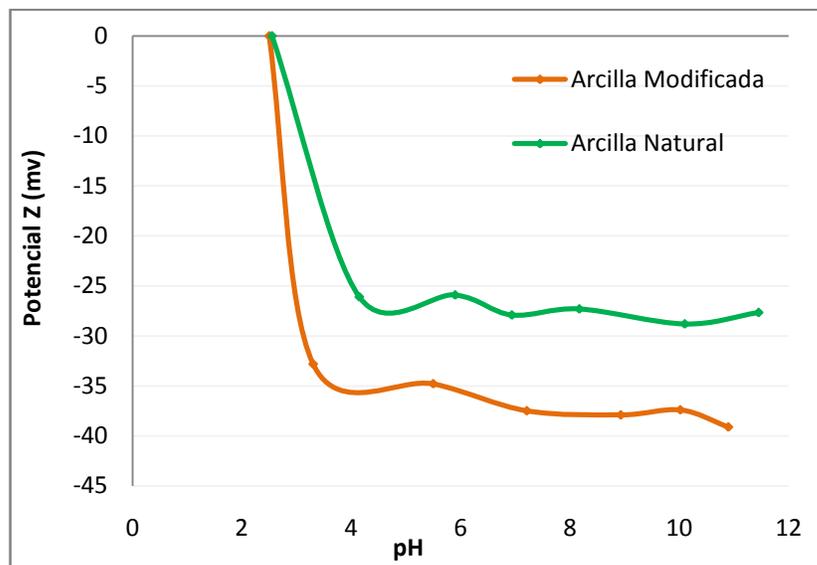


**Figura 9.** Espectro IR para la arcilla natural y modificada con SDS 50 mM.

Fuente: Autor

#### 6.1.4 POTENCIAL ZETA

Los resultados obtenidos mediante el ensayo de potencial Z son presentados en la figura 10. En la curva para la muestra de arcilla natural (color verde) y arcilla modificada (color naranja) se observa que el punto de carga cero se alcanza en un pH de 2.3 aproximadamente, un valor similar fue encontrado por Tahir et al<sup>53</sup>. Para valores de pH mayores, la arcilla presenta una carga superficial negativa, lo cual indica que para estos valores la adsorción de iones metálicos sobre bentonita se ve favorecida por la atracción de cargas<sup>47</sup>. Al observar la curva de potencial zeta para la muestra de arcilla modificada, la carga superficial es notablemente más negativa. Este efecto de las moléculas del agente modificador ha sido reportado en varias investigaciones<sup>39,49</sup>, mostrando que el aumento de cargas negativas en la superficie, sugiere que la parte cargada de las moléculas de dodecil-sulfato de sodio (cabeza hidrofílica) está orientada hacia el seno de la solución aumentando así la cantidad de cationes que pueden adsorberse.

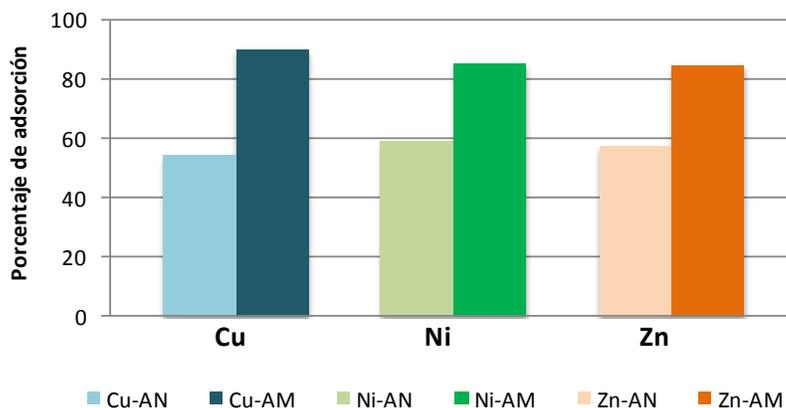


**Figura 10.** Curva de potencial Z vs pH para la arcilla natural y modificada.

Fuente: Autor

## 6.2 ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ SOBRE ARCILLA NATURAL Y MODIFICADA.

Ensayos preliminares de adsorción de cobre, níquel y zinc sobre arcilla sin modificar y modificada, mostraron que la capacidad natural de adsorción de la arcilla sin modificar a un pH de 4 y empleando 20 gramos de arcilla por litro de solución (R), fue de 54.5% de Cu, 59.3% de Ni y 57.4% de Zn, para una concentración inicial de 80 ppm de cada metal. Mientras que en el caso de arcilla modificada bajo las mismas condiciones se obtuvieron porcentajes de remoción de 90% de Cu, 85.7% de Ni y 84,5 % de Zn, evidenciándose un incremento de hasta 36% en el porcentaje de adsorción; Los resultados aquí expuestos se presentan en la figura 11. Este aumento en el porcentaje de remoción de iones metálicos con bentonita modificada puede ser atribuido a la introducción o fijación de la molécula del reactivo modificador tanto en la superficie como en el espacio interlamilar de la estructura de la arcilla<sup>39,41</sup>. La desviación estándar para los datos reportados fue de 0.17%, 0.21% y 0.34% para Cu, Ni y Zn respectivamente.



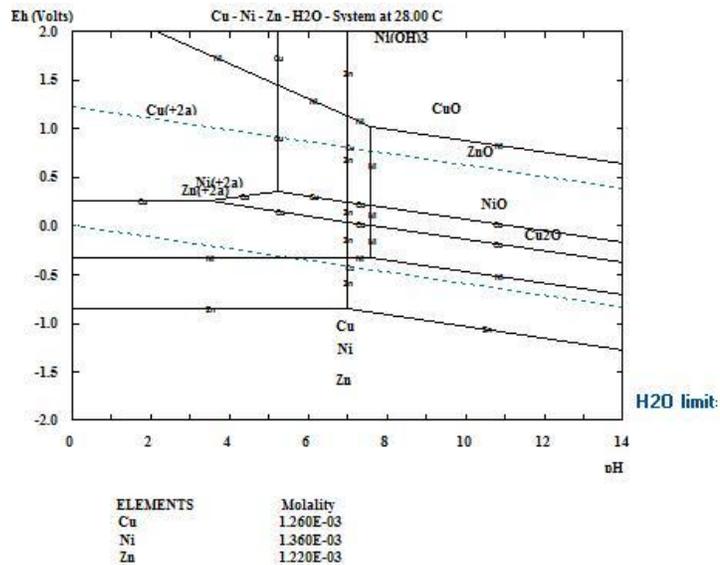
**Figura 11.** Adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  sobre Arcilla Natural (AN) y Modificada (AM) en soluciones individuales de cada ión.

Fuente: Autor

### 6.3 ESTUDIO DE VARIABLES DE ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ SOBRE ARCILLA MODIFICADA.

#### 6.3.1 DETERMINACIÓN DEL pH DE ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ SOBRE ARCILLA MODIFICADA.

En este trabajo se fijó un rango de pH de  $4 \pm 0.15$ , debido a que según el diagrama de estabilidad de Pourbaix (figura 12) se observó que el  $\text{Cu}^{2+}$  se transforma en  $\text{CuOH}_2$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$  a un pH aproximadamente superior de 4.7, a concentración de 0.001 M y  $25^\circ\text{C}$ . En el caso de Ni y Zn a las mismas de condiciones de concentración y temperatura, el catión  $\text{Ni}^{2+}$  es estable en un rango de pH ácido ( $< 7$ ), se observa también que el aumento de la concentración del metal conlleva a una disminución de la zona de estabilidad del catión metálico; En cuanto al ion  $\text{Zn}^{2+}$  se observa una amplia zona de estabilidad a pH ácido ( $< 7$ ) que no cambia al variar la concentración del metal. Esto es de importancia en el proceso de adsorción ya que a pH alto se podría presentar la precipitación de óxidos o hidróxidos de los metales y no precisamente la adsorción de los mismos en su forma catiónica sobre la superficie de la arcilla.



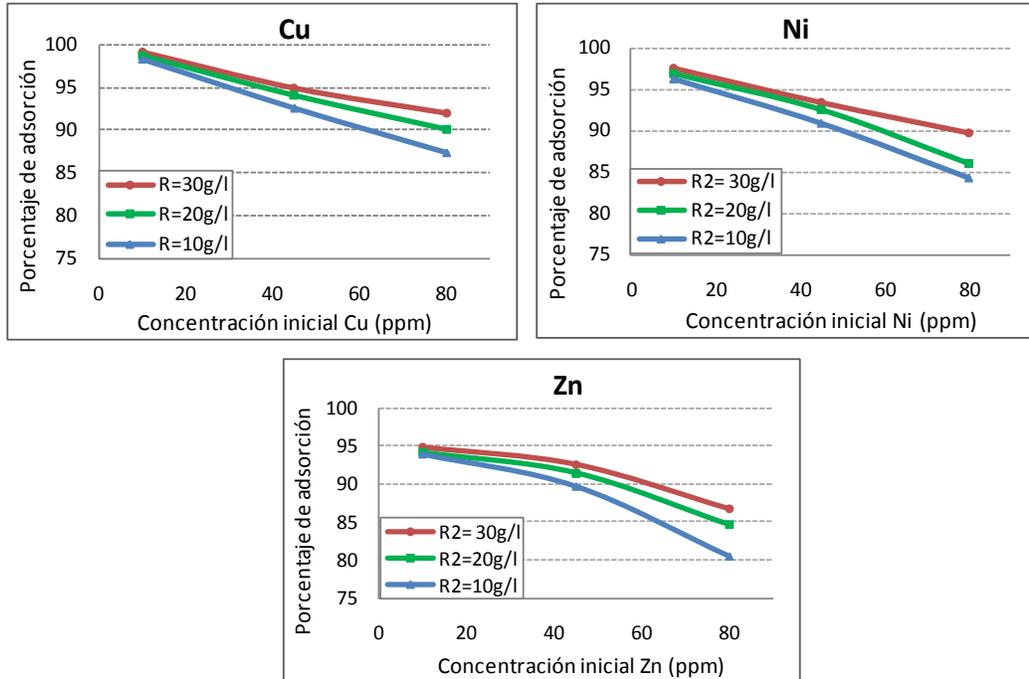
**Figura 12.** Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu-Ni- Zn-H<sub>2</sub>O. (80 ppm)  
Fuente: Autor

### 6.3.2 EFECTO DE LA CANTIDAD DE ARCILLA SOBRE LA ADSORCIÓN DE Cu<sup>2+</sup> Ni<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>

**Efecto de la cantidad de arcilla sobre la adsorción de Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> en soluciones individuales.**

La cantidad de material adsorbente está relacionada con el área disponible para la adsorción, en la figura 13 se presentan los resultados de los ensayos realizados en los sistemas individuales, para diferentes valores de R. Según esta figura, al utilizar mayor cantidad de arcilla en el proceso de adsorción, se obtiene mayor porcentaje de remoción de cada uno de los tres metales. Sin embargo, para un rango de concentración inicial de 10 a 30 ppm de metal, no se observa un aumento pronunciado en los porcentajes de remoción. Este aumento no es mayor a 2% para valores de R de 10, 20 ó 30 g/l. Por otra parte, se observó un incremento de hasta 7% en el porcentaje de adsorción para un rango de concentración inicial mayor a 30 ppm al utilizar una relación R de 30 g/l. Este incremento fue medido con respecto a los porcentajes reportados para 10 g/l. La

desviación estándar para los datos reportados fue de 0.21%, 0.18% y 0.31% para Cu, Ni y Zn, respectivamente.



**Figura 13.** Adsorción de  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$  en sistemas individuales para diferentes cantidades de arcilla modificada por litro de solución, R.

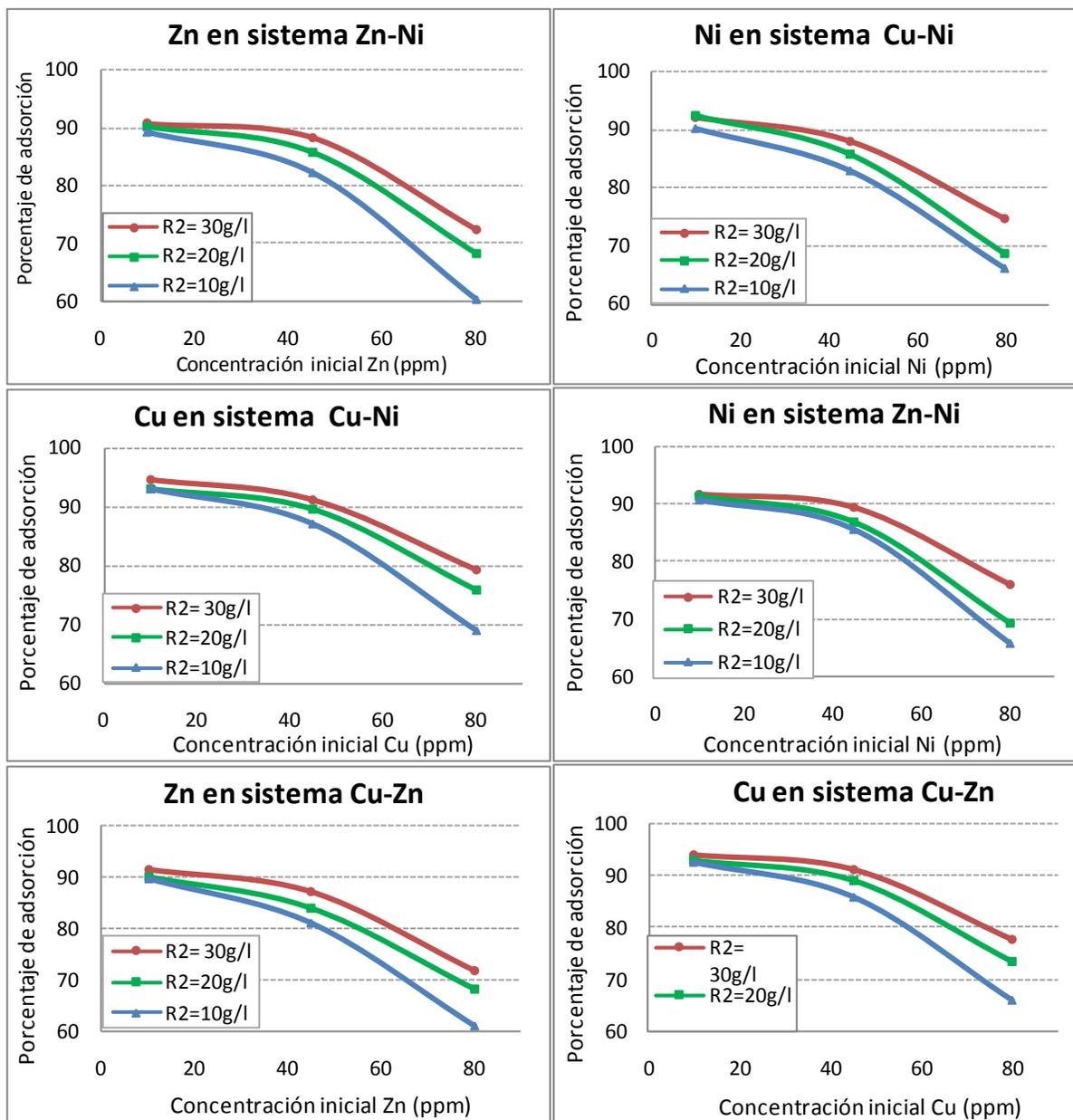
Fuente: Autor

### Efecto de la cantidad de arcilla sobre la adsorción de $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ y $\text{Zn}^{+2}$ en soluciones binarias.

