

**MODIFICACIÓN DE ARCILLAS TIPO BALL CLAY, EMPLEANDO SOLUCIONES  
DE ELECTROLITOS PARA MEJORAR LA CAPTACIÓN DE ZINC EN SOLUCIÓN  
ACUOSA**

**ELIZABETH DELGADO BALLESTEROS  
NELSY MILENA QUITIAN RODRIGUEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA  
2005**

**MODIFICACIÓN DE ARCILLAS TIPO BALL CLAY, EMPLEANDO SOLUCIONES  
DE ELECTROLITOS PARA MEJORAR LA CAPTACIÓN DE ZINC EN SOLUCIÓN  
ACUOSA**

**ELIZABETH DELGADO BALLESTEROS  
NELSY MILENA QUITIAN RODRIGUEZ**

**Proyecto de grado para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**HUMBERTO ESCALANTE HERNANDEZ  
DIRECTOR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA  
2005**

## **DEDICATORIA**

A Dios compañero incondicional,  
A mis padres motivo de inspiración y orgullo,  
A mis hermanos por su compañía en este camino

**NELSY MILENA**

## **DEDICATORIA**

A Dios, por la salud y fortaleza brindada

A mis Padres, por la oportunidad de permitirme pertenecer a este claustro  
universitario

A mi hermano y familiares, por su incondicional apoyo durante este largo camino

**ELIZABETH**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Doctor Humberto Escalante Hernandez por su orientación y conocimiento.

Al grupo de investigación de biohidrometalurgia y medio ambiente, por permitirnos pertenecer a este grupo y adquirir experiencia en el campo de la investigación.

Al laboratorio de suelos y agricultura de la gobernación de Santander, por facilitarnos sus instalaciones y acogernos con la calidad humana que los caracteriza.

Al Ingeniero John Edwar Arias, por su conocimiento y disposición.

Y a todos aquellos que de una u otra forma se hicieron partícipes en la realización de este trabajo de grado.

**GRACIAS....**

## CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCION</b>	<b>19</b>
<b>1. MARCO TEORICO</b>	<b>21</b>
1.1 CARACTERISTICAS DE LAS ARCILLAS	23
1.2 ESTRUCTURA DE LAS ARCILLAS	24
1.2.1 Estructura de las arcillas	25
1.3 CLASIFICACION DE LAS ARCILLAS	27
1.4 PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS DE LAS ARCILLAS	28
1.4.1 Superficies específicas de las arcillas	28
1.4.2 Capacidad de Intercambio catiónico	29
1.4.3 Capacidad de absorción y adsorción	30
1.5 UTILIZACIÓN DE ARCILLAS COMO ADSORBENTES DE CONTAMINANTES ACUOSOS	31
<b>2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>34</b>
2.1 BENEFICIO Y CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL	35
2.1.1 Determinación del contenido de humedad	37

<b>2.1.2</b>	Determinación de Materia Orgánica (M.O)	37
<b>2.1.3</b>	Capacidad de intercambio catiónico C.I.C	38
<b>2.1.4</b>	Análisis termogravimétrico.	38
<b>2.1.5</b>	Determinación del potencial Z de las arcillas	39
<b>2.1.6</b>	Análisis por espectroscopia de infrarrojo	40
<b>2.1.7</b>	Análisis por difracción de rayos x	40
<b>2.2</b>	MODIFICACION DE LA ARCILLA PARA LA ADSORCIÓN DE CINC	41
<b>2.2.1</b>	Pruebas preliminares	41
<b>2.2.2</b>	Efecto del pH de la disolución de Zn en el proceso de adsorción	43
<b>2.2.3</b>	Efecto de la concentración de Zn en el proceso de adsorción del metal	44
<b>2.2.4</b>	Influencia del tiempo de contacto y la relación de masa durante la modificación de la arcilla con KOH	41
<b>2.2.5</b>	Influencia del tiempo de contacto y la relación de masa arcilla / volumen en la adsorción	45
<b>3.</b>	<b>RESULTADO Y ANALISIS</b>	46
<b>3.1</b>	<b>BENEFICIO Y CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL</b>	46

<b>3.1.1</b> Determinación de Materia Orgánica (M.O)	47
<b>3.1.2</b> Capacidad de intercambio catiónico.	47
<b>3.1.3</b> Análisis termogravimétrico	48
<b>3.1.4</b> Determinación del potencial Z de las arcillas.	48
<b>3.1.5</b> Espectroscopia de infrarrojo	49
<b>3.1.6</b> Difracción de rayos x	51
<b>3.2</b> MODIFICACION DE LA ARCILLA PARA LA ADSORCIÓN DE Zn	51
<b>3.2.1</b> Pruebas preliminares	51
<b>3.2.1.1</b> Efecto de la modificación de la arcilla sobre la capacidad de intercambio de iones	51
<b>3.2.1.2</b> Efecto de los agentes modificantes sobre el % de adsorción	53
<b>3.2.1.3</b> Efecto de la variación del pH de la disolución de Zn en la adsorción del metal	56
<b>3.2.1.4</b> Efecto de la concentración de Zn en el proceso de adsorción del metal	58
<b>3.2.1.5</b> Influencia del tiempo de contacto y la relación de masa de la modificación con KOH respecto a la adsorción de Zn	59

<b>3.2.1.6</b> Influencia del tiempo de contacto y la relación de masa arcilla / volumen en la adsorción	<b>60</b>
<b>4. CONCLUSIONES</b>	<b>62</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>63</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>67</b>

## LISTA DE TABLAS

	pág
<b>Tabla 1</b> Parámetros permisibles de Metales pesados en aguas Residuales industriales	22
<b>Tabla 2</b> Propiedades físicas de las arcillas	24
<b>Tabla 3</b> Clasificación de los filosilicatos	27
<b>Tabla 4</b> Superficies específicas de arcillas	29
<b>Tabla 5</b> Capacidad de Intercambio Catiónico de algunos minerales	30
<b>Tabla 6</b> Condiciones de Adsorción para la evaluación del pH	41
<b>Tabla 7</b> Condiciones para la evaluación del tiempo de contacto y la relación de masa	45
<b>Tabla 8</b> Condiciones para la evaluación del equilibrio sólido-líquido en la adsorción	45
<b>Tabla 9</b> Composición mineralógica de la arcilla de Oiba (Santander)	46

<b>Tabla 10</b> Resultados de la C.I.C de la arcilla natural	48
<b>Tabla 11</b> Picos característicos para la illita	50
<b>Tabla 12</b> Picos característicos para la caolinita	50
<b>Tabla 13</b> Cationes intercambiados durante la modificación de la arcilla	53
<b>Tabla 14</b> Variaciones del pH en la etapa de adsorción	56

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1</b> Estructura de las arcillas	25
<b>Figura 2<sup>a</sup></b> Arreglo de átomos en láminas tipo 1:1	25
<b>Figura 2<sup>b</sup></b> Arreglo de átomos en láminas tipo 2:1	26
<b>Figura 3</b> Procedimiento general seguido a lo largo de la investigación	35
<b>Figura 4</b> Equipo utilizado para la dispersión y disgregación del mineral	36
<b>Figura 5</b> Sistema sifón empleado en la recuperación de sólidos suspendidos	36
<b>Figura 6</b> Equipo Z-Meter 3.0	40
<b>Figura 7</b> Diagrama de Pourbaix para Zn	44
<b>Figura 8</b> TGA arcilla Natural	48
<b>Figura 9</b> Potencial Z de la arcilla natural	49

<b>Figura 10 a</b> Efecto de las variables de modificación de las sales sobre la cantidad de cationes intercambiados en la modificación	52
<b>Figura 10 b</b> Efecto de las variables de modificación de las bases sobre la cantidad de cationes intercambiados en la modificación	52
<b>Figura 11</b> Efecto del uso de sales como agentes modificantes de una arcilla de Oiba (Santander) para incrementar su capacidad de adsorción de Cinc	54
<b>Figura 12</b> Efecto del uso de bases como agentes modificantes de una arcilla de Oiba (Santander) para incrementar su capacidad de adsorción de Cinc	55
<b>Figura 13</b> Efecto de la variación del pH de la disolución de Zn en el proceso adsorción del metal	57
<b>Figura 14</b> Efecto de la concentración del metal en la disolución sintética, sobre la Adsorción.	58
<b>Figura 15</b> Influencia del tiempo de contacto y la Relación de masa de modificación sobre el porcentaje de Adsorción	60
<b>Figura 16a</b> Influencia de la relación de masa (R) y tiempo de contacto en la adsorción de la arcilla natural	61
<b>Figura 16b</b> Influencia de la relación de masa (R) y tiempo de contacto en la adsorción de la arcilla modificada con KOH	61

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>Anexo A</b> Determinación de la sílice total ( $\text{SiO}_2$ ) y óxidos metálicos en arcillas	67
<b>Anexo B</b> Infrarrojo superposición arcilla natural y modificada con KOH	69
<b>Anexo C</b> Difractogramas arcilla natural, modificada con KOH, arcilla adsorbida con Zn	70

## RESUMEN

**TITULO: MODIFICACIÓN DE ARCILLAS TIPO BALL CLAY, EMPLEANDO SOLUCIONES DE ELECTROLITOS PARA MEJORAR LA CAPTACIÓN DE ZINC EN SOLUCIÓN ACUOSA.**

**DELGADO BALLESTEROS, Elizabeth; QUITIAN RODRIGUEZ, Nelsy Milena.**

**Palabras Claves:** Arcilla, Modificación, Adsorción, Solución Sintética, Zinc, Electrolitos, Sales, Bases

**Descripción:** En la actualidad los metales pesados como el Zn son arrojados a las fuentes hídricas produciendo grados de contaminación considerables, razón que ha llevado a desarrollar técnicas que disminuyan su concentración a bajo costo; las arcillas naturales por su gran abundancia en la naturaleza, propiedades físicas y su facilidad de obtención han sido utilizadas como adsorbentes de contaminantes, como es el caso del metal cromo que fue adsorbido por una arcilla caolinitica modificada con KOH.

El objetivo del presente trabajo de investigación fue modificar la capacidad adsorbente de la arcilla natural de Oiba (Santander), con el fin de remover el Zn presente en una disolución acuosa. Como agentes modificantes se evaluaron: KOH, KCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, NaOH. Tanto en la etapa de modificación como en la etapa de adsorción se estudiaron las siguientes variables: Temperatura, pH, Concentración del agente modificante, Tiempo de contacto del metal con la arcilla modificada, la relación de masa de arcilla a volumen de disolución modificadora R1 y la relación de masa arcilla a volumen de solución acuosa de Zn R2. Los resultados mostraron que para incrementar la adsorción de la arcilla debe modificarse con KOH 2N, a 70°C, a un pH 10, utilizando 40 gr de arcilla en 1 litro de disolución modificadora, durante un tiempo de contacto 24 h. Así mismo cuando una disolución acuosa de 100 ppm de Zn estuvo en contacto con la arcilla modificada durante 24 horas, a pH de 5 y temperatura ambiente se consiguió una adsorción del metal del 94%.

## **ABSTRACT**

**TITLE: MODIFICATION OF CLAY OF KIND BALL CLAY USING ELECTROLYTE SOLUTIONS FOR IMPROVING RECOVER OF ZN IN AQUEOUS SOLUTION.**

**DELGADO BALLESTEROS, Elizabeth; QUITIAN RODRIGUEZ, Nelsy Milena.**

**Key Words: Clay, Modification, Adsorption, Synthetic solution, Zinc Electrolytes, Base, Salt.**

Actually the heavy metals like as Zn are wasted to rivers or seaproducing contamination over this source of water, this fact is a motivation to develop new technics that down the concentration Zn with low cost. The natural clays due to abundance physical properties and easy obtention, it has been use like absorbers of pollutants.