Ensayos realizados en sistemas binarios mostraron que en el rango de concentración inicial estudiado de 10 a 80 ppm se presentan mayores porcentajes de adsorción al utilizar mayor cantidad de arcilla, aunque, el porcentaje de adsorción de Cu, Ni y Zn en sistemas binarios es menor comparado con los porcentajes de remoción alcanzados en los ensayos realizados para sistemas individuales.

En cuanto al efecto de R para concentraciones iniciales menores a 30 ppm no se evidencian cambios en el porcentaje de remoción de los metales mayores a 3% al utilizar 30 gramos de arcilla por litro de solución (figura 14). Mientras que para una

concentración inicial de 80 ppm, se observó una disminución de 12% en el porcentaje de adsorción al utilizar R igual a 10 g/L. La desviación estándar para los datos reportados fue de 0.24%, 0.28% y 0.36% para Cu, Ni y Zn, respectivamente. Los resultados aquí expuestos son presentados en la figura 14.



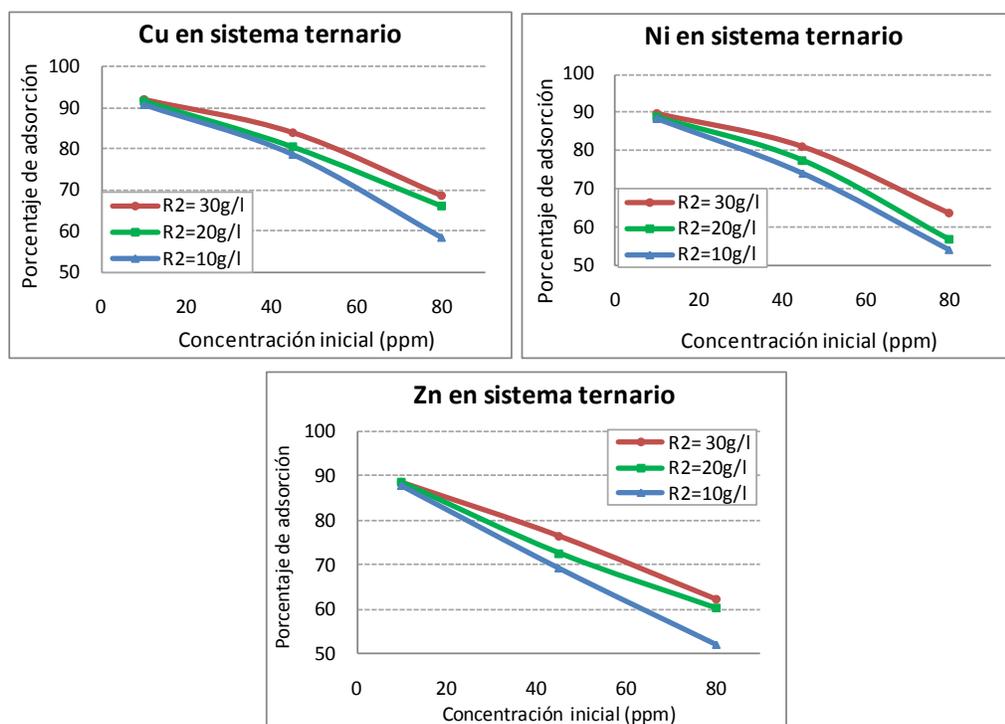
**Figura 14.** Adsorción de Cu, Ni y Zn en sistemas binarios para diferentes cantidades de arcilla modificada por litro de solución, R.

Fuente: Autor

### **Efecto de la cantidad de arcilla sobre la adsorción de $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ y $\text{Zn}^{+2}$ en sistema ternario.**

En la figura 15 se presentan los resultados obtenidos de los ensayos realizados para diferentes valores de R en el sistema ternario. En esta figura puede observarse que en el caso del sistema ternario el efecto de la cantidad de arcilla sobre la adsorción de los tres metales es similar en comportamiento al registrado para los sistemas binarios, es decir, para concentraciones iniciales menores a 30 ppm no se evidencian cambios en el porcentaje de remoción de los metales mayores a 3% al utilizar 30 gramos de arcilla por litro de solución. Mientras que para una concentración inicial de 80 ppm, se observó una disminución de 10% en el porcentaje de adsorción al utilizar R igual a 10 g/L. Este decremento fue medido con respecto a los resultados obtenidos para R igual a 30 g/L. La diferencia en el comportamiento del porcentaje de adsorción de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  en el sistema ternario con respecto a los otros sistemas, radica en la disminución de los porcentajes de remoción para las mismas condiciones de R. La desviación estándar para los datos reportados para esta sección fue de 0.16%, 0.22% y 0.35% para Cu, Ni y Zn, respectivamente.

En general y para todos los sistemas estudiados se observa que, no es la cantidad de arcilla la variable que tiene mayor efecto sobre la remoción de iones, sino la cantidad de iones presentes en la solución, relacionada con la concentración inicial de los metales. Además, Su-Hsia reporta que cuando bajas cantidades de arcilla, R, se ponen en contacto con la solución, las partículas del mineral tienen mayor espacio para su hinchamiento y mayor movilidad dentro de la solución, por lo que con una adecuada concentración de surfactante en el proceso previo de modificación, bastaría utilizar una relación de 10 gramos de arcilla por litro de solución para la adsorción de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ .



**Figura 15.** Adsorción de Cu, Ni y Zn en sistema ternario para diferentes cantidades de arcilla modificada por litro de solución, R.

Fuente: Autor

### 6.3.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE LOS METALES EN SOLUCIÓN.

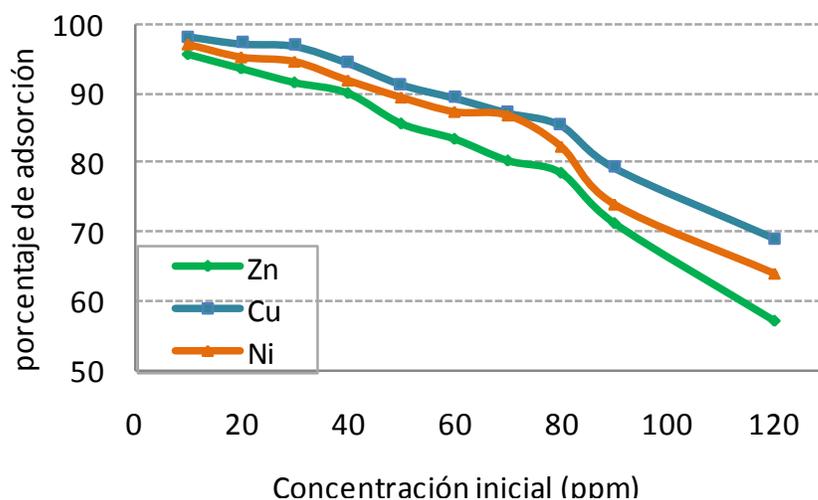
Estudios anteriores han demostrado que la concentración inicial del metal en la solución es una de las variables más influyentes en el proceso de adsorción de Cu, Ni y Zn sobre bentonita. Con el fin de evaluar el efecto de la concentración inicial de los iones en la solución, se llevaron a cabo ensayos de adsorción utilizando una relación R de 10 gramos de arcilla modificada por litro de solución, para todos los sistemas: individuales, binarios y ternario.

#### Efecto de la concentración inicial del ion sobre la adsorción de $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ y $\text{Zn}^{+2}$ en soluciones individuales.

En la figura 16 se presentan los resultados de adsorción en los sistemas individuales, según los cuales a medida que se incrementa el valor en la

concentración inicial del ion en la solución disminuye el porcentaje de remoción del metal. Puede observarse también que en un rango de concentración inicial de 10 a 40 ppm no existe una competencia de adsorción fuerte entre los tres metales, muestra de ello son los porcentajes de remoción alcanzados para una concentración de 10 ppm: 98.4% de Cu, 97% de Ni y 95.8% de Zn.

Por otra parte, para valores de concentración inicial mayores a 40 ppm se evidencian diferencias mayores en los porcentajes de adsorción de los tres metales; tal es el caso de los resultados encontrados para una concentración inicial de 120 ppm donde los porcentajes de adsorción alcanzados fueron 70% de Cu, 62% de Ni y 58% de Zn. Estos resultados sugieren que cuando en la solución hay mayor número de iones compitiendo por los sitios activos en la arcilla, otros factores de afinidad empiezan a jugar un papel influyente. Además, es importante resaltar, que en todos los experimentos realizados para concentraciones iniciales menores a 40 ppm se consiguen porcentajes de remoción por encima de 90%. La desviación estándar para los datos reportados fue de 0.16%, 0.19% y 0.27% para Cu, Ni y Zn, respectivamente.



**Figura 16.** Adsorción de Cu, Ni y Zn en sistemas individuales, para diferentes concentraciones iniciales de metal en solución.

Fuente: Autor

### Efecto de la concentración inicial del ion sobre la adsorción de $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ y $\text{Zn}^{+2}$ en sistemas binarios.

En los sistemas binarios Cu-Ni y Cu-Zn (Figura 17), se puede apreciar que el ión Cu muestra mayores porcentajes de adsorción en todo el rango de concentración estudiado, encontrándose diferencias de hasta 10% en el porcentaje de remoción de Cu con respecto a Zn. Ahora, en el sistema Ni-Zn el ión Ni presenta mayores porcentajes de adsorción, aunque se observan patrones de adsorción similares en donde la diferencia entre los porcentajes de remoción de Ni y de Zn no es superior a 3%. Al comparar los porcentajes de remoción alcanzados en soluciones individuales y binarias, se puede observar una disminución de alrededor de 20% en Cu, 17% en Ni y 19% en Zn. Esto se debe a que en el caso de las soluciones binarias, la misma cantidad de arcilla se pone en contacto con una mayor cantidad de iones metálicos que empiezan a competir por los sitios disponibles en la arcilla. Situaciones similares han sido reportadas en otras investigaciones<sup>33,42,54,55</sup>. La desviación estándar para los datos reportados fue de 0.23%, 0.20% y 0.46% para Cu, Ni y Zn, respectivamente.

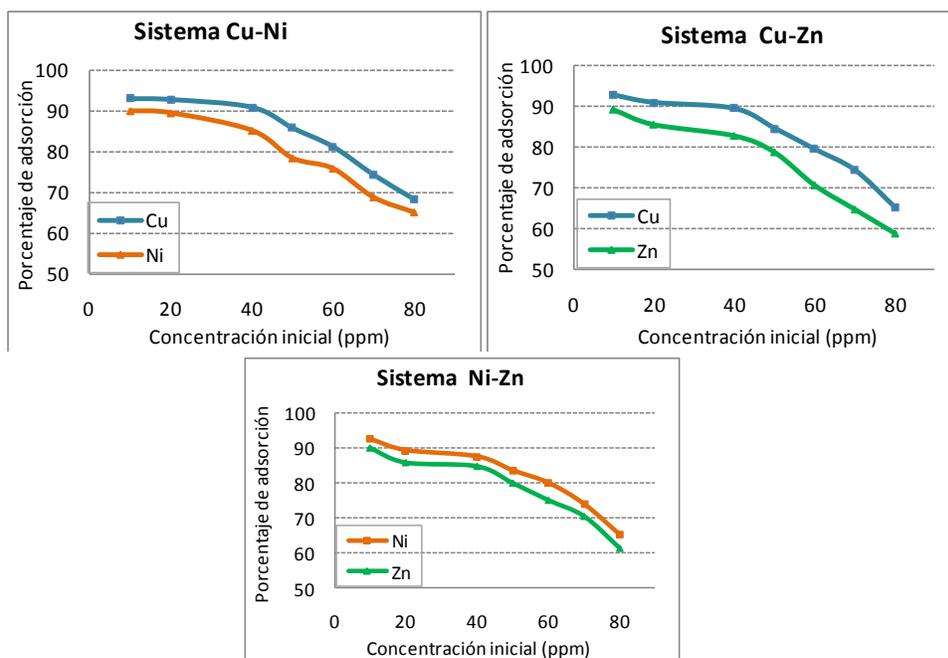


Figura 17. Adsorción de Ni y Zn en sistemas binarios.

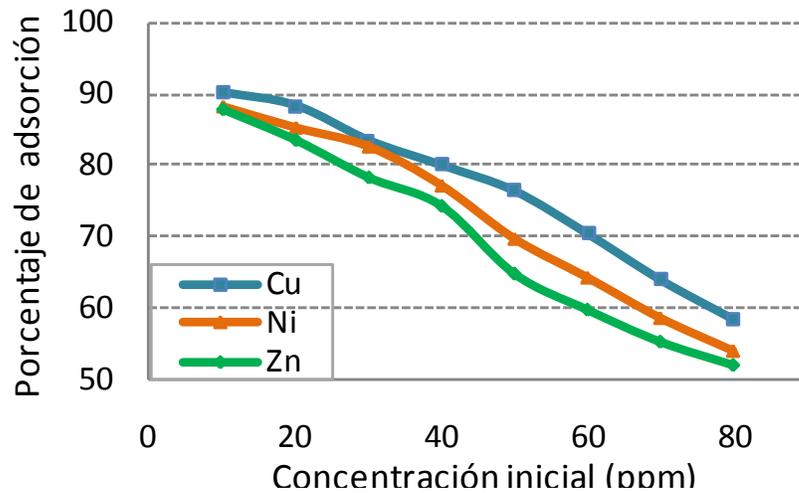
Fuente: Autor

### **Efecto de la concentración inicial del ion sobre la adsorción de $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ y $\text{Zn}^{+2}$ en el sistema ternario.**

Según la figura 18, correspondiente al sistema ternario, se observa el mismo comportamiento presentado en sistemas binario e individual, es decir, en todos los casos los porcentajes de remoción alcanzados son mayores para  $\text{Cu}^{+2}$ , seguidos por  $\text{Ni}^{+2}$  y finalmente  $\text{Zn}^{+2}$ . Estos resultados sugieren que para la adsorción de iones  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  sobre bentonita en sistemas ternarios y binarios podrían estar interviniendo otros factores de afinidad tales como el radio iónico, que es de 0.072 nm para Cu, 0.078 nm para Ni y 0.083 nm para  $\text{Zn}^{56}$ , sugiriéndose entonces que como en el caso del cobre se tiene un radio iónico menor este metal podría poseer una mayor facilidad para ocupar los sitios disponibles de la arcilla.

Cabe resaltarse que en todos los experimentos realizados a una concentración inicial de 10 a 20 ppm se observaron excelentes porcentajes de remoción de iones Cu, Ni y Zn que variaron muy poco con la cantidad de arcilla utilizada (R). Esto induce a pensar que a esta concentración inicial permanecen aun en la arcilla numerosos sitios activos disponibles para ser ocupados por cationes metálicos. Por el contrario, a concentraciones iniciales de 80 ppm el material adsorbente parece llegar a su punto de saturación, aquella condición en la cual todos los iones tienden a ocupar sitios activos en la arcilla, disminuyendo su disponibilidad y dejando considerables cantidades de metal en solución.

En general se observa (Figura 17) que a concentraciones de 40 ppm en sistemas binarios se logran remociones de 85-90% de metal, mientras que en sistemas ternarios (Figura 18) al mismo nivel de concentración inicial, la adsorción no supera el 80%, y va disminuyendo al aumentar la concentración.



**Figura 18.** Adsorción de Cu, Ni y Zn en el sistema ternario.

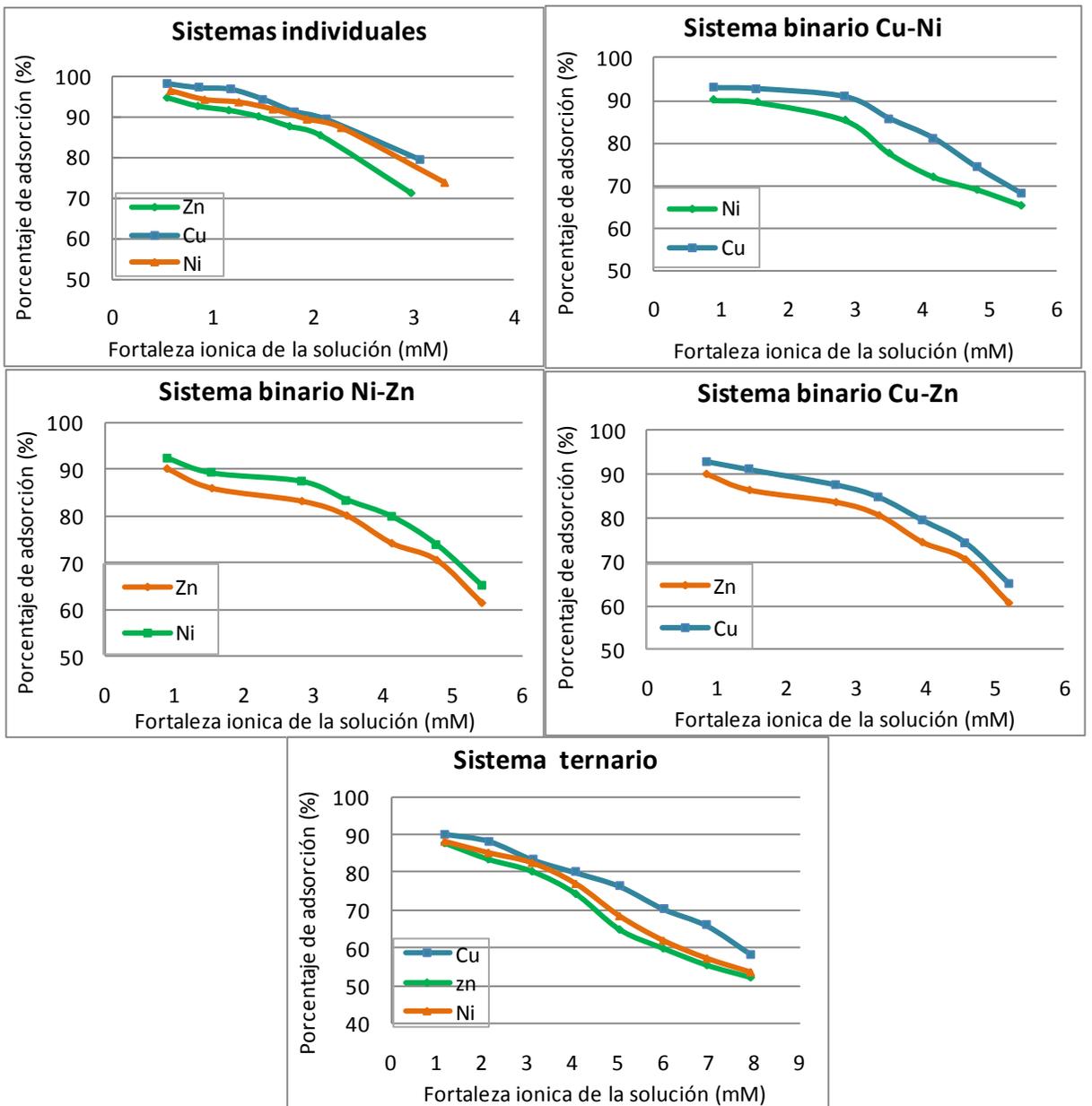
Fuente: Autor

#### 6.3.4 EFECTO DE LA FORTALEZA IÓNICA DE LA SOLUCIÓN

La figura 19 muestra los resultados obtenidos de los ensayos realizados para establecer el efecto que tiene la fortaleza iónica de la solución sobre la adsorción de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ . Según la figura, para todos los sistemas ensayados se observa que al aumentar la fuerza iónica de la solución, disminuye el porcentaje de captación de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ ; sin embargo para los sistemas individuales, se obtienen porcentajes de remoción de metales superiores al 90% en los casos en los que la fuerza iónica de la solución es menor de 2 mM; para todos los sistemas estudiados podría realizarse la siguiente apreciación: mientras la concentración de aniones en la solución se encuentre dentro del rango de 1 a 3 mM, la disminución en el porcentaje de remoción de metales esta alrededor del 7%, por ejemplo: Ni en el sistema Cu-Ni en donde para una fortaleza iónica de 1 mM se observan porcentajes de remoción de 90% mientras que cuando la fortaleza iónica es 3 mM el porcentaje de adsorción disminuye a aproximadamente 85%. En contraste y para todos los sistemas, se observa que para valores de fortaleza iónica mayores a 3 mM se evidencian decrementos mucho más apreciables en el porcentaje de

remoción de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ . Como muestra de ello se contempla el caso del Zn en el sistema ternario, en donde para un valor de fortaleza iónica de 3 mM presenta un porcentaje de remoción de 80%, porcentaje que decrece hasta 60% cuando la fuerza iónica de la solución es de 6mM. Con ello se pretende resaltar la influencia marcada que tiene esta variable para valores mayores a 3mM sobre el proceso de remoción de cationes metálicos, lo que está de acuerdo con investigaciones realizadas por Leyva Ramos y colaboradores<sup>43</sup>.

Se confirma entonces que la fuerza iónica de la solución determina la intensidad de la adsorción pues la adsorción relativa es proporcionalmente más intensa en soluciones diluidas que concentradas<sup>16, 44</sup>, de igual manera a esto se le suma la teoría de que la disminución en la adsorción de los cationes de Cu, Ni y Zn en presencia de aniones de  $(\text{SO}_4)^{-2}$  puede ser debida a la competición del ion sulfato por ocupar los sitios activos en la arcilla, el efecto de este ion también comprende la posible formación de complejos básicos<sup>57,58</sup> del tipo  $\text{Cu(II)}- (\text{SO}_4)^{-2}$  aunque, dicha formación está limitada por el pH, por lo que esta hipótesis se descarta en esta investigación ya que el pH se mantuvo en un valor fijo de  $4 \pm 0.15$  en todos los experimentos realizados. En términos de la teoría de la doble capa podría sugerirse que cuando se incrementa la fortaleza iónica de la solución en contacto con la arcilla, la capa difusa se comprime y el potencial eléctrico decae rápidamente, por consiguiente la superficie potencial varía en función de la concentración de los electrolitos.

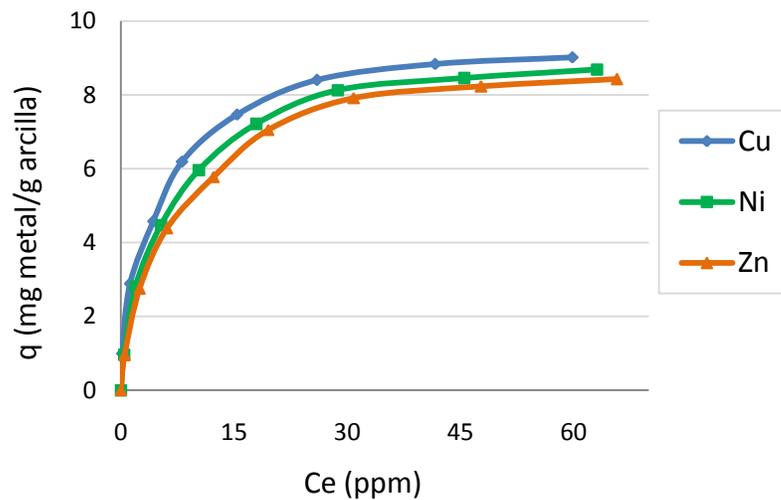


**Figura 19.** Efecto de la fortaleza iónica de la solución sobre la adsorción de Cu, Ni y Zn.  
Fuente: Autor

#### 6.4 DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

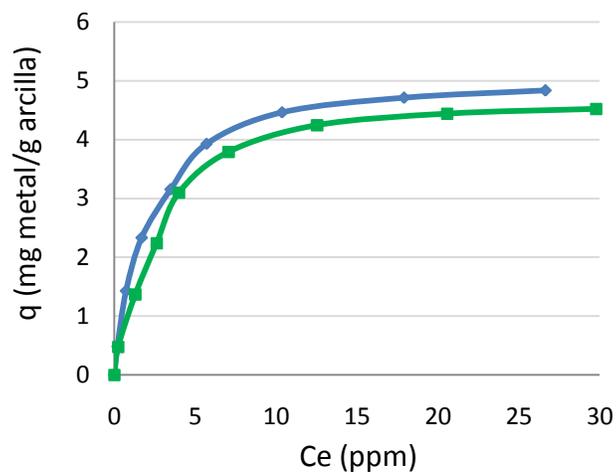
El proceso de adsorción puede ser representado mediante isotermas de adsorción, las cuales son curvas que relacionan la cantidad de material adsorbido

(q) con su concentración en equilibrio ( $C_e$ ). La forma de estas curvas está relacionada con el mecanismo de adsorción y pueden clasificarse como isotermas de tipo S, L, H y C según Giles. En las figuras 20-24 se presentan las isotermas de adsorción para el  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  sobre arcilla modificada en sistemas individuales, binarios y ternario. La desviación estándar de los experimentos realizados estuvo en un margen de 0.52% para Zn, 0.31% para Ni y 0.23 % para Cu.



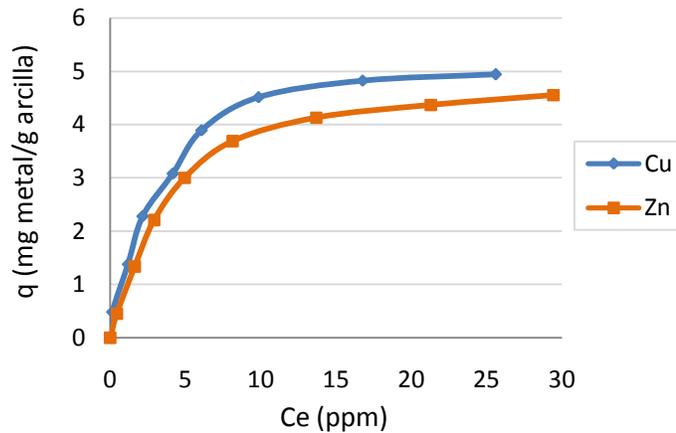
**Figura 20.** Isotermas de adsorción de Cu, Ni y Zn en sistemas individuales.