The goal of present work of research was modified absorbent capacity of natural clay from Oiba (Santander). The clay was used to remove Zn of aqueous disolution, the modifiers evaluated were evaluated with KOH, KCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, NaOH and the variables studied in both step, the modification and adsorption were temperature, pH, modifier agent, time of contact of metal with modified clay, relation weight of clay to volume of modifier solution and relation weight of clay of volume of solution with Zn.

In conclusion it is observed that the clay improve its capacity like adsorver when is modified with KOH al 2N at 70 C and the contact time of modification was of 24 hours and the pH was 10, in the same way the clay remove 94% of contents of Zn in a disolution at 25 C and pH 5.

## INTRODUCCION

En los últimos años, la preocupación por el cuidado del medio ambiente ha llevado a generar investigaciones para remover los contaminantes de los residuos industriales a través del empleo de materiales económicos, entre los que figuran las arcillas; que por su abundancia en la naturaleza, actualmente se están empleando como materiales adsorbentes debido a que presentan alta superficie y capacidad de intercambio iónico. El uso de arcillas naturales como intercambiadores ha sido ampliamente explorado en el pasado y los esfuerzos modernos se basan en el desarrollo de materiales de este tipo, modificados mediante diferentes tratamientos, incrementando su capacidad de adsorción y su selectividad, aumentar la eficiencia de los procesos industriales de remoción de contaminantes. Una de las mayores ventajas que presentan es su relativamente bajo costo, lo que permite que las aplicaciones a nivel industrial sean factibles.

El objetivo fundamental de esta investigación fue modificar la capacidad de adsorción de un mineral arcilloso de Oiba (Santander), que contiene una buena proporción de caolinita e illita, con el fin de emplearla para remover iones Zn presentes en soluciones acuosas. La modificación de la arcilla se llevo a cabo con soluciones de: KOH, NaCl, NaOH, KCl y NH<sub>4</sub>Cl intercambiando los iones naturales de la arcilla presentes en los bordes de las láminas por los iones contenidos en estas soluciones. El proceso se validó estudiando variables de modificación y adsorción: Temperatura, pH, Concentración del compuesto, Tiempo de contacto del metal con la arcilla modificada, la relación de masa de arcilla a volumen de disolución

modificadora y la relación de masa arcilla a volumen de solución acuosa de Zn.

El trabajo se desarrollo en varias etapas, de las cuales se resalta primero el beneficio y caracterización del material, donde se concentra el material arcilloso, y se cuantifica en cuanto a su composición química y mineralógica, se determinó su capacidad de intercambio iónico (CIC) y su carga superficial.

La siguiente etapa es la modificación y adsorción de Zn por la arcilla modificada, en donde se analiza la influencia de variables: concentración, pH, temperatura, tiempo de contacto y la relación de masa sobre el aumento de la cantidad de Zn adsorbido con respecto a la arcilla natural.

El estudio reportó que las variables de modificación como las de adsorción tienen gran influencia en el aumento de la capacidad de retención del metal Zn; las condiciones que principalmente influyen en estas etapas son: la concentración, el pH, tiempo de contacto y la temperatura. De los agentes modificantes empleados, se estudiaron sales y bases destacando que el KOH y el NaCl son los agentes modificantes que mejores resultados mostraron.

Se concluye de éste trabajo de investigación que la arcilla empleada debido a su baja capacidad de inchamiento es no expandible, lo que la hace atractiva para ser modificada y utilizada como adsorbente de metales pesados. Se puede destacar que a las condiciones estudiadas, la arcilla presenta mejores adsorciones en medio básico a temperaturas elevadas.

## 1. MARCO TEORICO

El capítulo presentará una breve descripción acerca de las características y usos de las arcillas como material adsorbentes de contaminantes acuosos.

El progreso de la sociedad ha ido acompañado de un acelerado desarrollo industrial que ha generado una serie de procesos productivos encaminados a mejorar el nivel y la calidad de vida. Sin embargo, surge el efecto secundario asociado a la contaminación que ellos producen.

Según la normatividad ambiental el ministerio de salud de Colombia define en el decreto 1594 del 26 de Junio de 1984 las disposiciones sanitarias sobre las aguas. En el artículo 72 se menciona entre otros parámetros, que todo vertimiento a un cuerpo de agua debe cumplir con un pH de 5.0-9.0 y con ausencia de material flotante.

En el artículo 74 se definen las concentraciones para el control de la carga de sustancias de interés sanitario. Las concentraciones permisibles de metales tóxicos consideradas en mg/L se relacionan en la **Tabla 1**:

**Tabla 1.** Parámetros permisibles de Metales pesados en aguas Residuales industriales

METAL	CONC. PERMISIBLE mg/L	METAL	CONC. PERMISIBLE mg/L
<b>ARSENICO</b>	<b>0.5</b>	<b>NIQUEL</b>	<b>2.0</b>
<b>BARIO</b>	<b>5.0</b>	<b>PLATA</b>	<b>0.5</b>
<b>CADMIO</b>	<b>0.1</b>	<b>PLOMO</b>	<b>0.5</b>
<b>COBRE</b>	<b>3.0</b>	<b>SELENIO</b>	<b>0.5</b>
<b>CROMO+6</b>	<b>0.5</b>	<b>CINC</b>	<b>5.0</b>
<b>MERCURIO</b>	<b>0.02</b>		

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, <sup>(1)</sup> estos metales causan efectos nocivos sobre el organismo; por lo tanto es importante mantener estos límites de concentración en las aguas.

Las técnicas actuales para la remoción de Cinc en aguas contaminadas ha sido objeto de estudio durante largo tiempo, encontrando métodos como la precipitación química, la recuperación electrolítica, osmosis inversa y el intercambio iónico cuyos resultados requieren costos elevados, lo cual conlleva a buscar técnicas mas sencillas y de bajo costo que permitan retirar y llegar a los límites establecidos por la normatividad ambiental. Esta necesidad ha sido el motivo de desarrollar un sólido adsorbente de bajo costo capaz de satisfacer la necesidad planteada, empleando una técnica fundamentada en el fenómeno de adsorción – desorción, <sup>(2)</sup> que consiste en la transferencia selectiva de uno o más solutos de una fase fluida a un lote de partículas sólidas.

Los sólidos empleados como adsorbentes deben presentar características que permitan su utilización dentro de la operación industrial de manera adecuada y que además posean grupos superficiales activos o una fuerza electrostática que les permitan retener sobre su superficie las especies de adsorbato requeridas o en su defecto que permitan su modificación para cumplir con tal fin. Los trabajos realizados hasta el momento demuestran que las arcillas son unas buenas candidatas para ser modificadas <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup>; en busca de mejores propiedades para la adsorción de iones debido a su composición superficial y capacidad de intercambio iónico.

## **1.1 CARACTERISTICAS DE LAS ARCILLAS**

Mineralógicamente las arcillas del tipo ball clay están constituidas fundamentalmente por caolinita, illita, montmorillonita, mica y cuarzo.

Algunas propiedades físicas de estas arcillas se resumen en la **Tabla 2**.

**Tabla 2.** Propiedades físicas de las arcillas <sup>(5)</sup>

Dureza	1 á 2.5
Peso Específico	2.60 á 2.63
Índice de Refracción	1,561
Punto de Fusión	En estado puro 1.850°C, pero desciende en relación con la proporción de las impurezas contenidas.
Fractura	Concoidal, terrosa.
Color	Blanco, amarillo, verdoso y otros según la clase de impurezas presentes.
Raya	Blanca, amarillenta, rojiza, gris.
Disgregación = "Slaking", (del inglés "to slake = disgregarse)	Propiedad física que consiste en la facilidad de disgregarse o dispersarse convirtiéndose en finas plaquitas
Caracteres Organolépticos:	Untuosa al tacto; se adhiere ligeramente a la lengua

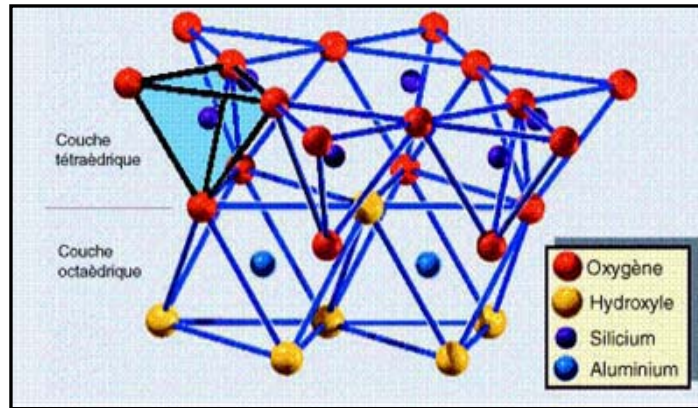
## 1.2 ESTRUCTURA DE LAS ARCILLAS

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. <sup>(5 21)</sup>

Las arcillas, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos  $(SiO)_4^{4-}$  se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula  $(Si_2O_5)^{2-}$ , dando lugar a la unidad fundamental de las arcillas. Las capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita; el plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir y por grupos  $(OH)^-$  de la capa brucítica o gibsitica.

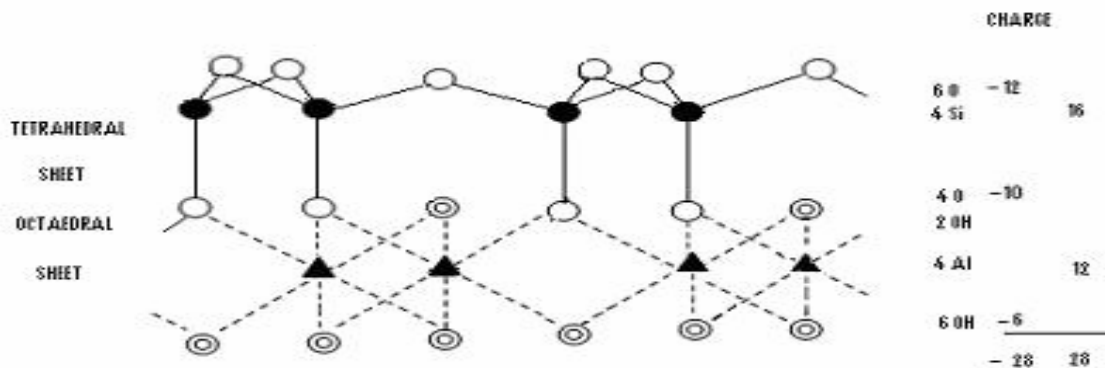
## 1.2.1 Estructura De Las Arcillas

Figura 1. Estructura de las arcillas <sup>(7)</sup>

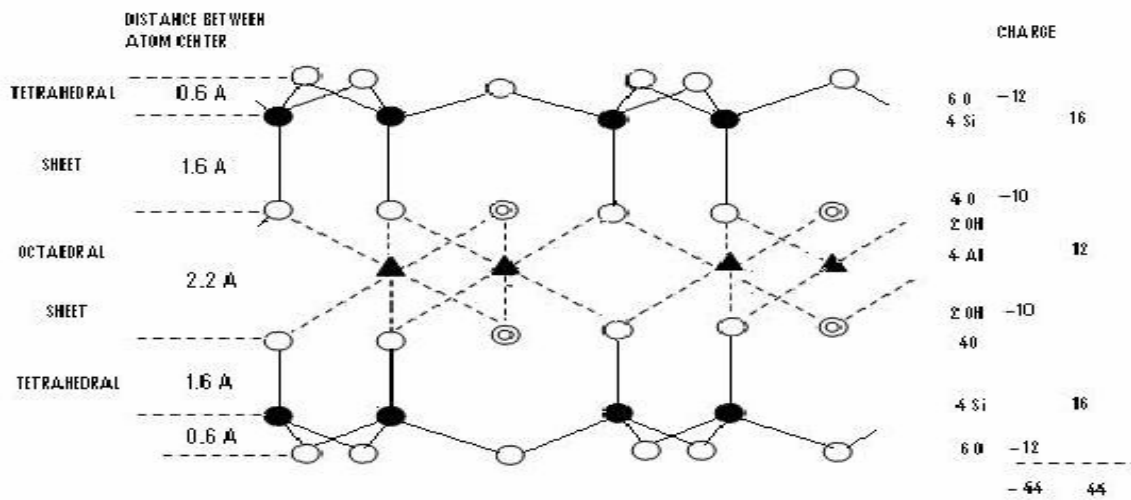


Los arcillas pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan **bilaminares, 1:1**, o **T:O** **Figura 2a**; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose **trilaminares, 2:1** o **T:O:T** **Figura 2b**. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina **lámina** <sup>(21)</sup>.