Fuente: Autor



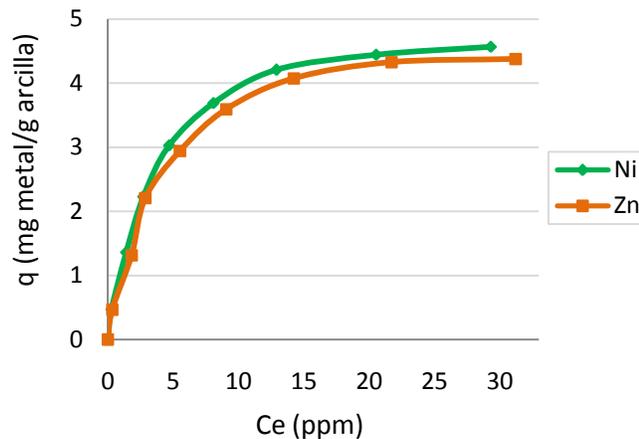
**Figura 21.** Isotermas de adsorción para sistema binario Cu-Ni

Fuente: Autor



**Figura 22.** Isotermas de adsorción para sistemas binarios Cu-Zn

Fuente: Autor

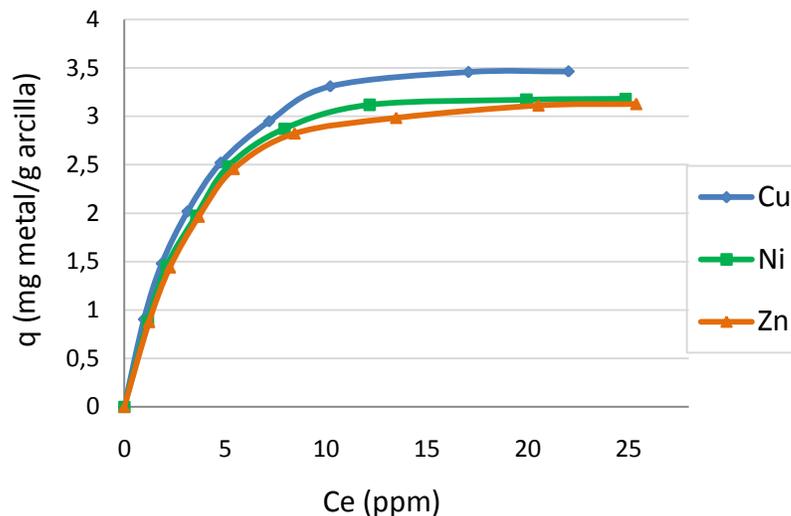


**Figura 23.** Isotermas de adsorción para sistemas binarios Ni-Zn

Fuente: Autor

Al observar las isotermas de adsorción para todos los sistemas, se puede apreciar una disminución de la cantidad de metales adsorbidos ( $q$ ) en los sistemas binarios y ternario con respecto al sistema individual, por ejemplo en el caso del Cu la cantidad de metal adsorbida va de 8.5 a 5 y de 5 a 3.5 miligramos de Cu por gramo de arcilla. Decrementos similares pueden apreciarse para Ni y Zn. Con esta evidencia puede indicarse que es la presencia de otro ion en la solución la que afecta significativamente y de manera uniforme los niveles de adsorción de los tres metales, ya que los experimentos se realizaron manteniendo constante el número total de cationes en solución. En cuanto a la forma de las isotermas de adsorción

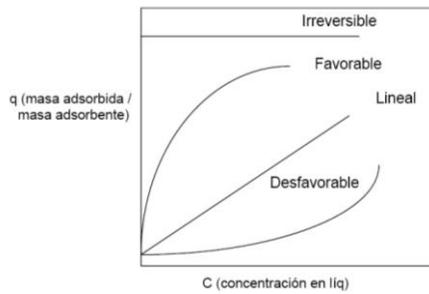
que para los tres sistemas es similar, del tipo L (también conocidas como isothermas de Langmuir) se puede decir que éstas, son generalmente asociadas con adsorción de sustratos iónicos (por ejemplo cationes metálicos) que presentan una competición débil con las moléculas de solvente<sup>68</sup>. La forma de las isothermas de adsorción proporciona una idea de los niveles a los cuales la arcilla alcanza su punto de saturación, aquel estado en el que el mineral no dispone de sitios activos y con ello la cantidad de metales adsorbidos tiende a ser constante, las concentraciones en equilibrio para las cuales se presenta esta condición son: 30ppm en los sistemas individuales (figura 20), 15 ppm en los binarios (figuras ,21, 22 y 23) y 10 ppm en el sistema ternario (figura 24).



**Figura 24.** Isothermas de adsorción para el sistema ternario Cu-Ni-Zn

Fuente: Autor

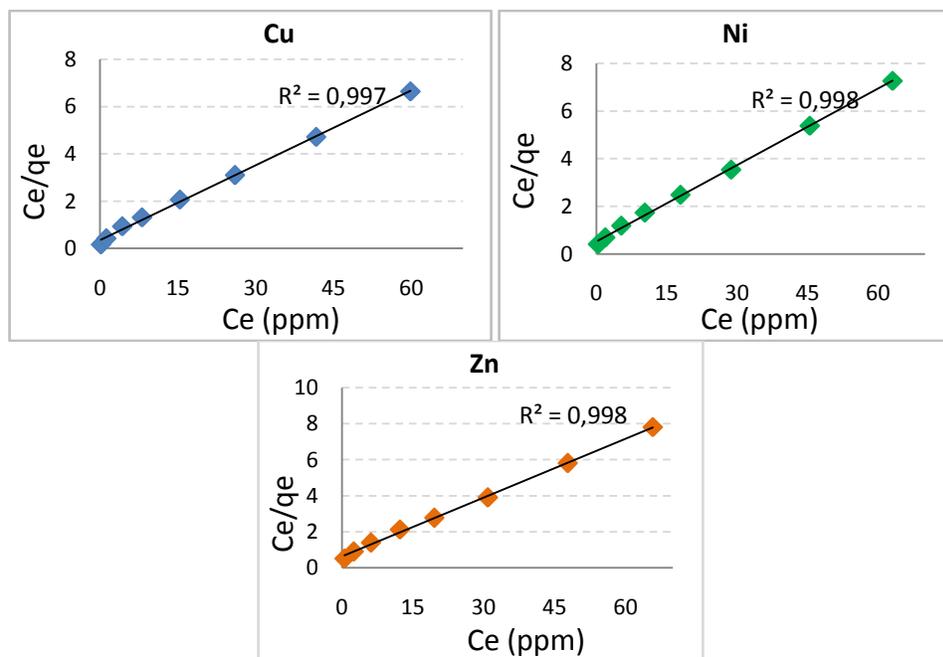
Una isoterma que presenta forma cóncava hacia arriba está relacionada con un proceso desfavorable debido a que se obtienen cargas de sólido relativamente bajas<sup>67</sup>. En la Figura 25 se pueden observar estos tipos de isoterma. Todas las isothermas obtenidas en el presente trabajo pertenecen a la clasificación favorable, lo cual era de esperarse ya que la arcilla es un adsorbente por naturaleza que está siendo ampliamente utilizado debido a que es un material poroso que, como tal, posee un límite de sitios activos para la adsorción del metal.



**Figura 25.** Tipos de isothermas de adsorción<sup>67</sup>

Fuente: Giles<sup>67</sup>

Con el fin de determinar y comparar cuantitativamente las propiedades de adsorción, las isothermas para los sistemas individuales fueron evaluadas a través de su ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich. Para encontrar los coeficientes de Langmuir  $b$  y  $q_{max}$  es necesario graficar  $C_e$  vs.  $C_e/q_e$ . Para que los datos de adsorción encontrados satisfagan el modelo es indispensable que esta grafica se ajuste a una línea recta. La figura 26 corresponde a las graficas de  $C_e$  vs.  $C_e/q_e$  para la adsorción de Cu, Ni y Zn respectivamente.



**Figura 26.** Ajuste al modelo de Langmuir para las Isothermas de adsorción de Cu, Ni y Zn en el sistema individual.

Fuente: Autor

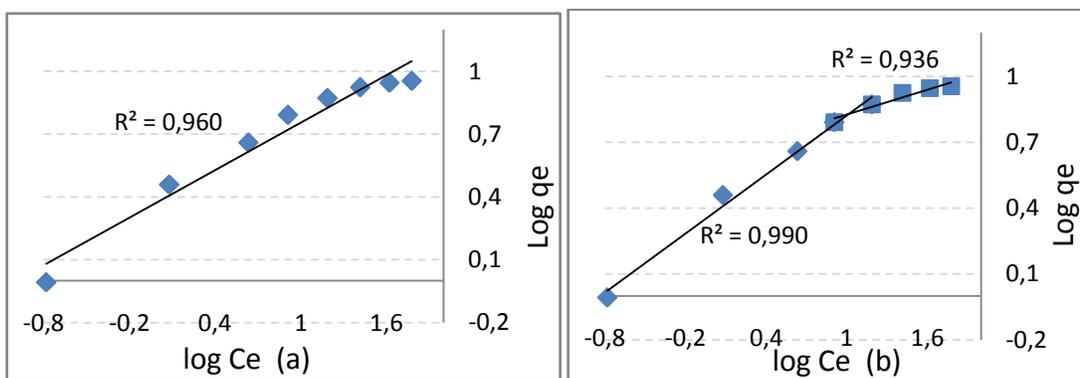
En la tabla 6 se presentan los coeficientes obtenidos al ajustar las isothermas al modelo de Langmuir. Los coeficientes de regresión muestran un muy buen ajuste (mayores a 0.99), esto se encuentra de acuerdo a las formas de las isothermas obtenidas. Los parámetros del modelo de Langmuir  $q_{max}$  y  $b$ , están relacionados con la capacidad de adsorción en monocapa y la energía de adsorción respectivamente. Los valores de  $q_{max}$ , para los tres metales son similares, por lo que con este parámetro no se puede hacer ningún tipo de diferenciación en cuanto al proceso de adsorción de uno u otro. En cuanto a la constante de Langmuir  $b$  se observa que para el Cu se encontró un valor un poco mayor que podría estar relacionado con una afinidad mayor entre la arcilla y este metal, con esto se justifica que en todos los experimentos realizados es el Cu el metal que alcanza mayores porcentajes de adsorción.

**Tabla 6.** Coeficientes de Langmuir para las isothermas de sistemas individuales.

<b>Metal</b>	<b><math>q_{max}</math> (mg/g)</b>	<b><math>b</math>(l/g)</b>	<b><math>R^2</math></b>
Cu	9.49	0.30	0.998
Ni	9.35	0.21	0.999
Zn	9.19	0.17	0.999

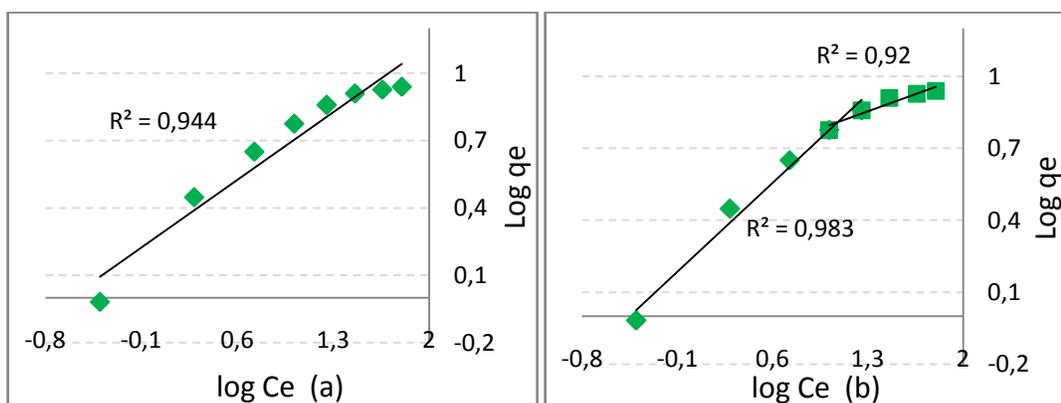
Fuente: Autor

Los parámetros de  $K_F$  y  $n$  de las isothermas de Freundlich y los coeficientes de regresión fueron obtenidos a través de las graficas de  $\text{Log } C_e$  vs.  $\text{Log } q$ , las figuras 27 (a), 28 (a) y 29(a) corresponden a las graficas de  $\text{Log } C_e$  vs  $\text{Log } q$  para la adsorción de Cu, Ni y Zn respectivamente.



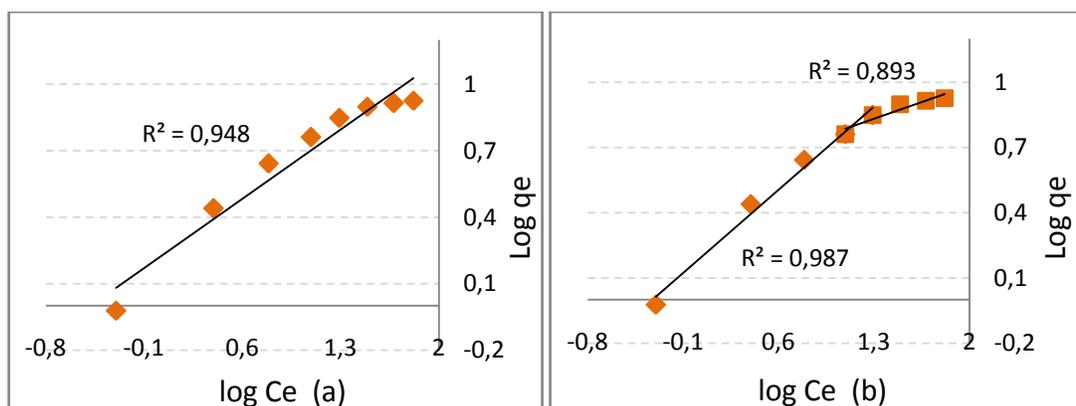
**Figura 27.** Ajuste al modelo de Freundlich para las Isotermas de adsorción de Cu en el sistema individual. (a) un solo segmento, (b) ajuste a dos segmentos.

Fuente: Autor



**Figura 28.** Ajuste al modelo de Freundlich para las Isotermas de adsorción de Ni en el sistema individual. (a) un solo segmento, (b) ajuste a dos segmentos.

Fuente: Autor



**Figura 29.** Ajuste al modelo de Freundlich para las Isotermas de adsorción de Zn en el sistema individual. (a) un solo segmento, (b) ajuste a dos segmentos.

Fuente: Autor

**Tabla 7.** Coeficientes de Freundlich para las isotermas de sistemas individuales.

<b>Metal</b>	<b>K<sub>F</sub> (mg/g)</b>	<b>N</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Cu	2.38	2.65	0.96
Ni	1.85	2.33	0.94
Zn	1.63	2.24	0.95

Fuente: Autor

Los coeficientes obtenidos al ajustar los datos al modelo de Freundlich son presentados en la tabla 7. Según estos puede apreciarse que los datos no presentan un buen ajuste a este modelo, si se comparan con los encontrados para el modelo de Langmuir. No obstante al observar las graficas 27(a), 28 (a) y 29 (a) se evidencia que los datos parecieran tener dos regiones, cada una de las cuales podrían representarse por diferentes parámetros de Freundlich, este procedimiento se realizó dividiendo la línea de tendencia en dos segmentos para observar si con esto se obtiene un mejor ajuste de los datos a este modelo, las figuras 27 (b), 28(b) y 29(b) corresponden a este procedimiento, los parámetros de Freundlich obtenidos se muestran en la tabla 8.

**Tabla 8.** Coeficientes de Freundlich para las isotermas de sistemas individuales.

<b>Metal</b>	<b>Primer segmento</b>			<b>Segundo segmento</b>		
	<b>K<sub>F</sub> (mg/g)</b>	<b>n</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>K<sub>F</sub> (mg/g)</b>	<b>n</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Cu	2.37	2.23	0.991	4.33	5.29	0.937
Ni	1.73	1.89	0.984	3.87	4.88	0.920
Zn	1.50	1.83	0.988	3.54	4.56	0.894

Fuente: Autor

Al comparar los valores del coeficiente R<sup>2</sup> reportados en la tabla 8, con los presentados en la tabla 7, se puede observar que para los tres metales se presentó un aumento de éstos en el primer segmento. Esto sugiere que en el caso de la adsorción de Cu, Ni y Zn sobre bentonita modificada podrían estar

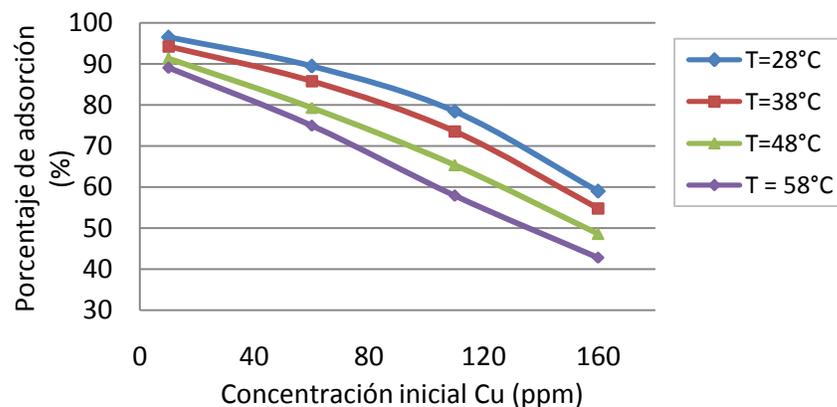
presentes los mecanismos de fisisorción y quimisorción (relacionada con el modelo de Langmuir).

Debido a que es posible utilizar modelos de isothermas multicomponente para evaluar el proceso de adsorción competitiva de metales pesados, se utilizó el modelo de Langmuir multicomponente para los sistemas binarios y ternario; sin embargo la linealidad lograda al aplicar este modelo no es satisfactoria. Las graficas correspondientes se presentan en el Anexo A.

## 6.5 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS DE LA ADSORCIÓN DE $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ y $\text{Zn}^{+2}$ .

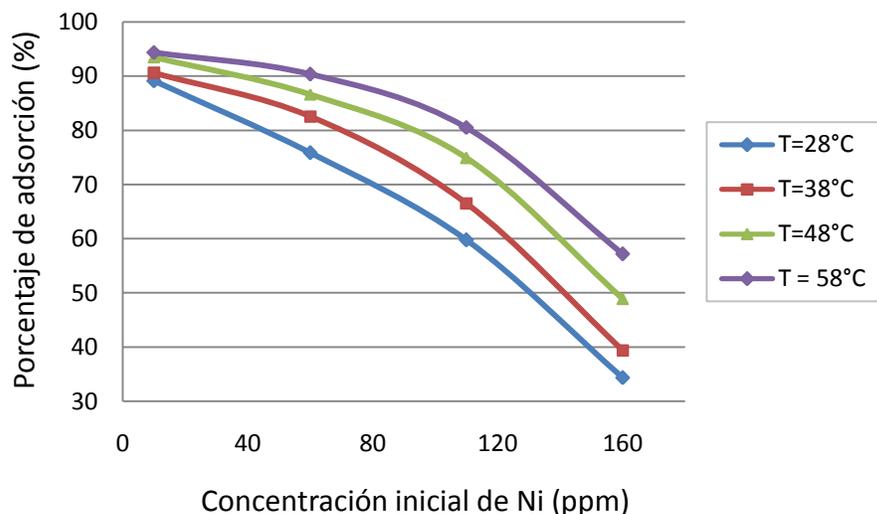
### 6.5.1 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS.

Debido a que para la determinación de los parámetros termodinámicos es necesario estudiar el efecto que tiene la temperatura sobre el proceso de adsorción de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ , en las figuras 30, 31 y 32 se presentan las correspondientes curvas de adsorción elaboradas mediante ensayos realizados en un rango de temperatura de  $28^{\circ}\text{C}$ -  $58^{\circ}\text{C}$  según el procedimiento de la sección 3.3.2. La desviación estándar de los experimentos realizados estuvo en un margen de 0.49% para Zn, 0.33% para Ni y 0.28 % para Cu.



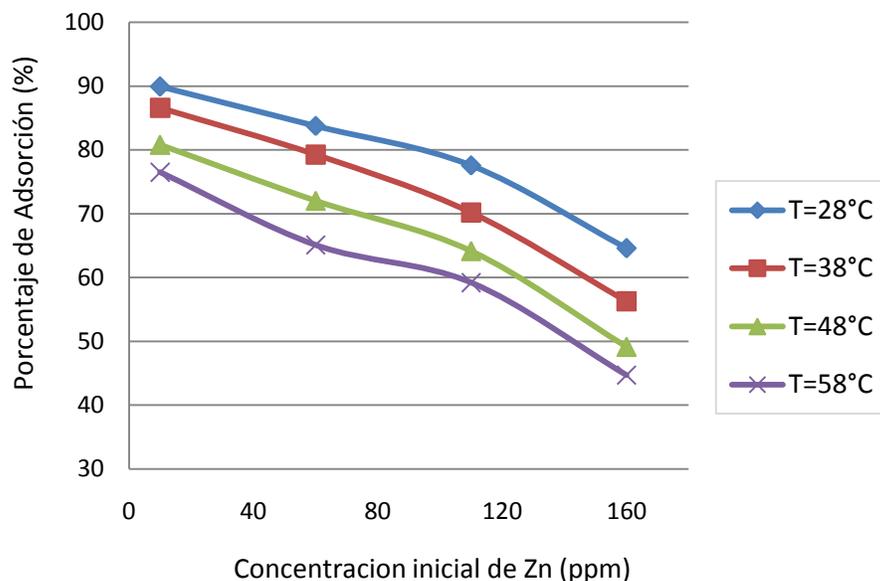
**Figura 30.** Efecto de la temperatura sobre la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$

Fuente: Autor



**Figura 31.** Efecto de la temperatura sobre la adsorción de Ni<sup>2+</sup>

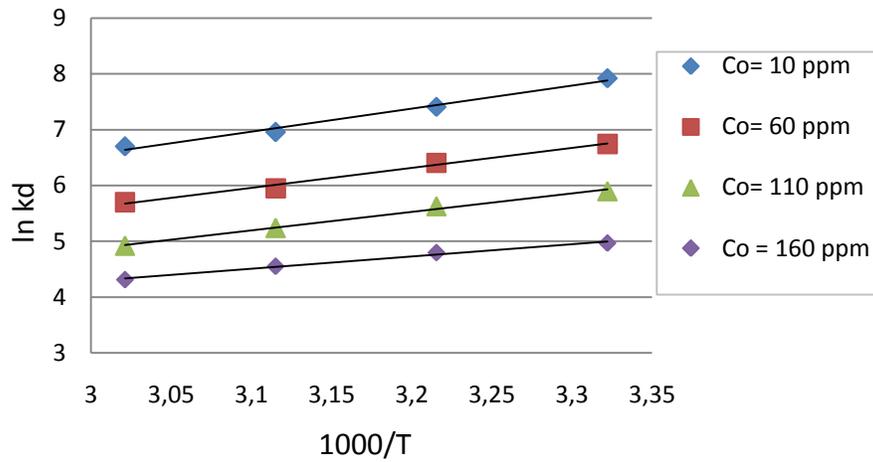
Fuente: Autor



**Figura 32.** Efecto de la temperatura sobre la adsorción de Zn<sup>2+</sup>

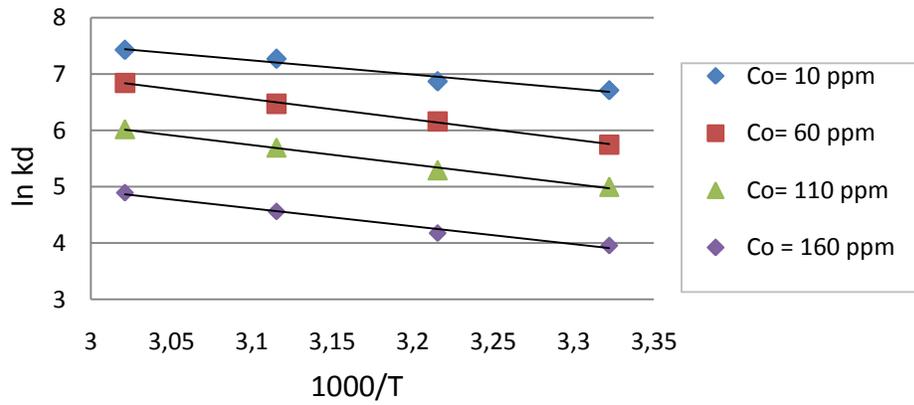
Fuente: Autor

A partir de los resultados obtenidos del estudio de adsorción de cada metal en función de la temperatura, fue posible trazar las graficas de  $\ln K_d$  vs  $1/T$  (figura 33, 34 y 35) de donde se obtienen los parámetros termodinámicos según la metodología descrita en la sección 3.2.2



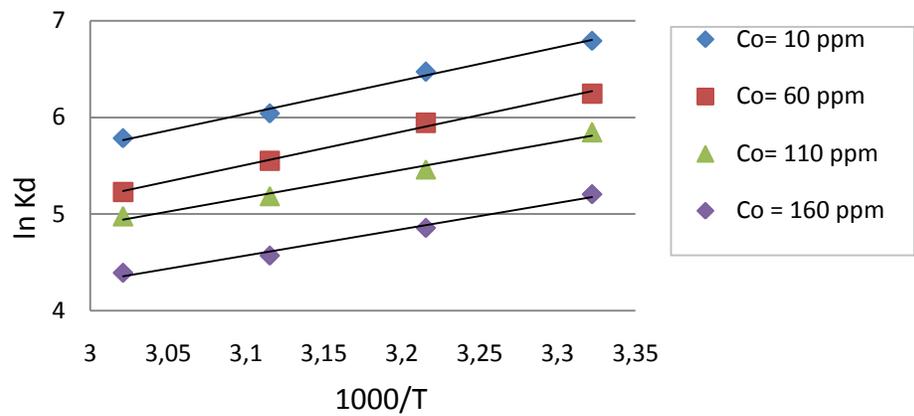
**Figura 33.** Grafica de ln kd vs 1/T para adsorción de Cu

Fuente: Autor



**Figura 34.** Grafica de ln kd vs 1/T para adsorción de Ni

Fuente: Autor



**Figura 35.** Grafica de ln kd vs 1/T para adsorción de Zn

Fuente: Autor

De las anteriores gráficas, y según la ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Se determinan la entropía y la entalpía estándar de adsorción, utilizando la pendiente y el valor de punto de corte de las líneas. Los resultados se presentan en la tabla 9.

**Tabla 9.** Parámetros termodinámicos para la adsorción de Cu, Ni y Zn

[ ] <sup>o</sup> (ppm)	$\Delta H^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}$ (J/Kmol)	$R^2$	
<b>Cu</b>				
10	-34.19	-48.05	0.987	
60	-29.73	-42.57	0.991	
110	-27.44	-41.82	0.993	
160	-18.25	-19.12	0.989	
<b>Ni</b>				
10	21.03	125.37	0.963	
60	29.84	147.07	0.998	
110	28.77	136.93	0.994	
160	26.40	121.38	0.984	
<b>Zn</b>				
10	-28.56	-38.32	0.993	
60	-28.52	-42.65	0.996	
110	-23.95	-31.34	0.988	
160	-22.64	-32.17	0.987	
<b><math>\Delta G^{\circ}</math>(kJ/mol)</b>				
	<b>301 K</b>	<b>311K</b>	<b>321 K</b>	<b>331 K</b>
<b>Cu</b>	-16.70	-15.90	-15.18	-13.78
<b>Ni</b>	-16.71	-15.90	-15.18	-13.77
<b>Zn</b>	-17.02	-15.68	-14.51	-12.96

Fuente: Autor

Según los resultados obtenidos en la determinación de los parámetros termodinámicos asociados a la adsorción de Cu, Ni y Zn, se puede apreciar que, el cambio de energía libre de Gibbs, cuyo valor para los tres iones fue negativo, demuestra la naturaleza espontánea del proceso de adsorción de Cu, Ni y Zn sobre las arcillas, esto está de acuerdo a lo encontrado por varios investigadores<sup>59,60,61</sup>.

En cuanto al valor positivo en el cambio estándar de entalpia para la adsorción de Ni, el cual indica que el proceso de adsorción de este metal es de naturaleza endotérmica; Tahir y Rauf sugieren que la endotermicidad de este proceso está relacionada con la tendencia que tiene el Ni hacia la solvatación. De esta manera, para que el ion Ni pueda ocupar los sitios activos de la arcilla, debe ser despojado de las moléculas de agua que lo rodean; esto requiere energía, por lo que podría suceder que esta energía de deshidratación exceda la energía relacionada con el proceso de adsorción generalmente exotérmico. Esta hipótesis podría estar justificada en el hecho de que para el caso del Ni, a mayor temperatura se incrementa el porcentaje de adsorción de este ion (figura 31) y con un incremento en la temperatura se proporciona a los iones mayor facilidad para despojarse de las moléculas de agua que lo rodean. Por otro lado, el cambio positivo de entropía estándar para Ni, se debe posiblemente a la fijación de los cationes en los sitios de intercambio de las moléculas de surfactante distribuidas de forma más desordenada en la arcilla modificada que en la arcilla natural<sup>39</sup>. Resultados similares han sido reportados con anterioridad para el Ni<sup>62,63</sup>.