Figura 2a. Arreglo de átomos en láminas tipo 1:1



**Figura 2b.** Arreglo de átomos en láminas tipo 2:1



Donde:

- O
- Si
- ▲ Al
- ⊙ OH

Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina **trioctaédrica** ( $Mg^{2+}$  dominante en la capa octaédrica). Si solo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se denomina **dioctaédrica** (el  $Al^{3+}$  es el catión octaédrico dominante).

En algunas arcillas (esméticas, vermiculitas, micas...) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlamina, o espacio existente entre dos láminas consecutivas de, cationes, cationes hidratados o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos

(Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca). Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina.

### 1.3 CLASIFICACION DE LAS ARCILLAS

Las arcillas se clasifican atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos como se ilustra en la **Tabla 3**, donde pertenecen a las arcillas grupos de minerales tan importantes como las micas.

**Tabla 3.** Clasificación de las arcillas <sup>(5)</sup>

	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS		CARGA
<b>T:O</b>	Grupo de la Caolinita		Grupo de la Serpentina		
<b>T:O:T</b>	Pirofilita		Talco		
	Grupo de las esmectitas	Montmorillonita	Grupo de las esmectitas	Saponita	0.2 - 0.6
		Beidellita		Hectorita	
		Nontronita		Estevensita	
	Grupo de las Versiculitas				0.6 – 0.8
	Illitas				0.9
	Grupo de las micas	Moscovita	Grupos de las micas	Biotita	1
Paragonita		Flogopita			
<b>T:O:T:O</b>	Grupo de las cloritas				

## 1.4 PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS DE LAS ARCILLAS

Las aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades derivan, principalmente de: su pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 mm), su morfología laminar (filosilicatos) y sus 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 un valor elevado del área superficial y, a la vez una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, 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, a esta propiedad se la conoce como *capacidad de intercambio catiónico* y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.

### 1.4.1 Superficie específica

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en  $m^2/g$ , esta propiedad hace que las arcillas tengan gran importancia en aplicaciones industriales donde la interacción sólido-fluido depende directamente de su área.

A continuación en la **Tabla 4** se muestran algunos ejemplos de superficies específicas de arcillas:

**Tabla 4.** Superficies específicas de arcillas

<b>Material</b>	<b>Sup específica m<sup>2</sup>/g</b>
Caolinita de alta cristalinidad	15
Caolinita de baja cristalinidad	50
Halloisita	60
Illita	50
Montmorillonita	80-300
Sepiolita	100-240
Paligorskita	100-200

#### **1.4.2 Capacidad de Intercambio catiónico**

Las arcillas 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 (C.I.C) 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. La capacidad de intercambio es inversamente proporcional al área superficial expuesta <sup>(9)</sup>.

Las cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes: sustituciones isomórficas dentro de la estructura, enlaces insaturados en los bordes y superficies externas y 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.

La **Tabla 5** se muestran algunos ejemplos de capacidad de intercambio catiónico (en meq/100 g):

**Tabla 5.** Capacidad de Intercambio Catiónico de algunos minerales <sup>(8)</sup>

<b>MINERAL</b>	<b>C.I.C. (meq/100 g muestra)</b>
Caolinita	3-10
Halloisita	10-40
Illita	10-50
Clorita	10-50
Vermiculita	100-200
Montmorillonita	80-200
Sepiolita-paligorskita	20-35

#### **1.4.3 Capacidad de absorción y adsorción**

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes de agua u otras moléculas en el espacio interlaminaar o en los canales estructurales.

La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características textuales (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.

## **1.5 UTILIZACIÓN DE ARCILLAS COMO ADSORBENTES DE CONTAMINANTES ACUOSOS**

Debido a sus propiedades físico-químicas y a su bajo costo, las arcillas naturales están siendo estudiadas como materiales adsorbentes para el tratamiento de efluentes industriales que contienen metales pesados, sustancias radiactivas y contaminantes orgánicos como pesticidas, herbicidas, fertilizantes y otras sustancias sintéticas. A los materiales arcillosos es posible reforzarles su capacidad de adsorción sometiéndolas a modificaciones mediante tratamientos con moléculas orgánicas e inorgánicas, ácidos y bases (T. Vengáis et al., 2000)

Los materiales arcillosos son capaces de cambiar fácilmente los iones presentes en la superficie exterior, en los espacios interlaminares, o en espacios internos de la estructura, con otros existentes en soluciones acuosas envolventes por medio de alguno de los siguientes mecanismos: <sup>(8)</sup>

1- Intercambio catiónico como consecuencia de uniones rotas alrededor de los bordes de las unidades de aluminio-silicatos que dan lugar a un desequilibrio de cargas, las cuales pueden ser balanceadas por la adsorción de cationes. <sup>(2)</sup>

2- Sustituciones dentro de la unidad estructural, resultado de un desequilibrio de cargas que puede ser balanceado por otras cargas. <sup>(9, 4)</sup>

3. El Hidrógeno de hidroxilos expuestos alrededor de los bordes rotos que pueden ser reemplazados por un cation intercambiable.

(Grim, Ralph E 1968) hace referencia a los cationes comúnmente intercambiables en materiales arcillosos tales como  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{H}^+$ ;  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{NH}_4^+$ , los cuales son reemplazados de acuerdo a su grado de concentración y estarán más débilmente ligados a la superficie de la arcilla facilitando su posterior intercambio.

Estudios de intercambio catiónico han mostrado que, bajo una serie de condiciones, los cationes no tienen el mismo comportamiento al ser reemplazados. Way, J. F (1852), demostró que el reemplazo de los iones comúnmente depende de: la concentración de los cationes reemplazados, los sitios activos presentes en la estructura, la naturaleza de los iones y el tipo de mineral a trabajar. Otro de los factores que favorecen la adsorción, son las modificaciones llevadas a cabo térmicamente. (T. Vengris et al., 2000).

La facilidad de liberación de un Ion depende no sólo de la naturaleza de éste, sino también de los que llenan el resto de las posiciones de intercambio, demás de estar relacionado con el tamaño del Ion y su geometría dentro de la estructura (Jenny, H et al., 1946)

Para el intercambio catiónico no todas las arcillas pueden ser modificadas de la misma manera, debido a que su estructura puede verse afectada en la capacidad de captación de los contaminantes a remover. La motmorillonita es una arcilla que muestra cambios favorables hacia la adsorción cuando es tratada en medio ácido; mientras que la estructura de la caolinita y de la bentonita se ve afectada con este tipo de tratamiento. (Pradas et al., 1994)

Las Zeolitas han sido tratadas para la remoción de cobre, níquel y cinc con diferentes sales, de las cuales se destacan  $\text{NaCl}$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , que convierten el material en un estado cercano al homo iónico en forma de sodio o amonio lo

cual mejora su capacidad de intercambio de iones. (Curkovic et al., 1997), (Estupiñán Arnoldy et al., 1998)

En minerales como la caolinita e illita, donde su capacidad de intercambio es debida principalmente a la adsorción en los bordes rotos, esta se consigue incrementar mediante la reducción del tamaño de las partículas.( Slavec & Pickering 1981)

Los sólidos adsorbentes que contienen grandes proporciones de caolinita e illita han sido modificadas con KOH en solución acuosa para la adsorción del metal cromo, observándose un aumento en la cantidad de cromo retenido. (C Volzone 2003).

Estudios basados en la remoción de metales pesados como el zinc, cadmio y magnesio sugieren para mayor efectividad en la adsorción, el uso de mezclas de minerales que contengan arcillas tipo caolinita, illita, bentonitas y montmorillonitas. (Helios & Rybicka 1983).

De todos estos estudios se puede concluir que todo tipo de arcilla puede ser modificada para incrementar su capacidad de captación sobre metales pesados presentes de soluciones acuosas.

## 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

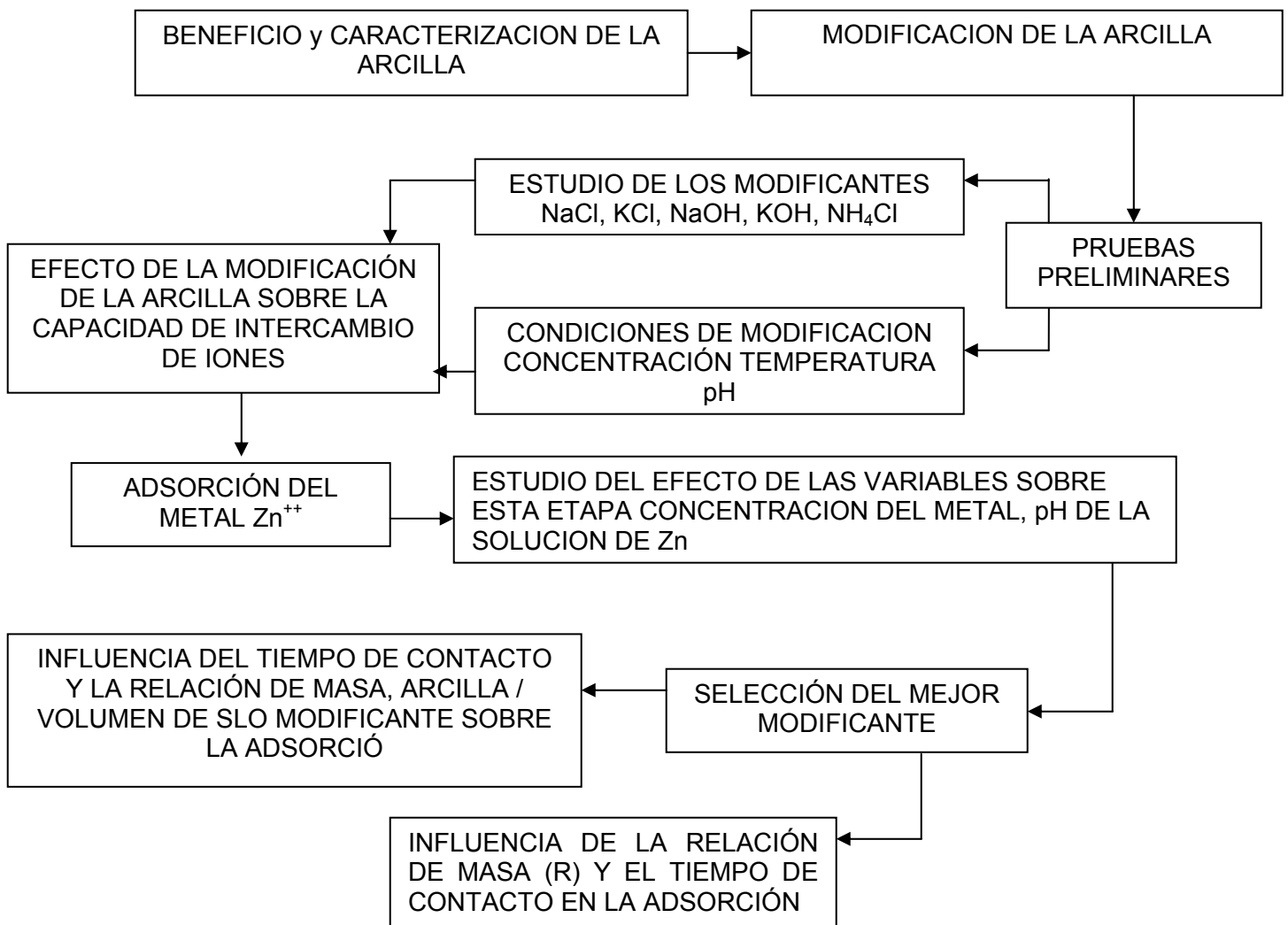
Este capítulo presentará la metodología y las condiciones seguidas a lo largo de la investigación, se describirán los procedimientos con los cuales se llevaron a cabo las pruebas experimentales presentando pruebas preliminares necesarias para la realización de este estudio.

La arcilla empleada es un mineral proveniente de la vereda Barroblanco del municipio de Oiba (Santander), la cual es un composito formado por tres frentes característicos de esta mina y cuya explotación partió de las capas más superficiales a las más profundas. Se tomaron muestras representativas de cada frente y posteriormente se cuartearon y se mezclaron en igual proporción.

El trabajo experimental, para incrementar la capacidad adsorbente de la arcilla se realizó de acuerdo a las siguientes etapas: Beneficio y caracterización química y mineralógica del mineral, evaluación de los diferentes agentes modificantes y obtención de las mejores condiciones de operación para la adsorción del Zn por parte de la arcilla modificada.

En la **Figura 3** se ilustra un esquema que representa el procedimiento general seguido a lo largo de la investigación.

**Figura 3.** Procedimiento general seguido a lo largo de la investigación



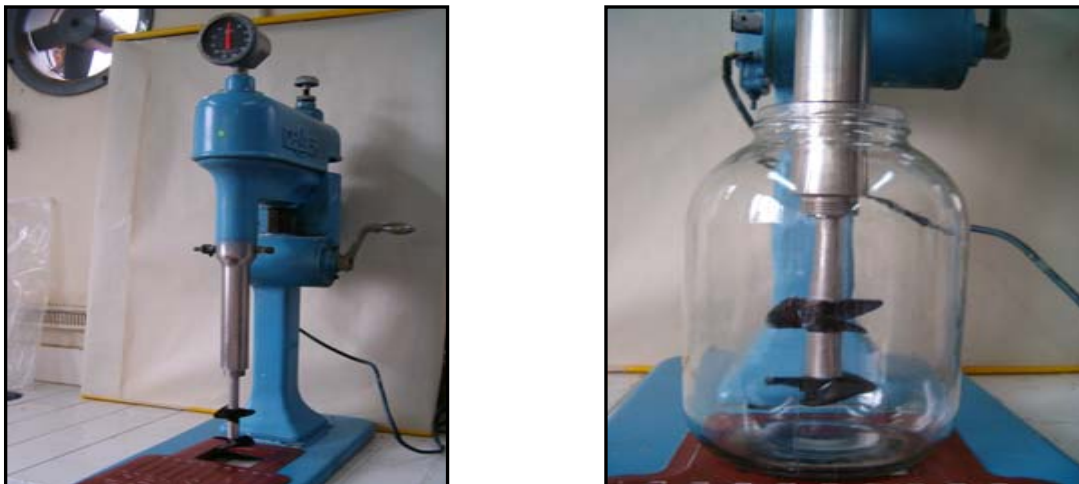
## 2.1 BENEFICIO y CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL <sup>(14)</sup>

La remoción de impurezas se realizó a través del beneficio en húmedo que consta de: dispersión / disgregación, sedimentación, separación y secado. La dispersión y disgregación de la arcilla se realizó en un equipo de agitación DENVER, ilustrado en la **Figura 4**, utilizando frascos plásticos de 5000 ml, a los cuales se les adicionó 945 g de arcilla, 2200 ml de agua desionizada y

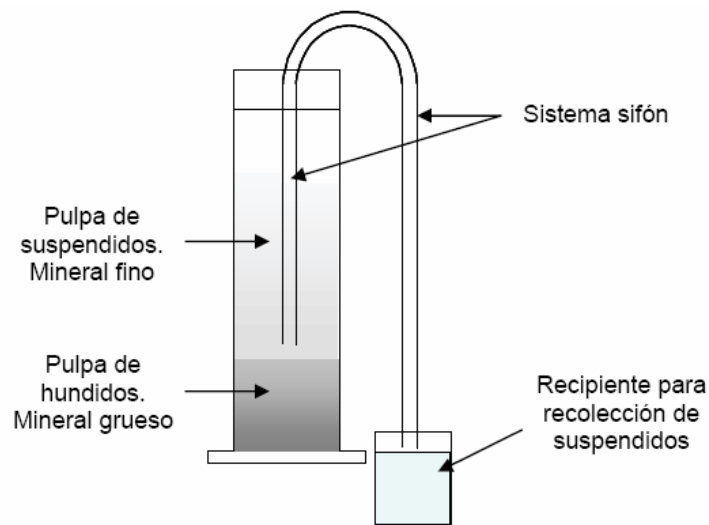
4.7 ml de dispersante (silicato de sodio tipo comercial), sometiendo esta mezcla a una agitación de 1000 rpm durante 20 min.

Pasado este tiempo se dejó en reposo durante 120 minutos para permitir que las partículas no arcillosas de mayor tamaño se sedimenten. Finalmente se separó la fase acuosa, de alta concentración de arcilla, del material sedimentado mediante el sistema sifón mostrado en la **Figura 5**. El líquido recogido se sometió a un secado de 50 ° C, para recoger la arcilla en forma sólida.

**Figura 4.** Equipo utilizado para la dispersión y disgregación del mineral



**Figura 5.** Sistema sifón empleado en la recuperación de sólidos suspendidos



La composición química y mineralógica del mineral beneficiado se determinó siguiendo la norma ICONTEC 864 denominada materiales refractarios silicoaluminosos, la marcha química correspondiente a este análisis se reporta en el **Anexo A**.

### **2.1.1 Determinación del contenido de humedad**

Este análisis reporta el contenido de agua existente en la muestra. El procedimiento a seguir es el siguiente:

Se pesó  $1\text{g} \pm 0.1\text{ mg}$  de muestra en un vidrio de reloj, se calentó en una estufa durante 1 hora entre  $105$  y  $110^\circ\text{C}$ , se dejó enfriar la muestra en desecador, luego se pesó la muestra y se repitió el procedimiento hasta peso constante. Se realizó el siguiente cálculo:

$$\% H = \frac{W_m - W_s}{W_m} * 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

$W_m$  = peso de la muestra

$W_s$  = peso de la muestra seca

### **2.1.2 Determinación de Materia Orgánica (M.O)**

La muestra se trata con un volumen suficiente de solución de dicromato de potasio que actúa como oxidante en un medio fuertemente ácido. El calor desprendido por la reacción exotérmica del ácido al diluirse, favorece la acción del dicromato para que oxide la materia orgánica.

Se colocó en un erlenmeyer de 300 ml, 0.50 g de arcilla previamente tamizado en un tamiz N° 60, se agregó 20 ml de Dicromato 1N, se agitó y

añadió 10 ml de ácido sulfúrico concentrado, dejándolo en reposo durante 2 horas, finalmente se agregó 70 ml de agua destilada, dejando enfriar para hacer la respectiva lectura en el colorímetro a una longitud de onda de 585 nm.

$$\% C = \frac{Lc * 100 * 1.3}{pm} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

Pm = Peso de la muestra

Lc = Lectura tomada en el colorímetro

$$\%M.O = 1.724 * \%C \quad \text{Ecuación 3}$$

### **2.1.3 Capacidad de intercambio Catiónico (C.I.C)**

La capacidad de intercambio iónico (CIC) se midió mezclando 2.5 g de arcilla con 25 ml de acetato de amonio 1N colocados en un elermeyer de 100 ml durante 12 horas, con el fin de suministrar cationes en solución que desplacen a los iones intercambiables que posee la arcilla; posteriormente se filtró y se tomó 1 ml de la disolución a la cual se agregó 1 ml de lantano, llevándolo a un volumen de 50 ml con agua desionizada. La concentración de cationes en disolución se determinó mediante la técnica de adsorción atómica, utilizando un equipo de adsorción atómica PERKIN ELMER modelo 3110.

### **2.1.4 Análisis termogravimétrico.**

Se pesaron 15 mg de muestra y se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) en un rango de temperatura de 30 - 950 °C, con una velocidad de

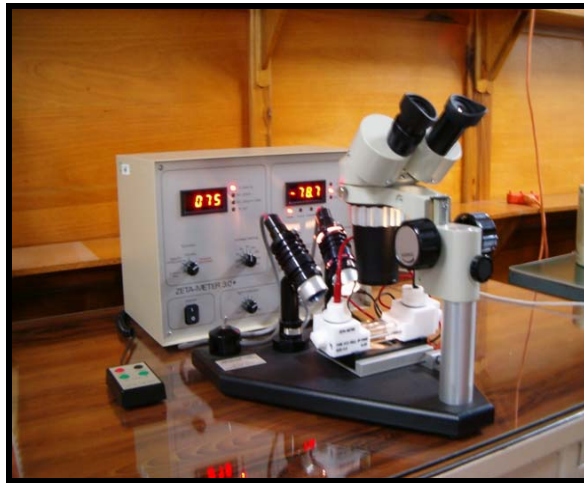
calentamiento de 7 °C/min. El equipo utilizado fue un TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer.

### **2.1.5 Determinación del potencial Z de las arcillas.**

Si por un proceso cualquiera se desplaza la fase líquida con relación a la fase sólida o inversamente, la capa molecular se mantiene en contacto directo con la superficie; el valor del potencial del plano que separa la capa fija de la capa móvil es llamado potencial Z de freudlinch. El potencial Z de las arcilla <sup>(14)</sup> depende del pH. Esta es positiva para los pH inferiores al punto de carga nulo. Resulta de este hecho que para todos los valores de pH para los cuales la carga es positiva, es necesario con el fin de obtener una adsorción sobre el silicato, utilizar una molécula que posea una carga negativa en el caso en el que la adsorción sea entera o parcialmente de origen electrostático.

Para este análisis se prepararon varias soluciones acuosas con un contenido de 0.01% de sólidos en un rango de pH de 1 a 12, mediante un equipo Z-Meter 3.0 ilustrado en la **Figura 6**, se determinó el valor de la carga superficial de las partículas midiendo su movilidad electroforética. Las variaciones del pH, de las soluciones acuosas, se realizaron adicionando HCl 1:1 y NaOH 3N, las mediciones se registraron mediante el uso del equipo pH-Meter METRON 632.