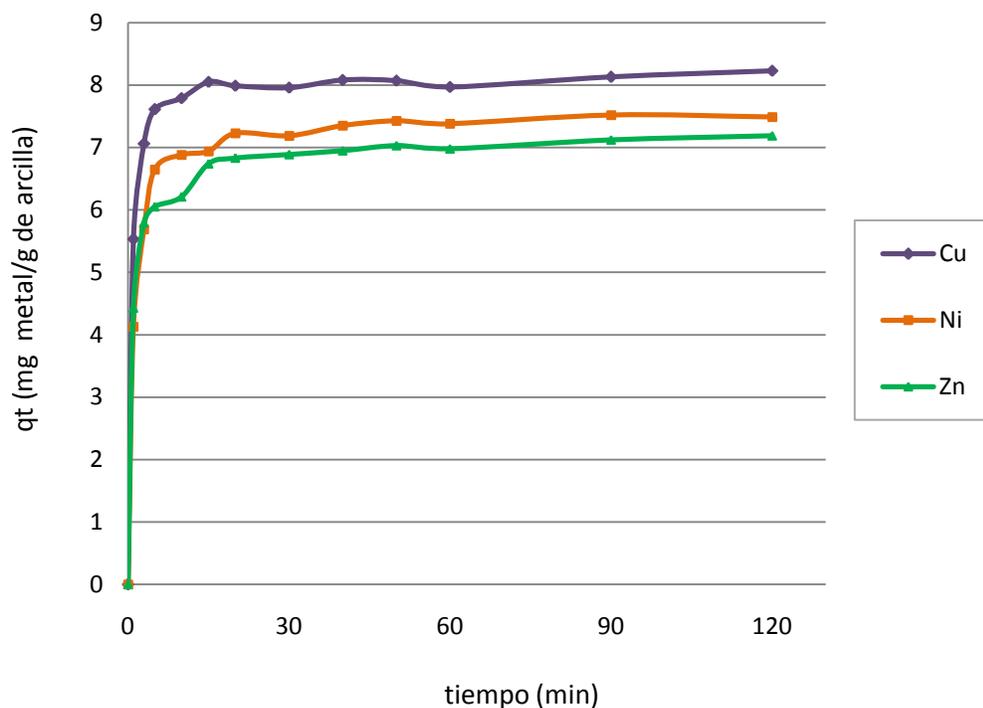
El proceso de adsorción de Cu y Zn tiene un comportamiento diferente, al observar el valor en el cambio de entalpia estándar, se puede apreciar un comportamiento de naturaleza exotérmica. Estos resultados están de acuerdo con apreciaciones teóricas realizadas por varios investigadores<sup>25</sup>. En referencia al

efecto que tiene la temperatura sobre la adsorción de Cu y Zn, en las figuras 32 y 33 se observa que el aumento en la temperatura no favorece el proceso de adsorción de estos iones, esto indica que a mayores temperaturas los iones Cu y Zn tienden a escapar desde la fase sólida hacia la solución, este comportamiento corresponde al hecho de que a mayor temperatura estos iones tienen mayor solubilidad en solución acuosa<sup>58</sup>. El valor negativo del cambio estándar de entropía para Cu y Zn conduce a una configuración más estable. Dado que la estabilidad en este punto es referida a una disposición más ordenada, es claro que los iones en solución acosa se encuentran distribuidos en una forma mucho más caótica que cuando están adsorbidos en la superficie de la arcilla<sup>28, 64</sup>.

Mediante el cálculo del cambio estándar de entalpía es posible dilucidar el mecanismo de adsorción presente en los sistemas estudiados, debido a que para los tres metales se encontraron valores menores a 40 kJ/mol, es posible que en el proceso de adsorción de Cu, Ni y Zn se presenten los mecanismos de fisorción y quimisorción<sup>75</sup>. Se sugiere entonces, que el mecanismo de adsorción inicial es químico (esto se confirma con el ajuste de los datos al modelo de isothermas de Langmuir) y no se descarta la posibilidad de un mecanismo de fisorción ulterior.

### **6.5.2 PARÁMETROS CINÉTICOS.**

El estudio cinético para el proceso de adsorción de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  sobre arcilla modificada, cuyos resultados se presentan en la figura 36, indica que el proceso de adsorción de estos metales es rápido, alcanzando el equilibrio en los primeros 20 minutos, estos resultados están de acuerdo a resultados encontrados en otras investigaciones<sup>3,7,65</sup>.



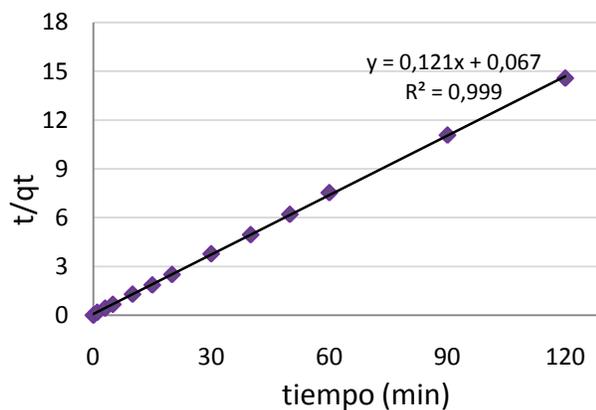
**Figura 36.** Cinética de adsorción para Cu, Ni y Zn.

Fuente: Autor

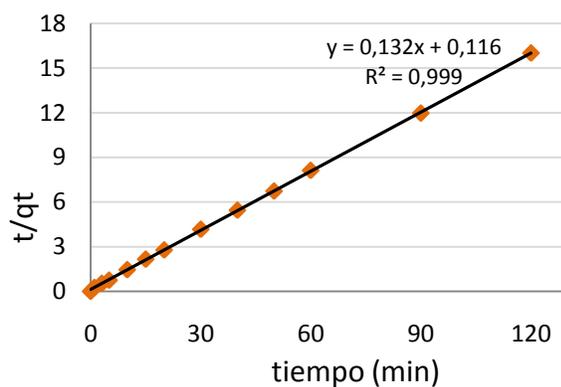
Los resultados del estudio cinético fueron evaluados mediante el modelo cinético de segundo orden descrito en la sección 3.3.1, en las figuras 37, 38 y 39 se muestran las curvas de  $t/q_t$  vs.  $T$  para Cu, Ni y Zn. Las gráficas mostraron un ajuste lineal, con coeficientes de regresión mayores a 0.99. El modelo de pseudo-segundo orden se representa mediante la ecuación:

$$t / q_t = 1 / k_2 q_e^2 + (1 / q_e) t \quad (21)$$

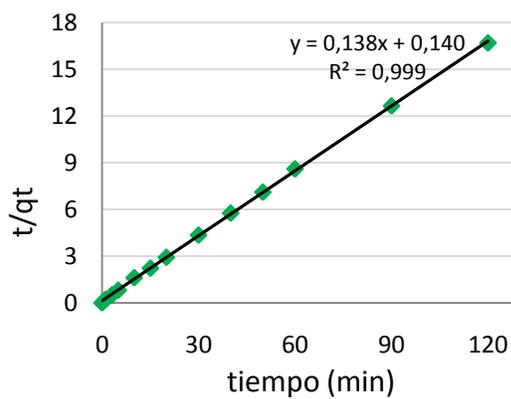
donde  $k_2$  es la constante cinética de segundo orden y  $k_2 q_e^2$  se conoce como la velocidad inicial de adsorción. Los valores calculados para estos parámetros se muestran en la Tabla 10.



**Figura 37.** Ajuste de las cinéticas de adsorción de Cu al modelo de pseudo-segundo orden.  
Fuente: Autor



**Figura 38.** Ajuste de las cinéticas de adsorción de Ni al modelo de pseudo-segundo orden.  
Fuente: Autor



**Figura 39.** Ajuste de las cinéticas de adsorción de Zn al modelo de pseudo-segundo orden.  
Fuente: Autor

**Tabla 10.** Constantes cinéticas obtenidas del ajuste al modelo de pseudo-segundo orden

<b>Metal</b>	<b>q<sub>E</sub> (mg / g )</b>	<b>k<sub>2</sub>.q<sub>E</sub><sup>2</sup> (mg/g.min)</b>	<b>k<sub>2</sub> (g/mg.min)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Cu</b>	8.203	14.815	0.229	0.998
<b>Ni</b>	7.547	8.576	0.151	0.999
<b>Zn</b>	7.199	7.117	0.137	0.998

Fuente: Autor

Según los datos reportados en la tabla 10, los valores de velocidad inicial de adsorción son similares para Ni y Zn mientras que para Cu se observa un valor más alto, que puede estar relacionado con la preferencia que tiene la arcilla por este metal. Aun así, la velocidad inicial del proceso de adsorción para los tres metales es alta durante los primeros minutos y luego se estabiliza (figura 36). Este comportamiento está asociado a que al inicio del proceso los sitios activos en la superficie están totalmente disponibles para la adsorción de los metales, y en consecuencia la velocidad de adsorción es alta. Luego cuando los sitios se van ocupando, los iones metálicos tienen dificultad para encontrar sitios disponibles por lo que se presenta una disminución en la velocidad de adsorción, a partir de ese instante, dependerá de la velocidad de difusión de los cationes desde la solución a la superficie de la arcilla, disminuyendo notoriamente la velocidad de captación<sup>17,64,66</sup>. Resultados similares han sido reportados para Cu, Ni y Zn<sup>30,59,69</sup>.

### **6.6 CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE ADSORCIÓN COMPETITIVA DE Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> y Zn<sup>+2</sup> SOBRE ARCILLA MODIFICADA.**

Al aplicar el procedimiento descrito en la sección 5.6 de la metodología se obtuvieron los valores reportados en la tabla 11. Al observar los datos en esta tabla se puede apreciar que la cantidad total de metales removidos mediante adsorción individual supera la cantidad total de metales removidos mediante adsorción competitiva (sistemas binarios y ternario), esto quiere decir, que al sumar la cantidad de iones adsorbidos en el sistema ternario, (3.607+ 3.377+ 3.286 = 12.271 mg de metales removidos por gramo de arcilla) se obtiene una

cantidad menor a la de los sistemas binarios ( 13.18 mg/g), y menor a la de los sistemas individual (15.63 mg/g). Resultados similares han sido reportados con anterioridad por diferentes autores<sup>55, 64,70</sup>. Al observar los valores del coeficiente de adsorción competitiva  $\alpha$  para los sistemas multicomponente (binarios y ternario), se aprecia que estos son siempre menores a 1, además, estos valores para los sistemas binarios son similares, mientras que en el caso del sistema ternario se presenta una disminución de 0.4 unidades con respecto al coeficiente individual (1), con esto se muestra el efecto competitivo de los metales por los sitios activos en el mineral, que inhibe la adsorción de cada uno de los iones<sup>3</sup>. Adicionalmente, estos resultados pueden ser soportados con la disminución en el porcentaje de remoción de los sistemas individuales a los binarios y al ternario, en cuyo caso se encontraron valores de reducción para Cu de 32.54%, Ni 35% y Zn 35.4%.

**Tabla 11.** Coeficiente de adsorción competitiva  $\alpha$ , para  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ .

<b>Metal</b>	<b>Sistema de adsorción</b>	$q_i^0$ (mg/g)	$q_i^{mix}$ (mg/g)	$\alpha$	$a_{ie}$	$\Delta Y$ (%)
<b>Cu</b>	Cu	5.347	-	1	1	0
	Cu-Ni	-	4.537	0.848	0.508	15.159
	Cu-Zn	-	4.602	0.860	0.514	13.97
	Cu-Ni-Zn	-	3.607	0.674	0.347	32.54
<b>Ni</b>	Ni	5.195	-	1	1	0
	Cu-Ni	-	4.331	0.833	0.491	16.642
	Ni-Zn	-	4.348	0.836	0.502	16.318
	Cu-Ni-Zn	-	3.377	0.649	0.330	35.004
<b>Zn</b>	Zn	5.088	-	1	1	0
	Cu-Zn	-	4.261	0.837	0.485	16.248
	Ni-Zn	-	4.297	0.844	0.498	15.541
	Cu-Ni-Zn	-	3.286	0.645	0.322	35.409

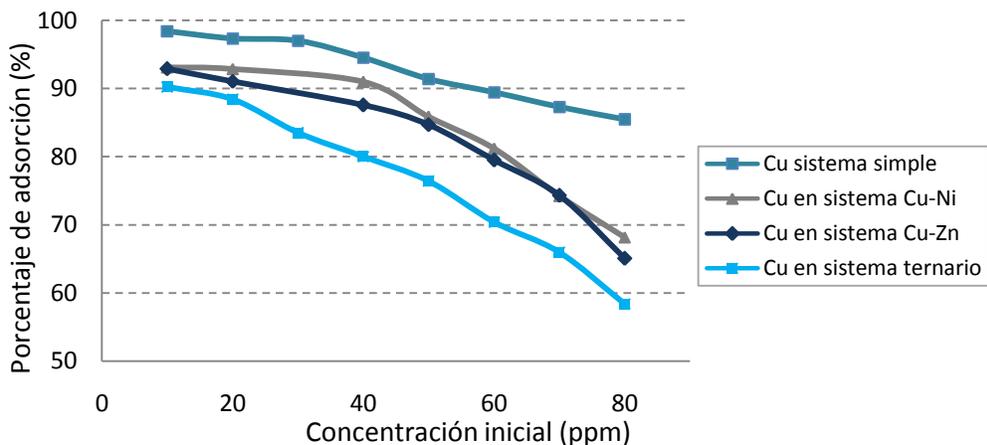
Fuente: Autor

Debido a que los valores reportados en la tabla 11 y los encontrados durante todas las secciones anteriores (estudio de variables, isotermas de adsorción, estudio cinético) en los que se reporta cierta favorabilidad del Cu hacia los sitios disponibles en la arcilla, se analizan los posibles factores que proporcionan a este metal dicha ventaja sobre Ni y Zn.

La diferencia entre los porcentajes de adsorción alcanzados por tres cationes de similar valencia, podría ser explicada en términos de sus propiedades fisicoquímicas, tales como: electronegatividad, radio iónico, grado de hidratación y potencial iónico<sup>3,68</sup>. De los tres metales estudiados, el Cu tiene menor radio iónico (0.69nm), esto justifica la mayor afinidad entre la arcilla y este metal, el radio iónico está relacionado con la densidad de carga del ion, a mayor densidad de carga se producirán mayores efectos a nivel superficial en el mineral, aumentando con ello las interacciones repulsivas entre partículas de arcilla<sup>71</sup>. Otro parámetro importante es la electronegatividad, la literatura reporta que a mayor electronegatividad se alcanzan mayores porcentajes de adsorción<sup>72,73</sup>, observándose que para el caso del Cu, Ni y Zn se tienen valores de 1.9, 1,8 y 1,6 respectivamente, con esto se justifica una vez más los resultados de adsorción del Cu. Otro de los factores de afinidad está relacionado con el grado de hidratación del ion, a menor grado de hidratación, mayor posibilidad de alcanzar excelentes porcentajes de adsorción, esto debe a que cuanto mayor sea el volumen del ion más débil será su campo eléctrico en la solución<sup>74</sup>.