**Figura 6.** Equipo Z-Meter 3.0



### **2.1.6 Análisis por espectroscopia de infrarrojo**

A través del cuidadoso análisis de un gran número de espectros de materiales conocidos, es posible correlacionar los máximos específicos de absorción vibracional con los grupos de átomos responsables de la absorción. Mediante el uso del equipo FTIR-8400S SHIMADSU se pudo identificar los picos más representativos de la arcilla que contiene caolinita e illita.

### **2.1.7 Análisis por difracción de rayos x**

La emisión fluorescente de rayos X proporciona al analista una de las herramientas mas importantes para la identificación y medida de los elementos pesados en presencia de otros y en cualquier matriz, ésta técnica es útil y apropiada para el manejo de minerales arcillosos.

El tipo de análisis realizado fue la determinación cualitativa de las especies mineralógicas cristalinas presentes en cada muestra.

Para este análisis se puso en contacto 3 g de la arcilla a analizar con 50 ml de agua destilada, dispersándose con 0.3 g de pirofosfato de sodio, esta solución es sometida a media hora de agitación a 60 rpm. Esta solución es sometida a secada y pasada por el Difractómetro de polvo marca RIGAKU Modelo D/MAX IIIB

## **2.2 MODIFICACION DE LA ARCILLA PARA LA ADSORCIÓN DE CINC**

### **2.2.1 Pruebas preliminares**

La arcilla se sometió a un proceso de modificación de tipo superficial, mediante el uso de (NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, NaOH, KOH), con el fin de incrementar su capacidad de intercambio catiónico. Con cada uno de los agentes modificantes se prepararon disoluciones a diferentes concentraciones. Los experimentos realizados por duplicado se llevaron a cabo en batch, mezclando en un vaso de precipitado de 500 ml, 10 g de la arcilla con la disolución modificadora. La mezcla se agitó durante 24 horas y la temperatura se mantuvo constante, mediante un baño termostático. Las disoluciones acuosas se filtraron al vacío utilizando un embudo de membrana. Al filtrado se le determinó, mediante adsorción atómica, la concentración de iones remanente y por un sencillo balance de masa se calculó la concentración de iones captados por la arcilla. La arcilla recogida del filtrado se lavo con agua desionizada hasta estabilizar su pH, con el fin de retirar el exceso de modificador, asumiendo que los cambios en el pH debido al lavado son mínimos. En esta etapa se estudiaron las, temperatura (25-70 °C), la concentración del agente modificador (0.5-2 N) y el pH de la

solución acuosa (2-10). Las variaciones del pH, de las soluciones acuosas, se realizaron adicionando HCl 1:1 y NaOH 3N, las mediciones se registraron mediante el uso del equipo pH-Meter METRON 632.

Los resultados obtenidos en la modificación se validaron por medio del % de adsorción de Zinc retenido por las arcillas modificadas, y comparados con la remoción de zinc que presenta la arcilla natural que sin ser modificada se sometió a una temperatura de 70°C durante 24 horas.

En los experimentos de adsorción del cinc, por parte de la arcilla modificada, realizados en un proceso batch, se utilizaron 2 g de la arcilla natural y modificada con 50 ml de la disolución acuosa de 100 ppm de Zn en vasos de precipitados de 200 ml, sometiendo la mezcla a agitación a temperatura constante 25 °C. Adicionalmente se ajusto el pH inicial de la disolución acuosa de Zn a 5.

Finalmente se evaluó el porcentaje de metal adsorbido por la arcilla mediante la siguiente relación:

$$\%PMA = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100$$

Donde:

PMA = Porcentaje del metal adsorbido por la arcilla modificada.

C<sub>i</sub> = Concentración inicial del Zn en la disolución, en unidades de ppm

C<sub>f</sub> = Concentración final del Zn en la disolución, en unidades de ppm

El porcentaje de adsorción cinc retenido por las arcillas modificadas fue evaluado variando el pH de la disolución y la concentración del metal.

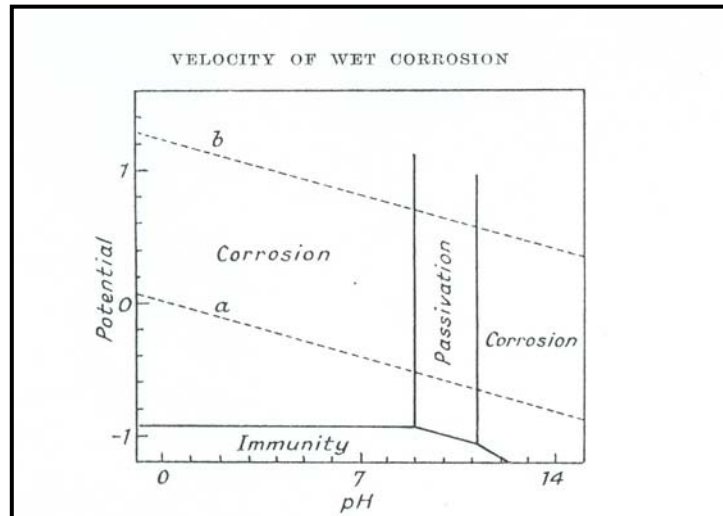
### 2.2.2 Efecto del pH de la disolución de Zn en el proceso de adsorción del metal

El pH de la disolución de cinc, es una variable muy importante en los procesos de adsorción. Las condiciones ácidas y básicas del medio facilitan o dificultan la adsorción de cinc por la arcilla. La arcilla previamente modificada a condiciones óptimas, se puso en contacto con la disolución sintética del metal preparada a diferentes pH. El rango de pH se estableció haciendo uso del diagrama de pourbaix, ilustrado en la **Figura 7**, mostrando que a pH superiores de 5 hay precipitación del metal como Hidróxido de cinc. Las diferentes condiciones de adsorción se muestran en la **Tabla 6**.

**Tabla 6.** Condiciones de Adsorción para la evaluación del pH

<b>TEMPERATURA °C</b>	25 °C
<b>pH ADSORCION</b>	2, 4, 5, 6
<b>CONCENTRACION DEL METAL EN LA S/N SINTETICA ppm</b>	100 ppm
<b>RELACIÓN DE MASA g/l</b>	40 g/l
<b>TIEMPO DE CONTACTO HORAS</b>	24 HORAS

**Figura 7.** Diagrama de Pourbaix para Zn <sup>(16)</sup>



### **2.2.3 Efecto de la concentración de Zn en el proceso de adsorción del metal**

De acuerdo a la literatura, el proceso de Adsorción se ve afectado por la concentración del metal, por tanto se realizaron lecturas de adsorción a diferentes concentraciones del metal buscando establecer su influencia en nuestra variable de respuesta; % de Adsorción de Zn.

### **2.2.4 Influencia del tiempo de contacto y la relación de masa durante la modificación de la arcilla con KOH**

Con el fin de observar la influencia de algunas variables frente a la adsorción de Zn, se sometió la arcilla que presentó la mejor adsorción de metal a diferentes condiciones de modificación como tiempo de contacto y relación de masa. Estas condiciones se relacionan en la **Tabla 7**.

**Tabla 7.** Condiciones para evaluación del tiempo de contacto y la relación de masa.

TEMPERATURA ° C	70 ° C
CONCENTRACION N	2 N
TIEMPO DE CONTACTO horas	3,6,12, 24,36,48 60
pH MODIFICACION	14
RELACIÓN DE MASA g/l	20,40,60

### 2.2.5 Influencia del tiempo de contacto y la relación de masa arcilla / volumen en la adsorción

Para establecer las condiciones de equilibrio sólido-líquido en la adsorción se puso en contacto la arcilla natural y la modificada que presento los mejores % de adsorción con la solución sintética que contiene el metal de estudio variando la relación de masa y el tiempo de contacto. Las condiciones de adsorción se presentan en la **Tabla 8**.

**Tabla 8.** Condiciones para la evaluación del equilibrio sólido – líquido en la adsorción de Zn

TEMPERATURA ° C	25 ° C
pH ADSORCION	5
CONCENTRACION DEL METAL	100 ppm
RELACIÓN DE MASA g/L	20,40,60 g/l
TIEMPO DE CONTACTO horas	3,6,12,24 horas

### 3. RESULTADOS Y ANALISIS

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos de las pruebas mencionadas en la sección anterior con su respectivo análisis.

#### 3.1 BENEFICIO Y CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL

El beneficio del mineral se realizó con el fin de incrementar la concentración de illita y caolinita; disminuyendo agentes cementantes: carbonatos de calcio y magnesio, materia orgánica y los óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio.

En esta etapa se observó que al beneficiar una carga de mineral de 50 Kilos se obtienen 25 Kilos de arcilla, indicando un 50% de recuperación.

La caracterización química y mineralógica de la arcilla se presenta en la **Tabla 9**.

**Tabla 9.** Composición mineralógica de la arcilla de Oiba (Santander)

	Antes del beneficio	Después del beneficio
% Humedad	50	5
%SiO <sub>2</sub>	61.93	51.3
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.61	0.77
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.6	39.58
%K <sub>2</sub> O	4.79	5.51
%CaO	0.22	0.11
%MgO	0.55	0.62
%TiO <sub>2</sub>	1.40	1.00

Se observa que al beneficiar la arcilla, se disminuye el porcentaje de óxido de titanio y óxido de silicio, lo que disminuye las impurezas contenidas en la arcilla extraída. Además también se deduce de esta tabla que el porcentaje de humedad de la muestra disminuye considerablemente debido al proceso de secado a la que fue sometida para recuperar la fase arcillosa de la etapa de beneficio.

### **3.1.1 Determinación de Materia Orgánica (M.O)**

De la ecuación 2 y 3 se determina:

$$\% C = 0.438022 \% C$$

$$\% M.O = 0.7551 \% M.O$$

El valor obtenido de materia orgánica presente en el mineral beneficiado es relativamente bajo, insignificante para nuestro estudio, la materia orgánica también fue retirada en el proceso de beneficio; con esto se espera que la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla natural se vea favorecida.

### **3.1.2 Capacidad de intercambio catiónico C.I.C.**

La **Tabla 10** muestra los resultados de la CIC de la arcilla beneficiada, esta propiedad se ve favorecida con el beneficio, antes su C.I.C era 6.44 meq/100 g arcilla, sin embargo para utilizar la arcilla como material adsorbente se requiere incrementar aun más esta propiedad para obtener mejores adsorciones.

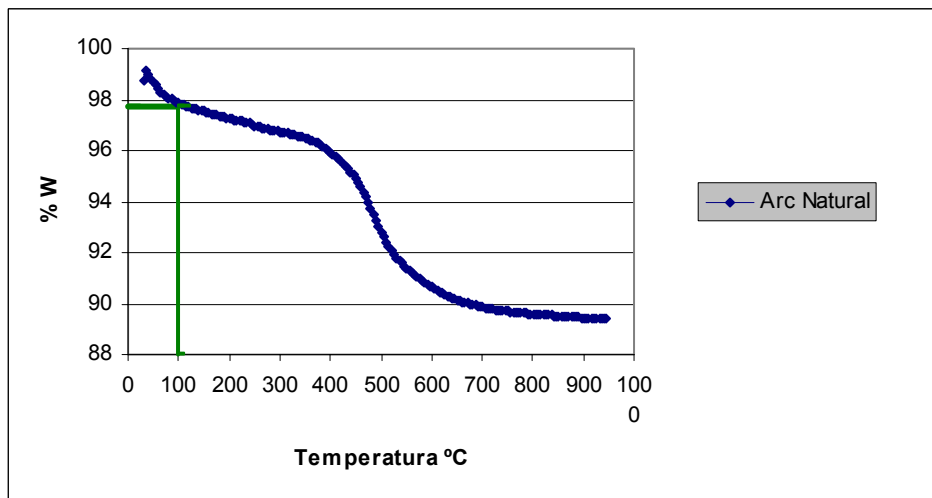
**Tabla 10.** Resultados de la CIC de la arcilla natural.

Na <sup>+1</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	K <sup>+1</sup>	CIC $\left(\frac{meq}{100g\ arcilla}\right)$
2.83	5.43	0.79	0.38	9.44

### 3.1.3 Análisis termogravimétrico TGA

La **Figura 8** muestra el TGA de la arcilla de Oiba beneficiada, destacándose la pérdida proporcional de agua hasta 110°C y mostrando estabilidad térmica hasta 455°C donde presenta nuevamente pérdida de peso.

**Figura 8.** TGA arcilla Natural

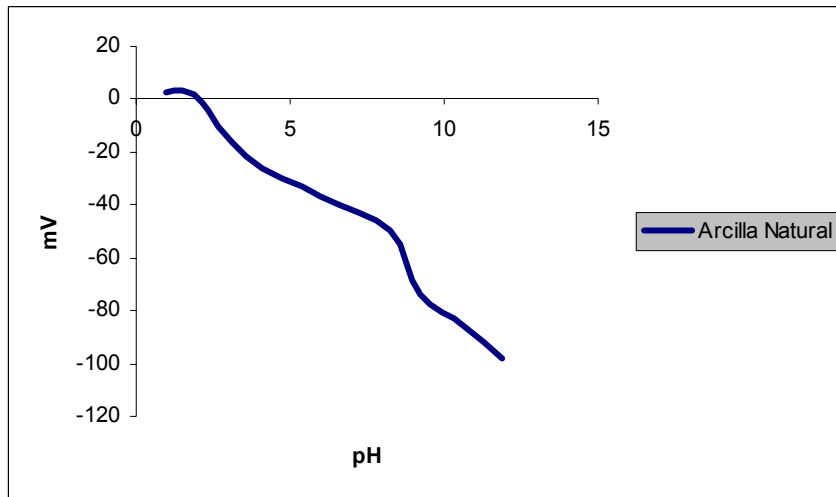


### 3.1.4 Determinación del potencial Z de las arcillas.

El potencial Z de la arcilla natural, es negativo como se ilustra en la **Figura 9**; la arcilla presentara una repulsión de aniones y una alta atracción hacia los

cationes, favoreciendo la afinidad de atraer cationes zinc presentes en la disolución sintética de zinc.

**Figura 9.** Potencial Z de la arcilla natural



### 3.1.5 Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo realizados se reportan en el **Anexo B**. En literatura <sup>(19)</sup> se encontró los picos característicos para caolinita e illita, reportados en la **Tabla 11 y Tabla 12**

**Tabla 11.** Picos característicos de la illita

<b>LONGITUD DE ONDA</b>	<b>TIPO DE VIBRACIÓN</b>
3622	V(OH) Illitas
3438	V(OH) Agua
1635	$\delta$ (OH) Agua
527-471	$\delta$ (Si-O)
791	$\delta$ (Fe-Mg-OH)
668	$\delta$ (Mg-Al-OH)
429	$\delta$ (Al-Al-OH)
753	$\delta$ (Si-O-Al)
722	$\delta$ (Al-O-Al)

**Tabla 12** Picos característicos para la Caolinita

<b>LONGITUD DE ONDA</b>	<b>TIPO DE VIBRACIÓN</b>
3694	V (OH) internos
3667-3651	OH de superficies externas
938-913	Al-OH internos
1114-1102	Si-O
1032-1008	Si-O-Si y Si-O-Al
3450	H <sub>2</sub> O Adsorbida
788-539	V (Si-O) y V(Al-O)
550-400	SiO <sub>2</sub>
1800-1300	Transmisiones
3698-3620	Característica del caolín

De acuerdo a esta información se identifica que la arcilla a trabajar presenta picos asociados a la caolinita e illita.

Al comparar los resultados obtenidos por espectroscopia de infrarrojo, se observa un aumento del área del pico correspondiente a la banda de vibración de OH (3400-3450) de agua adsorbida en la superficie por la arcilla modificada con KOH. Esta modificación con respecto a la arcilla natural acentúa la afinidad de la superficie por el agua, lo que reafirma la suposición de modificación superficial para este tratamiento

### **3.1.6 Difracción de rayos X**

Los resultados obtenidos por difracción de rayos x, muestran la presencia de los picos característicos de la illita y caolinita en la arcilla natural, además no se observan cambios significativos al comparar los Difractogramas del mineral natural y modificado, lo que conduce a pensar que en la arcilla no ocurre un cambio estructural en el espacio interlaminar por efecto de la modificación realizada. La illita y caolinita son consideradas arcillas no expandibles, por tanto es posible que la mayoría del intercambio ocurra en la superficie exterior de las láminas.

## **3.2 MODIFICACION DE LA ARCILLA PARA LA ADSORCION DE Zn**

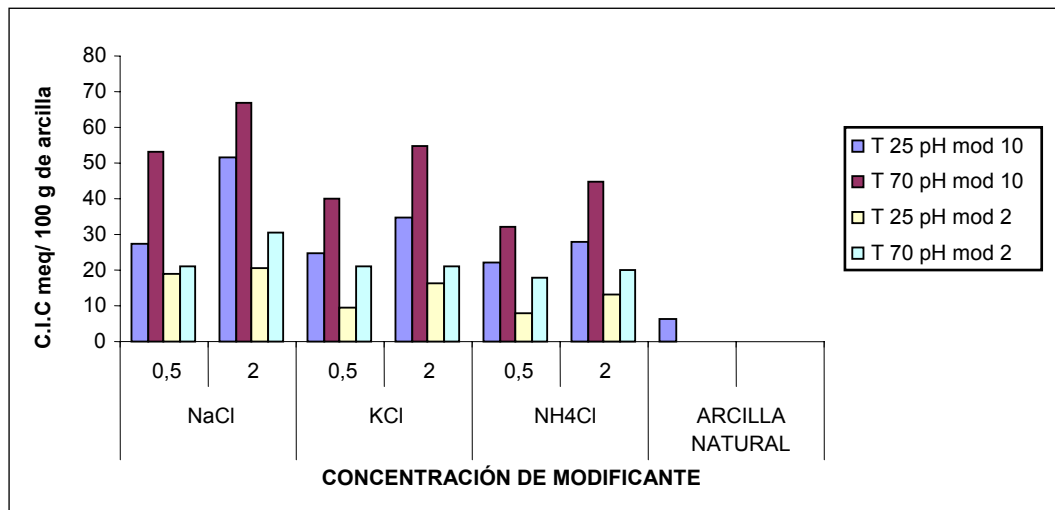
### **3.2.1 Pruebas preliminares**

#### **3.2.1.1 Efecto de la modificación de la arcilla sobre la capacidad de intercambio de iones**

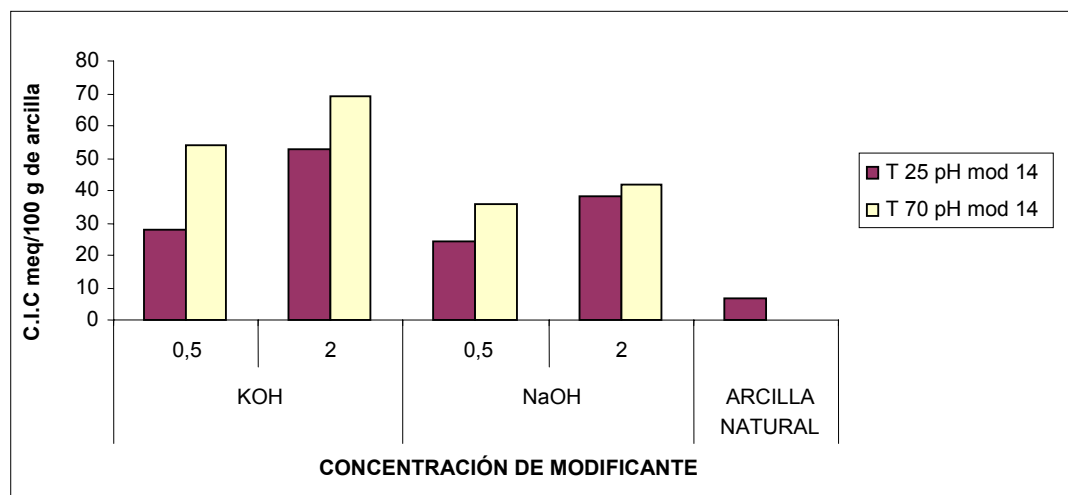
Las **Figuras 10 a** y **10 b** presentan el efecto de la concentración, temperatura y pH en la cantidad de cationes intercambiados C.I.C durante la modificación de la arcilla natural. Se observa que la cantidad de cationes intercambiados se ve afectado por la concentración, temperatura y pH de

los agentes modificantes; resaltando la modificación con KOH y NaCl. Para estas modificaciones se reporta en la **Tabla 13** las bases intercambiadas durante la modificación a las diferentes condiciones de tratamiento.

**Figura 10 a.** Efecto de las variables de modificación de las sales sobre la cantidad de cationes intercambiados en la modificación



**Figura 10 b.** Efecto de las variables de modificación de las bases sobre la cantidad de cationes intercambiados en la modificación



**Tabla 13.** Cationes intercambiados durante la modificación de la arcilla

---

<b>CONDICIONES MODIF: KOH</b>			<b>CATIONES INTERCAMBIADOS meq/100g arcilla</b>				
Conc (N)	pH	T (°C)	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	K <sup>+</sup>	Total
<b>2</b>	<b>14</b>	<b>70</b>	<b>0.56</b>	<b>0.26</b>	<b>1.64</b>	<b>67.54</b>	<b>70.00</b>
0.5	14	70	0.59	0.40	2.08	49.3	52.37
2	14	25	0.35	0.32	2.12	49.58	52.37
0.5	14	25	0.48	0.29	1.73	24.85	27.35
<b>CONDICIONES MODIF: NaCL</b>			<b>CATIONES INTERCAMBIADOS meq/100g arcilla</b>				
Conc (N)	pH	T (°C)	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	K <sup>+</sup>	Total
0.5	2	25	16.06	0.32	1.90	0.22	18.5
2	2	25	18.19	0.24	1.38	0.19	20.0
0.5	10	25	25.4	0.34	1.65	0.18	27.57
2	10	25	49.6	0.26	1.33	0.17	51.36
0.5	2	70	19.6	0.20	1.10	0.20	21.10
2	2	70	27.56	0.37	1.89	0.18	30.00
0.5	10	70	51.0	0.37	1.75	0.23	53.35
<b>2</b>	<b>10</b>	<b>70</b>	<b>63.8</b>	<b>0.37</b>	<b>1.63</b>	<b>0.17</b>	<b>65.97</b>