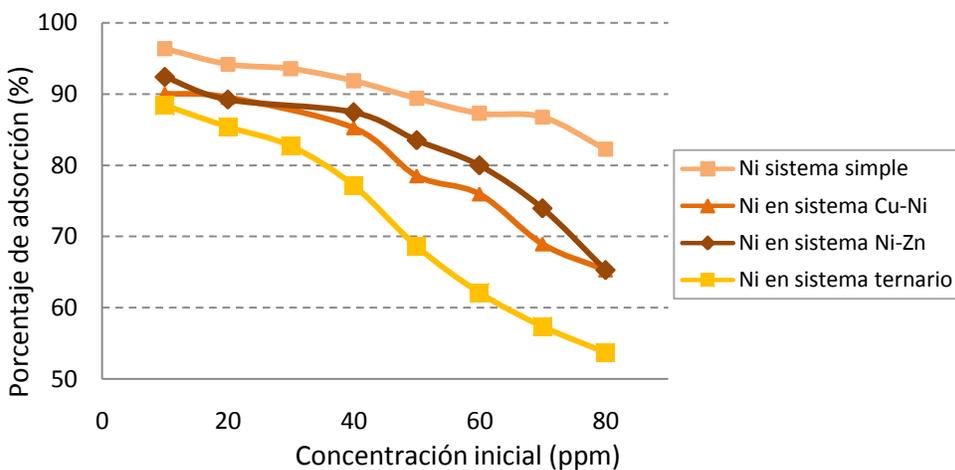
Con el fin de observar de mejor manera el efecto que tiene la presencia de varias especies metálicas en solución, se presentan las figuras 40, 41 y 42, en las cuales se aprecia la gran influencia que tiene este factor sobre el porcentaje de adsorción para los tres metales. Según las figuras, a concentraciones iniciales bajas (menores de 20ppm), la disminución en el porcentaje de adsorción de los sistemas individual al ternario no supera un 10%, mientras que para concentraciones

mayores de 50 ppm y hasta 80 ppm se registran caídas en el porcentaje de remoción de hasta 28% en el caso del Zn (figura 42). En cuanto a los porcentajes de adsorción alcanzados en los sistemas binarios, se puede observar un comportamiento similar para cada uno de los metales estudiados, en el que el porcentaje de adsorción del metal disminuye respecto del observado en el sistema individual sin importar cuál es el otro ion presente en la solución.



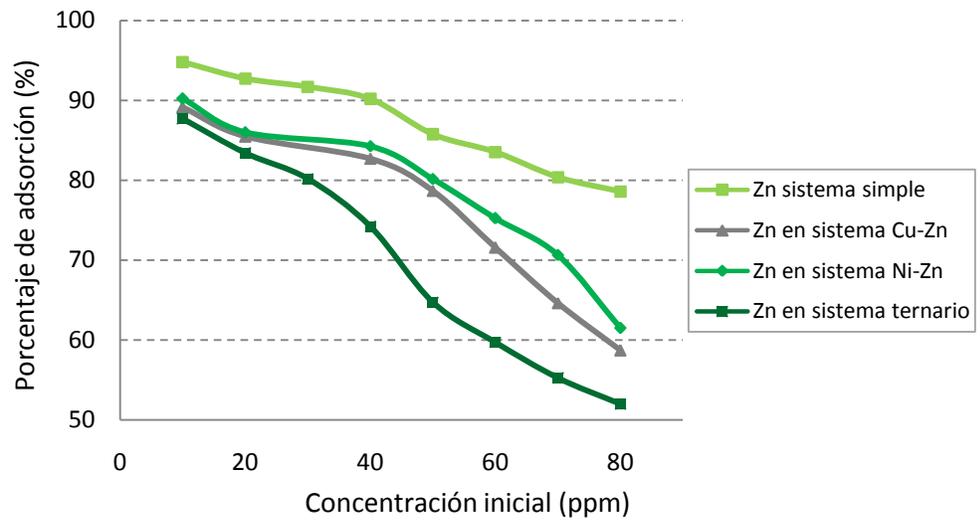
**Figura 40.** Efecto de la presencia de otros iones sobre la adsorción de Cu.

Fuente: Autor



**Figura 41.** Efecto de la presencia de otros iones sobre la adsorción de Ni.

Fuente: Autor



**Figura 42.** Efecto de la presencia de otros iones sobre la adsorción de Zn.

Fuente: Autor

## 7. CONCLUSIONES

- Con el tratamiento de modificación de arcilla con dodecil sulfato de sodio a una concentración de agente modificante de 50 mM y utilizando una relación de arcilla de 20 (g/l), se consiguió un aumento en el porcentaje de adsorción de 35% para Cu, 26 % para Ni y 27% para Zn, respecto de la remoción alcanzada con arcilla natural; estos resultados están de acuerdo con lo encontrado en los ensayos de caracterización, en ellos se observa que las moléculas de SDS modifican tanto la superficie como la región interlaminar del mineral, consiguiéndose un aumento de cargas negativas en la superficie, que se traducen en mayor cantidad de sitios activos en la arcilla.
- Al comparar la influencia de la relación de arcilla (R) y concentración inicial de metal, la variable que muestra mayor influencia sobre el proceso de adsorción de Cu, Ni y Zn sobre bentonita modificada, es la concentración inicial de los iones en la solución. En el caso de la cantidad de arcilla utilizada la variación en los porcentajes de remoción fue baja en el rango estudiado de la variable R por lo cual no se justificaría utilizar cantidades mayores a 30 gramos de arcilla modificada por litro de solución.
- Los resultados encontrados para el rango de concentración inicial de los metales estudiados muestran, que para valores menores de 30 ppm se obtienen excelentes porcentajes de adsorción de Cu, Ni y Zn para todos los sistemas estudiados. Esto induce a pensar que a esta concentración inicial permanecen aun en la arcilla numerosos sitios activos disponibles. Por el contrario, a concentraciones iniciales de 80 ppm el material adsorbente parece llegar a su punto de saturación.

- Para todos los sistemas estudiados se observó que la fortaleza iónica de la solución tiene una fuerte influencia sobre el proceso de remoción de cationes metálicos para valores mayores a 3mM. Se confirmó que ésta variable determina la intensidad de la adsorción pues la adsorción relativa es proporcionalmente más intensa en soluciones diluidas que concentradas<sup>16, 44</sup>, además, la disminución en la adsorción de los cationes de Cu, Ni y Zn en presencia de aniones de  $(SO_4)^{-2}$  puede ser debida a la competición del ion sulfato por ocupar los sitios activos en la arcilla.
- Las isothermas para los sistemas individuales fueron evaluadas a través de su ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich; sin embargo, el equilibrio de adsorción de los metales se ajustó de mejor manera al modelo de Langmuir. Al observar los parámetros de adsorción calculados, se encontró un valor mayor de la constante de Langmuir b para el Cu, lo cual podría estar relacionado con una afinidad mayor entre la arcilla y este metal.
- Los parámetros termodinámicos asociados a la adsorción de Cu, Ni y Zn sobre arcilla modificada, mostraron que el proceso es espontáneo, ya que se obtuvo un valor negativo en el cambio de energía libre de Gibbs para los tres iones. En cuanto cambio estándar de entalpia se observó que el proceso de adsorción de Cu y Zn es de naturaleza exotérmica, generando un cambio negativo de entropía estándar, mientras que para Ni se generó un cambio positivo en la entropía estándar, relacionado con el proceso de naturaleza endotérmica que presentó este metal.
- Según los resultados obtenidos del cálculo del cambio estándar de entalpia y la aplicación de modelos de isothermas de adsorción, se sugiere, que el mecanismo de adsorción inicial es químico (esto se confirma con el ajuste de los datos al modelo de isothermas de Langmuir) y no se descarta la posibilidad de un mecanismo de fisorción ulterior.

- El estudio cinético mostró que el proceso de adsorción de Cu, Ni y Zn alcanza su equilibrio dentro de los primeros 20 minutos de contacto entre la solución y la arcilla, ajustándose al modelo de pseudo-segundo orden con coeficientes de regresión mayores a 0.99. Los valores de velocidad inicial de adsorción son similares para Ni y Zn mientras que para Cu se observa un valor más alto, que puede estar relacionado con la preferencia que tiene la arcilla por este metal.
- Al observar los valores del coeficiente de adsorción competitiva  $\alpha$  para los sistemas multicomponente (binarios y ternario), se aprecia que estos son siempre menores a 1, además, estos valores para los sistemas binarios son similares, mientras que en el caso del sistema ternario se presenta una disminución de 0.4 unidades con respecto al coeficiente de adsorción individual (1), evidenciándose un fuerte efecto competitivo de los metales por los sitios activos en el mineral, que inhibe la adsorción de cada uno de los iones.
- El proceso de adsorción de iones metálicos sobre arcilla modificada en sistemas individuales y multicomponente para las condiciones estudiadas, presentó el mismo orden de adsorción:  $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Zn}^{+2}$ , con estos resultados se sugiere que la preferencia de la arcilla por el Cu, radica en que este metal presenta menor radio iónico, mayor electronegatividad y alta energía de hidratación.

## BIBLIOGRAFIA

1. Carriazo, Barrera y Saavedra, Empleo de dos arcillas naturales colombianas en la eliminación de iones Metálicos en solución acuosa, *Scientia et Technica* 2005.
2. Degrémont , Manual del agua. Manual técnico del agua. IV Edición.. Madrid. 1216 pág. 1979.
3. LIU Zhi-rong, ZHOU Li-min. Competitive adsorption of heavy metal ions on peat. *Journal of China University Mining and Technology*. 2008.
4. Loiácono, Vuanello, Solorza, eliminación de metales pesados de efluentes industriales por método Electroquímico Universidad Nacional de San Juan- Facultad de Ingeniería-dpto. De Ing. Química.
5. Calace, Di A. Muro, E. Nardi, M.B. Petronio, Adsorption isotherms for describing heavy metal retention in paper mill sludges, *Ind Eng. Chem. Res* 41. 2002.
6. Celis, R., Hermosin, M. C., Cornejo, J. Heavy metal adsorption by functionalized clays. *Environmental Science Technology*. 34, 2000.
7. Susmita, S, Krishna G. Adsorption of Ni(II) on clays. *Journal of Colloid and Interface Science*. 295 p 21-23. 2006.
8. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of environmental management*. 92 p 407-418. 2011
9. M Spinti, E. Trujillo, y H. Zhuang. Evaluation of Immobilized Biomass Beads for Removing Heavy Metals from Wastewaters. *Water Environ, Res*. 67. 1995.
10. Hidalgo H., Soraya. Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos. *Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)*, 2004.
11. Bailey, Susan et al. A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Wat. Res*. Vol. 33, No. 11, pp. 2469-2479, 1999.
12. R. Fernández, L. Fernández, y J. Arlegui. Abandono de Minas e Impacto Hidrológico. Instituto Geológico y Minero de España E.T.S. de Ingenieros de Minas: Madrid, 1986.

13. Vengris, T., Binkiene, R. y Sveikauskaitė, A. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science* 18, p. 183-190. 2005.
14. P. Hanzlík, J. Jehlička, Z. Weishauptová, O. Šebek. Adsorption of copper, cadmium and silver from aqueous solutions onto natural carbonaceous materials, Faculty of Science, Charles University in Prague, 2004.
15. U. K. Saha,\* S. Taniguchi, and K. Sakurai. Simultaneous Adsorption of Cadmium, Zinc, and Lead on Hydroxyaluminum- and Hydroxyaluminosilicate-Montmorillonite Complexes. *Soil Sci. Soc*, 2002.
16. Stefan M, Marinescu I, Belcu M y Vaireanu D. Simultaneous sorption of Cadmium, Zinc and Lead on montmorillonite. *Revue Roumaine de Chimie* , 53(10), 965–971,2008.
17. García. Estructura de los filosilicatos, Universidad Complutense, Madrid, 2005.
18. Gonzales. Las arcillas como minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales. Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza 2000.
19. García y Suárez. Arcillas: Propiedades y Usos, Universidad Complutense (Madrid), Universidad de Salamanca.
20. A. Butts, Copper, Nueva York 1954.
21. J. Newton y C. L. WILSON, The Metallurgy of Copper, Nueva York 1942.
22. J Emsley. Las piezas de construcción de la naturaleza 2001.
23. Greenwood y Earnshaw. Chemistry of the Elements, 1997.
24. Beverskog, Puigdomenech. Revised Pourbaix diagrams for Ni at 25-300°C. *Corrosion Science*, Vol. 39, No. 5, 969-980, 1997.
25. Dabrowski A. Adsorption from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*. 93 p. 135-224. 2001.
26. Rakhshae R, Khosravi M, Ganji M. Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living *Azolla filiculoides*. *Journal of Hazardous materials*. B134, p. 120-129. 2006.
27. Gupta S, Bhattacharyya. Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of

- interactions. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 277, p 191-200. 2006
28. Krishna G., Bhattacharyya, Gupta S. Influence of acid activation on adsorption of Ni and Cu on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, 136, p. 1-13. 2008.
  29. Rauf N., Tahir S. Thermodynamic of Fe and Mn adsorption onto bentonite from aqueous solutions. *Journal Chem. Thermodynamics*, 32, p. 651-658. 2000.
  30. Kumar P., Ramalingam S., Kirupha S. Adsorption behavior of nickel onto cashew nut Shell: equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering Journal*. 2010.
  31. Ortiz y May. *Cálculo de coeficiente de actividad*, 2005.
  32. Amado E. y Rueda S. . Aplicación de arcillas bentoníticas modificadas a la adsorción de iones cobre y zinc disueltos en efluentes cianurados. Universidad Industrial de Santander, 2007.
  33. Covelo E., Vega F., Andrade M. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components, *Journal of Hazardous Materials* 2006.
  34. Reyes J. Adsorción de Ni<sup>+2</sup> presente en efluentes de la industria de electrorecubrimientos mediante arcillas naturales modificadas. Universidad Industrial de Santander. Tesis de Maestría. 2008.
  35. Mohan D., Pittman U. Steele Jr. , Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solution on Kraft lignin—a biosorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005.
  36. Vega, Ayala, Loredó y García. Bentonites as adsorbents of heavy metals ions from mine waste leachates: experimental data. *Noveno congreso Internacional de Minas Perú*, 2005.
  37. Beall, G. The use of organo-clays in water treatment. *Applied Clay Science* 24. 2003.
  38. Solís, Icela y Barceló. Determinación de la adsorción competitiva de los sistemas Cu-Pb y Cu-Cd en sedimentos. Universidad Autónoma de México. 2000.
  39. Su-Hsia Lin, Ruey-Shin Juang. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 2002.