---

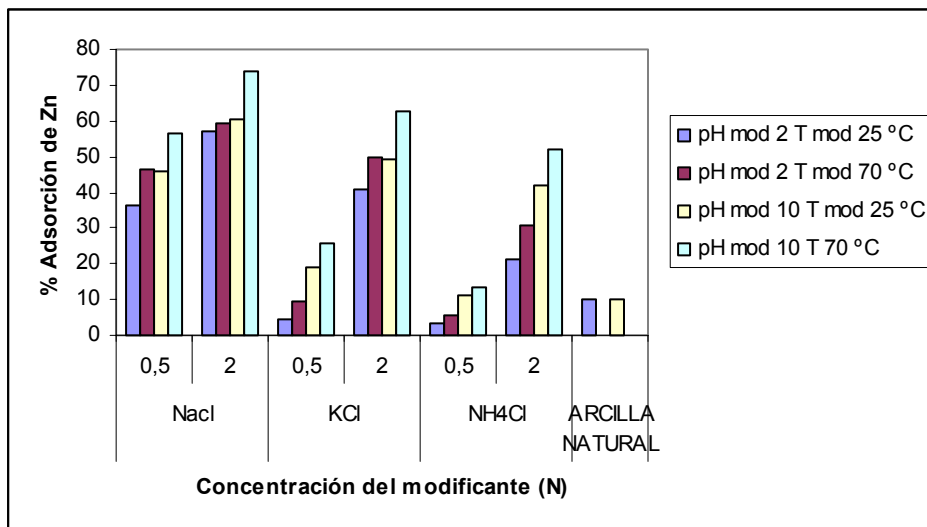
### 3.2.1.2 Efecto de los agentes modificantes sobre el % de adsorción

Para cada uno de los agentes modificantes estudiados, a las condiciones de operación del proceso de modificación de la arcilla, se determinó el respectivo porcentaje de adsorción del metal como variable respuesta para validar el proceso. Los resultados se representan en las **Figuras 11 y 12**, donde se observa que la arcilla natural solo retiene 10% del metal, mientras que al ser modificada, tanto para sales o bases, el % de adsorción de cinc adsorbido se incrementa cuando el proceso de modificación de la arcilla se

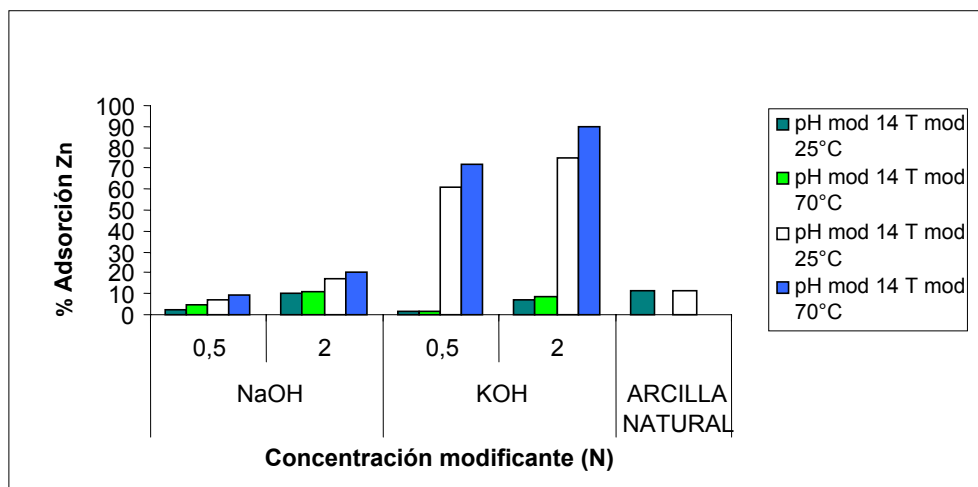
lleva a cabo a condiciones de pH, temperatura y concentración de agente modificante elevado.

En las dos figuras se incluyen tanto las condiciones de operación del proceso de modificación de la arcilla, y las condiciones de adsorción del metal.

**Figura 11.** Efecto del uso de sales como agentes modificantes de una arcilla de Oiba (Santander) para incrementar su capacidad de adsorción de Cinc



**Figura 12.** Efecto del uso de bases como agentes modificantes de una arcilla de Oiba (Santander) para incrementar su capacidad de adsorción de Cinc



En las Figuras 11 y 12 se observa que el porcentaje de Zn retenido por la arcilla natural, sometida únicamente a tratamiento térmico a 25°C y 70°C durante 24 horas es del 10 %, el cual aumenta al modificar la arcilla tanto con sales como con bases.

Cuando la arcilla se sometió a modificación con sales, fue el NaCl el que reporto los mejores porcentajes de adsorción del metal. Realizando el proceso a pH de modificación 10, Temperatura de modificación 70 °C y concentración de NaCl de 2 N, se obtiene un 75 % de adsorción de Zn.

En cuanto a las bases, como se observa en la figura 12, al modificar la arcilla con KOH en disolución 2N, a pH de modificación 14 y temperatura de modificación 70 °C se consigue adsorber 94 % del zinc presente en una disolución acuosa de 100 ppm de Zn

Por consiguiente se observa que es recomendable realizar el proceso de modificación de la arcilla, tanto con bases o sales, a condiciones de pH, T y concentración de agente modificante elevados.

Debido a la dificultad para ajustar el pH de una base a valores bajos, el proceso de modificación de la arcilla con estas sustancias se llevo a cabo solo a pH 14.

En el momento de llevar a cabo las adsorciones con las diferentes modificaciones tanto para bases y sales, se midió el pH de las soluciones que contenían la arcilla inicial y finalmente, mostradas en la **Tabla 14**. Observando que los porcentajes de adsorción no son solo resultado de los efectos del pH.

**Tabla 14** Variaciones del pH en la etapa de adsorción

<b>MODIFICANTE</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>
NaCl	6.27	5.30
KCl	6.71	6.25
KOH	7.85	8.63
NaOH	10.43	11.5

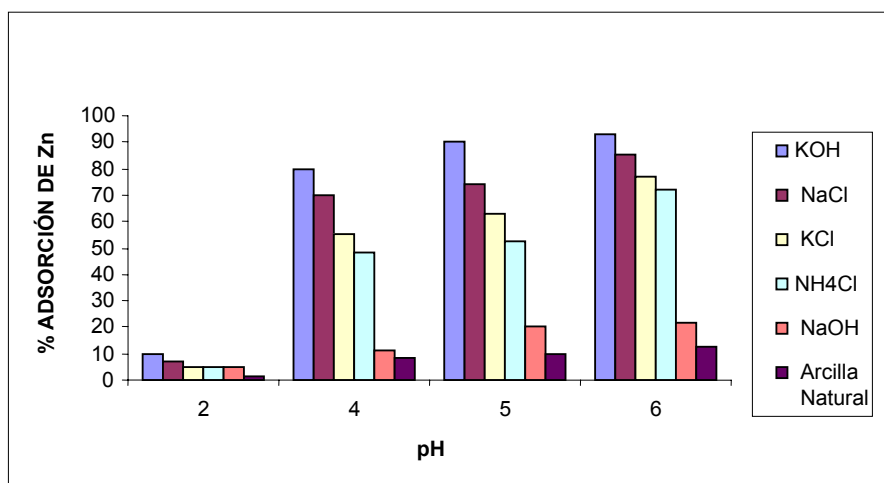
### **3.2.1.3 Efecto del pH de la disolución de Zn en el proceso de adsorción del metal**

Para cada uno de los agentes modificantes se evaluó la influencia del pH de la disolución de cinc sobre el % de adsorción. Los niveles de experimentación del pH de la disolución de cinc, fueron seleccionados de acuerdo a un diagrama Potencial-pH de Pourbaix (Galvele 1987) para este

metal, en el cual se denota que a valores de pH por encima de 7 el metal se precipita como hidróxido de cinc.

En la figura 13 se presenta, para cada uno de los agentes modificadores estudiados, a los diferentes valores de pH, el % de adsorción de cinc por parte de la arcilla modificada.

**Figura 13.** Efecto de la variación del pH de la disolución de Zn en el proceso adsorción del metal



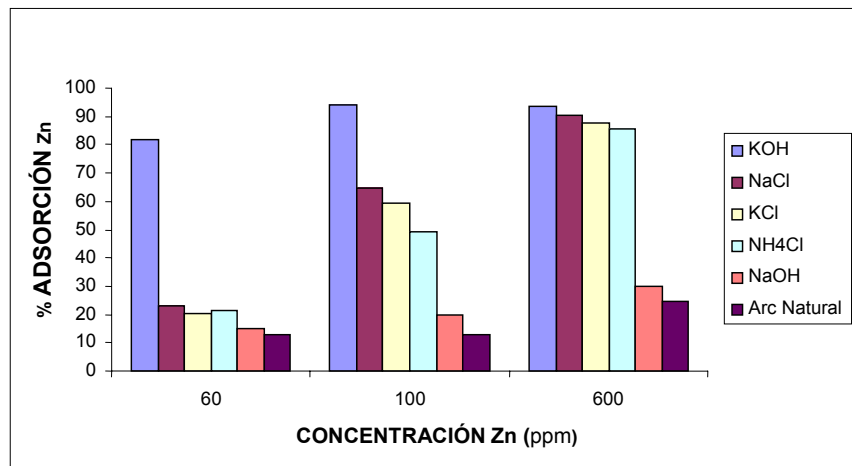
En la figura se observa que el proceso de adsorción se ve favorecido a valores de pH, de la disolución metálica, mayores de 4; así mismo en su orden los mejores agentes modificantes para la arcilla son: el KOH, el NaCl, el KCl y el NH<sub>4</sub>Cl.

Cuando la arcilla es sometida a disoluciones de Zn a diferentes pH, se reporta que el % de adsorción de Zn retenido por la arcilla modificada aumenta de forma significativa con el aumento del pH, esto es debido a que la superficie de la arcilla se carga negativamente, atrayendo de esta forma más fácilmente los cationes Zn

Se puede concluir que el pH es una variable que influye significativamente en la adsorción del metal, a mayor pH de la disolución de Zn, se presentan mayores adsorciones. Los pH bajos no favorecen la adsorción de los metales, debido a la presencia en exceso de iones  $H^+$ , lo que disminuye la afinidad de la superficie de la arcilla con el metal, mientras que pH mas altos la superficie de la arcilla se desprotona, facilitando la adsorción de cinc sobre la arcilla. (Estupiñán Arnoldy et al., 1998)

### 3.2.1.4 Efecto de la concentración de Cinc en el proceso de adsorción del metal

**Figura 14.** Efecto de la concentración del metal en la disolución sintética, sobre la Adsorción.



En la figura 14 se representa el % de adsorción de cinc, por parte de cada una de las arcillas modificadas, cuando el proceso se realizó utilizando disoluciones a concentraciones de metal de 60,100 y 600 ppm.

Para todas las concentraciones de cinc en disolución, los mejores porcentajes de adsorción se obtuvieron cuando la arcilla se modificó con KOH; el incremento en la concentración del metal en disolución, no presentó su aumento significativo en el % de adsorción, concluyéndose que a partir de una concentración de 100 ppm de cinc el cambio del % de adsorción no es muy significativo.

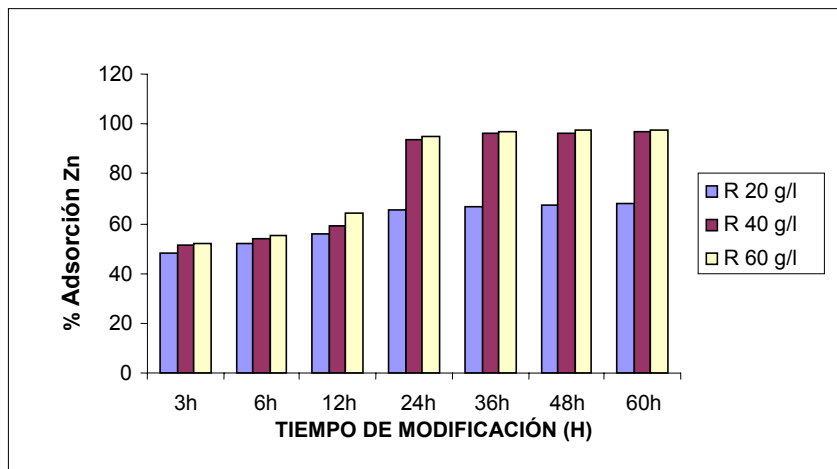
Por el contrario los demás agentes modificantes, mostraron una dependencia directa del % de adsorción, con el incremento en la concentración del metal en la disolución.