40. Bala, P., Samantaray, B and Srivastana S. K. Dehydration transformation in Ca-montmorillonite. *Bull Mater. Sci.*, Vol. 23, No. 1, p. 61–67. 2000.
41. Reyes J, Neira G, Escalante H. Obtención de arcillas colombianas modificadas tipo montmorillonita para la adsorción de cationes Ni<sup>2+</sup> de efluentes industriales. 2006.
42. Swayampakula K., Boddu V., et al. Competitive adsorption of Cu, Co and Ni from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 170, p. 680-689. 2009.
43. Leyva Ramos, Sánchez Castillo. Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas Naturales. *Revista internacional de Contaminación ambiental*. 17(3), p. 129-136. 2001
44. Zhang Y, Cremer P, Interactions between macromolecules and ions, the Hofmeister series. 10, p 658.663. 2006
45. Anirudhan T, Ramachandran M. Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters. *Applied Clay Science*. 2006
46. Barrera Castro, M. Y; Mejia Rojas, A. I. Trabajo de grado. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. 2006.
47. Van Olphen, H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. Wiley-Interscience Publication
48. Déribéré M., Esme A. La Bentonita. Las arcillas coloidales y sus usos. Editorial Aguilar, Madrid, 1952.
49. Vinka A. Oyanedel-Craver , James A. Smith. Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organobentonites. *Journal of Hazardous Materials B137* p. 1102–1114. 2006.
50. Jiang J., Zeng Z.. Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance. *Chemosphere*, Volume 53, Issue 1, P. 53-62. 2003.
51. Madejová J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31, p. 1-10. 2003.
52. Östürk, Feryal y Akdemir, Nesuhi. FT-IR spectroscopic detection of pesticide alter sorption onto modified pumice. *Talanta* 53 131–135. 2000.
53. Tahir S., Rauf N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonita clay. *Chemosphere*, 63 p. 1842-1848. 2006.

54. Lu S. G., Xu Q. F. Competitive adsorption of Cd, Cu, Pb and Zn by different soils of Eastern China. *Environ Geol*, N° 57, pp 685-693, 2009.
55. Kanungo S, Tripathy S and Rajeev. Adsorption of Co, Ni and Zn on hydrous manganese dioxide from complex electrolyte solutions resembling sea water in major ion content. *Journal of colloid and interface science*, N° 269, pp 1-10, 2004.
56. Flinn R.A, Trojan P.K *Engineering Materials and Their Applications*. Houghton Mifflin Company. Boston. 1975.
57. Swedlund P., Webster J., Cu y Zn ternary surface complex formation with SO<sub>4</sub> on ferrihydrite and schwertmannite. *Appl. Geochem.* 16, p. 503-511. 2001.
58. Eren E., Afsin B., An investigation of Cu (II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study. *Journal of Hazardous Materials*. 151, p. 682-691. 2008.
59. Özer Gök, Adnan Özcan \*, Erdem Bi, Safa A. Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite. *Colloids and surface A: Physicochem. Eng. Aspects*. 317, p. 174-185. 2008.
60. Uday F. Alkaram, Abduljabar A. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*. 169, p 324-332. 2009.
61. Kula A, Koyuncu H,\* Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*. 179, p 332-339. 2010.
62. Echeverria J, Indurain J et al. Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloids and surface A: Physicochem. Eng. Aspects*. 218, p 175-187. 2003
63. Tahir S., Rauf N. Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution. *Journal Chem. Thermodynamics*, 35 p. 2001-2009. 2003.
64. Gupta S., Krishna G. Bhattacharyya, Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*. 87, p. 46-58. 2008.

65. Lu L., Peng M., Su F., Zhao X., Competitive adsorption of Pb, Cu and Cd ion on microporous titanosilicate ETS-10. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287. P. 178-184. 2005.
66. Arias J., Modificación de una arcilla natural mediante ácido 5-sulfosalicílico para aumentar la capacidad de captación de cobre, níquel y zinc de soluciones acuosas. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2007.
67. Giles C., Smith D., Huiston A.. *Journal Colloid Interface. Sci.* 47, P. 755. 1974.
68. Yahya S. Al-Degsa, Musa I. El-Barghouthiaural. Sorption of Zn (II) and Co (II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research* 40 p. 2645-2658. 2006.
69. Kanti T., Gomez D., Adsorption of zinc from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination*. 267, p. 286-294. 2011.
70. Kan J., Tie-heng S., Adsorption of copper, lead, zinc and cadmium ions by tourmaline. *Journal of Environmental Sciences*. Vol 18, p. 1221-1225. 2006.
71. Arias M., Barral M., Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. *Chemosphere*. 48, p. 1081.1088. 2002.
72. Agbenin J., Olojo L., Competitive adsorption of copper and zinc by Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. *Geoderma* 119, p. 85-95. 2004
73. Kang S., Lee J., Competitive adsorption characteristics of Co, Ni and Cr by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, 56, p. 141-147. 2004.
74. Marques M. Cardoso A. Remoción de metales pesados de efluentes industriales por aluminosilicatos. *Quim. Nova*. Vol 25, p. 1145-1154. 2002.
75. Perez N., Delgado L., Gonzalez J., Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones Ni y V por parte de ligninas precipitadas. *Rev LatinAM Metal. Mat.* 31 (2), p. 168-181. 2011
76. D. Mohan, U. Pittman Jr. Steele, Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solution on Kraft lignin—a biosorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005.

## ANEXO A

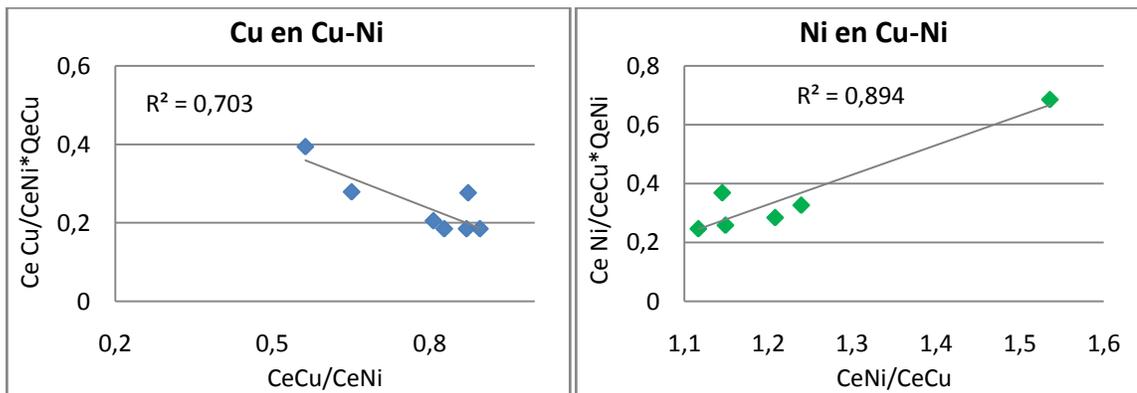
### ISOTERMA DE LANGMUIR MULTICOMPONENTE.

Este modelo multicomponente fue desarrollado por Weber y Digiano (1996). Para  $n$  componentes en el sistema de adsorción, la expresión de la isoterma es:

$$q_i = \frac{b_i * q_{mi} * C_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i * C_i}$$

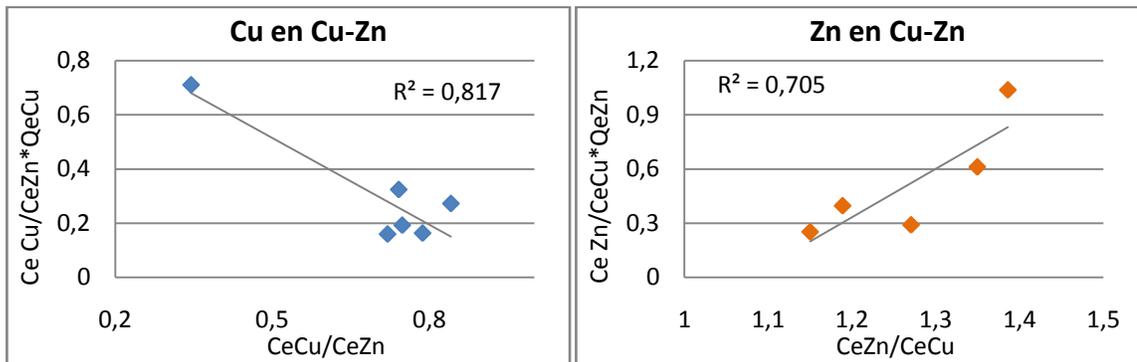
La anterior expresión solamente se puede aplicar cuando el adsorbato obedece el modelo de Langmuir para un solo componente. Las suposiciones de ésta son en principio las mismas del modelo para un solo elemento; sin embargo uno de los mayores problemas con el modelo es que intenta predecir el comportamiento de los sistemas multicomponente utilizando los parámetros obtenidos mediante la aplicación del modelo para un solo componente.

En las figuras 43 a 45 se muestran el ajuste de los datos para los sistemas binarios y ternarios al modelo de Langmuir multicomponente.



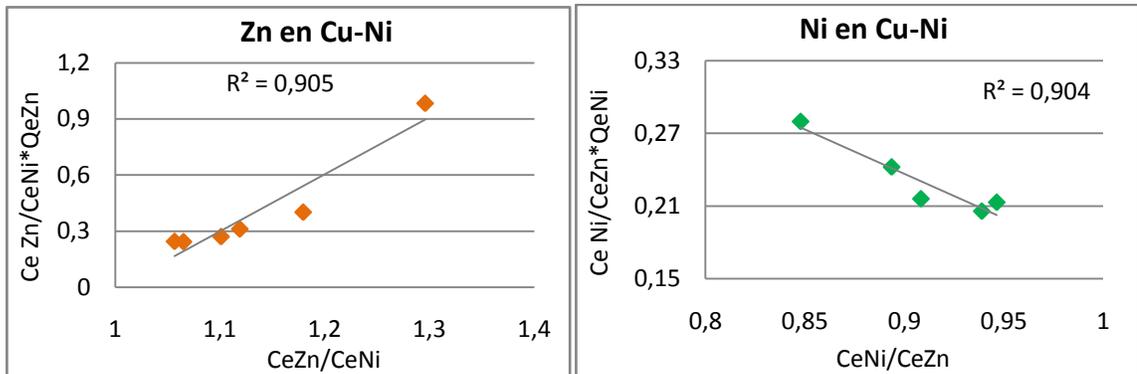
**Figura 43.** Ajuste de las cinéticas de adsorción de Cu y Ni en sistema Cu-Ni al modelo de Langmuir multicomponente.

Fuente: Autor



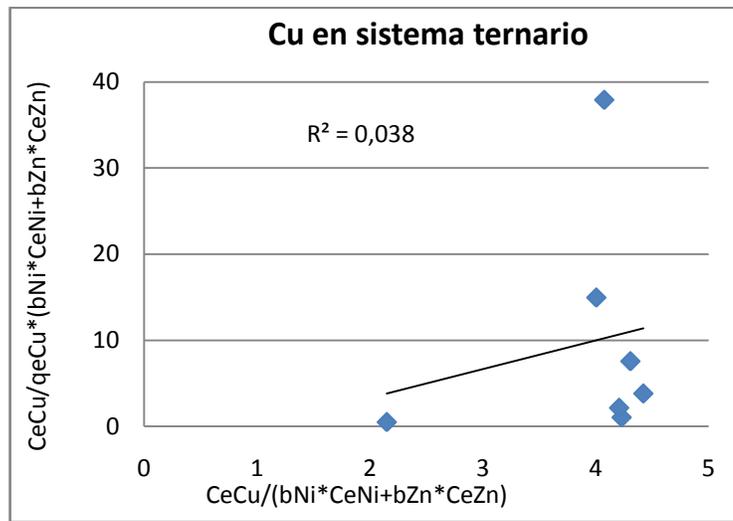
**Figura 44.** Ajuste de las cinéticas de adsorción de Cu y Zn en sistema Cu-Zn al modelo de Langmuir multicomponente.

Fuente: Autor



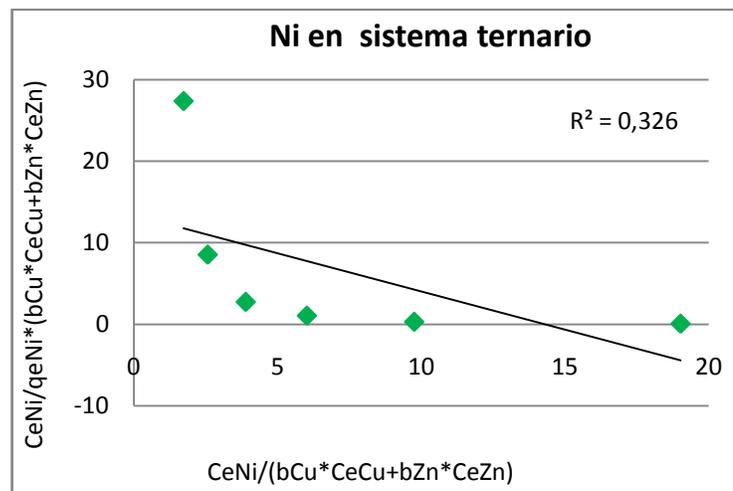
**Figura 45.** Ajuste de las cinéticas de adsorción de Ni y Zn en sistema Ni-Zn al modelo de Langmuir multicomponente.

Fuente: Autor



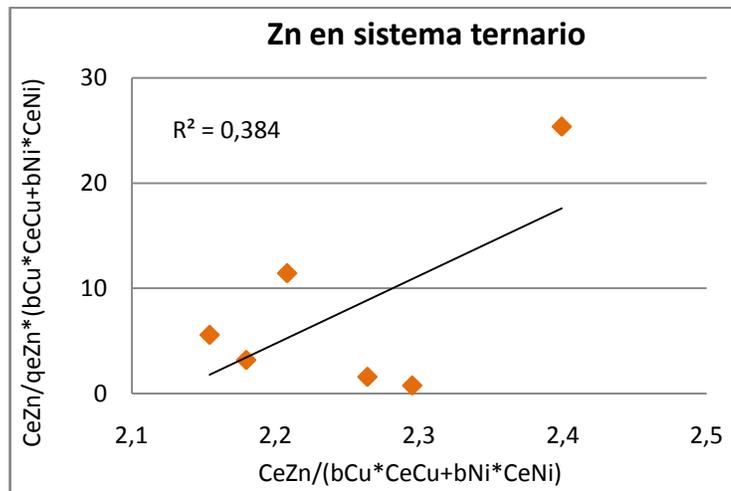
**Figura 46.** Ajuste de las cinéticas de adsorción de Cu en sistema ternario al modelo de Langmuir multicomponente.

Fuente: Autor



**Figura 47.** Ajuste de las cinéticas de adsorción de Ni en sistema ternario al modelo de Langmuir multicomponente.

Fuente: Autor



**Figura 48.** Ajuste de las cinéticas de adsorción de Zn en sistema ternario al modelo de Langmuir multicomponente.

Fuente: Autor

Como se puede observar en las figuras 43 a 48 los datos de adsorción de los sistemas binarios y ternarios no se ajustan al modelo de Langmuir multicomponente, esto puede ser atribuido a que al utilizar las constantes obtenidas en la aplicación del modelo en los sistemas individuales, no se tiene en cuenta el efecto que posee la presencia de otras especies en la solución y como se muestra en las figuras 40 a 42 es de gran influencia sobre el porcentaje de adsorción.