Con los análisis reportados de los estudios realizados se concluye que el agente modificante que mejor retención presenta de Zn es el KOH; con este agente modificante se evaluó la influencia del tiempo de contacto y la relación de masa en la etapa de modificación y en la fase de adsorción.

### **3.2.1.5 Influencia del tiempo de contacto y la relación de masa de la modificación con KOH respecto a la adsorción de Zn**

Otras variables de gran influencia en estas técnicas de adsorción son el tiempo de contacto y la relación de masa; la **Figura 15** muestra que al aumentar los tiempos de contacto entre la arcilla natural y la solución modificadora se incrementa la posibilidad de intercambio, aumentando la retención del metal Zn, sin embargo se observa que para tiempo mayores de 36 horas los cambios en la adsorción no son representativos, un tiempo adecuado de contacto para la modificación es 24 horas. En cuanto a la relación de masa arcilla / volumen de la disolución de agente modificante, se puede decir que el comportamiento en general es similar, a mayor área de intercambio mayor es el porcentaje de retención de Zn.

**Figura 15.** Influencia del tiempo de contacto y la Relación de masa de modificación sobre el porcentaje de Adsorción



### 3.2.1.6 Influencia del tiempo de contacto y relación de masa, arcilla/volumen en la adsorción

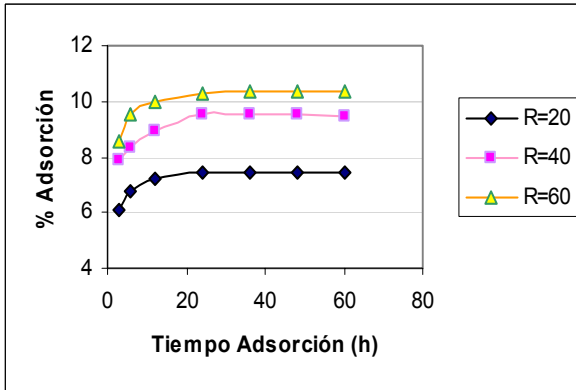
Una vez más se corrobora que la arcilla natural necesita ser modificada para aumentar su capacidad de adsorción, como lo muestra la **Figura 16**, donde se ve un aumento significativo del % de adsorción con respecto a arcilla modificada con KOH bajo todas las condiciones de modificación empleadas.

La figura establece que a tiempos mayores de 24 horas el % de adsorción permanece constante, debido a la disminución del intercambio catiónico. Pasado este tiempo los cambios en la retención del metal son bajos.

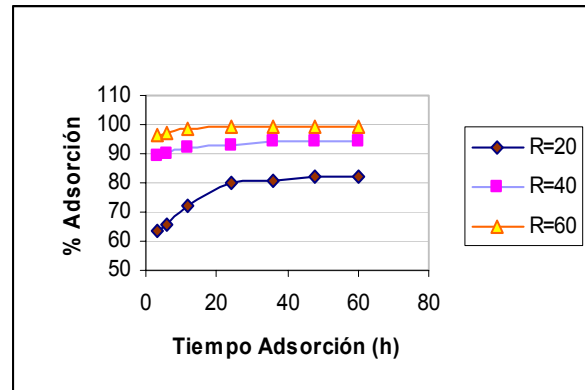
Con respecto a la Relación de masa de arcilla / vol solución de Zn (R), a medida que esta aumenta, aumenta también el % de adsorción debido

probablemente al aumento del área de contacto y a su vez al aumento de los sitios de intercambio.

**Figura 16 a-b** Influencia de la relación de masa (R) y tiempo de contacto en la Adsorción



**a**



**b**

#### **4. CONCLUSIONES**

Es posible aumentar la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla natural del municipio de Oiba mediante tratamiento con sales y bases.

Cuando se evaluaron variables para la fase de modificación y adsorción del metal se encontró que la adsorción es directamente proporcional con el incremento de: ph, temperatura, concentración y tiempo de contacto

Modificando la arcilla con KOH a condiciones: concentración 2N, temperatura 70°C, pH de adsorción 5 y tiempo de contacto 24 horas; se consiguió obtener una adsorción de Zn de un 95%

## **BIBLIOGRAFÍA**

- 1.** OMS ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. Guías para la Calidad del Agua Potable. Segunda Edición. Volumen I. 1995
- 2.** CLARK, A. The theory of Adsorption and Catalysis. Academic Press. Nueva York. 1967.
- 3.** BOTIA Hernando; ZAMBRANO Sandra. Desarrollo de un adsorbente con base en un material autóctono para la remoción de cromo en aguas poco contaminadas. Trabajo de grado, Ingeniería Química. Universidad industrial de Santander, Bucaramanga, Santander. 2005
- 4.** VENGRIS T., BINKIENE R., SVEIKAUSKAITE A., 2001. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. Applied Clay Science. Vol 18, 183–190.
- 5.** BELTRAN Vicente, Materia prima para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. I.T.C Instituto de tecnología y cerámica 1997
- 6.** [www. cambrien.multimania.com](http://www.cambrien.multimania.com)
- 7.** BERNAL I., CABEZAS H., ESPITIA C., MOJICA J., QUINTERO J., Análisis próximo de arcillas para cerámica 1998

8. GRIM, Ralph E. Clay Mineralogy. 2ed. New York, Mc Graw-Hill, 1968. Cáp 7
9. GAINES George L., 1957. The ion-exchange properties of Muscovite Mica. General Electric Research Laboratory, N.Y. Vol 61. 1408-1413
10. [www.ulcm.es/users/higueras/yymm/estructura2.5m.bmp](http://www.ulcm.es/users/higueras/yymm/estructura2.5m.bmp)
11. ESTUPIÑAN Arnoldo., SARMIENTO Diego., BELALCAZAR Ana Maria., 1998. Remoción de cobre y níquel por intercambio catiónico con una zeolita natural. REVISTA COLOMBIANA DE QUÍMICA, Vol 27. N°. 1
12. NISHIMURA Satoshi., SCALES Peter., TATEYAMA Hiroshi., HEALY Thomas., 1994. Modification of Muscovite Mica: An Electrokinetic study. Government Industrial Research Institute. Vol 11 N° 1 , 291-295
13. VOLZONE, Cristina. “Adsorción del Cromo en baños residuales de las curtiembres, por arcillas modificadas”. Técnica y Ciencia. AQEIC No. 1 Argentina. 2003 p. 16-20.
14. BLAZY Pierre., El beneficio de los minerales, Editorial rocas y minerales, España., 223-230
15. GALEN Swing., 1978. Métodos instrumentales de análisis químico. Mc Gill., México
16. GALVELE José., Corrosión., Departamento de materiales, comisión nacional de energía atómica. Buenos aires argentina
17. DUARTE P. Leusmari, VILLAFRADES T. Raquel. Remoción de Fe y Mn proveniente de drenajes ácidos de minas de carbón utilizando algas y plantas acuáticas. Trabajo de grado, Ingeniería Química. Universidad industrial de Santander, Bucaramanga, Santander. 2001

- 18.** BARON Cáceres Arturo., 1997. Separación, Purificación y caracterización de una Bentonita. Pilarización de la bentonita con complejos de Al, Zr, y Ti. Y ensayo de su actividad en el rompimiento de hidrocarburos. UIS Escuela de Química
- 19.** SANTOS Junior David, BLANCO Carolina, ECHEVERRYA C. Jesús, GARRIDO J. Julian., 2004. Particle and sulfase Characterization of and natural illite and study of copper retention, Journal os collid and interface science article impress
- 20.** GARCIA Romero Emilia, SUÁREZ Barrios Mercedes; LAS ARCILLAS: PROPIEDADES Y USOS; Universidad Complutense (Madrid); Universidad de Salamanca
- 21.** OLPHEN H Ban, Clay Colloid Chemistry second edition. Jonh wiley & sons New York 57-77
- 22.** ULICK R Evas., 1960., The corrosion and oxidation on metales: scientific principles and practical applications.. Edward Arnold (publishers) Ltd. 900-905
- 23** MEHROTRA Vivek., GIANNELIS Emmanuel., 1991. Ion-Beam Studies of the Intercalative Ion-Exchange Mechanism in Muscovite Mica., Department of Materials Science and Engineering, Cornell University, Ithaca, N.Y Vol 3 898-902
- 24** GARDIXER R.F., SHOREP Edmund., 1917. THE ACTION OF SoLUT1oNS OF AMMONIUM SULFATE ON MUSCOVITE., tHe journal of industrial and engineering chemistry., Vol 9, N°.6.598-590
- 25** TUNEGA Daniel., HABERHAUER Georg., GERZABEK Martin., LISCHKA Hans., 2001. Theoretical Study of Adsorption Sites on the (001) Surfaces of 1:1 Clay Minerals., Institute for Theoretical Chemistry and Structural Biology, University of Vienna,Vol 17. 1090
- 26.** FROST Ray., KRISTOF Janos., MAKO Eva., MARTENS Wayde., 2002.Modification of the Hydroxyl Surface of Kaolinite through Mechanochemical

Treatment Followed by Intercalation with Potassium Acetate., Centre for Instrumental and Developmental Chemistry, Queensland University of Technology.

**27.** KOMORI Yoshihiko., ENOTO Hiroyuki., Takenawa Ryoji., 2000. Modification of the Interlayer Surface of Kaolinite with Methoxy Groups Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering.

**28.** QTAITAT A Mohammad, AL-TRAWNEH Ibrahim., 2005. Characterization of Kaolinite of the baten el-ghol region-south Jordan by unfreded spestrcopy., Vol 61 1529-1523

**29.** Komarov, V, S., 1970. Adsorbcionno-Strukturnije Svojtva Glin Belorussi. Nauka i Technika, Minsk(Rus).

**30.** Pradas, E,G., Sánchez, M. V., Cruz, F.C., Viciana, M,V., Cruz, F.C., Viciana , M.S., Perez, M.F., 1994. Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonita. J. Chem. Tech. Biotechnol. 59, 286-295.

**31.** Way, J. F., 1852. On the power of soils to absorb Manure, J . Roy. Agr. Soc. Engl., 123-143

**32.** Jenny, H., and R. Overstreet., 1939. Cation Interchange between Plant Roots and Soil Colloids , Soil Sci., 47, 257-272

## ANEXOS

### ANEXO A

#### DETERMINACIÓN DE LA SÍLICE TOTAL ( $\text{SiO}_2$ ) y ÓXIDOS METÁLICOS EN ARCILLAS.

##### *Equipos y material de laboratorio*

- Balanza analítica.
- Crisoles de platino.
- Mufla
- Plancha de calentamiento
- Equipo de absorción atómica marca.

##### *Reactivos*

- Carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- Ácido Clorhídrico (HCl) en relación 1:1
- Ácido Clorhídrico (HCl) puro
- Ácido Fluorhídrico (HF) puro
- Ácido Perclórico ( $\text{HClO}_4$ )
- Hidróxido de amonio

##### *Procedimiento*

- Pesar 3g de carbonato de sodio en un crisol de platino con tapa
- Tarar y pesar 0,25g (Wm) de la muestra de caolín sobre la medida anterior.
- Mezclar muy bien con un alambre, y agregar una capa de carbonato de sodio sobre la mezcla
- Tapar el crisol y llevar a la mufla hasta 950 °C.
- Realizar un montaje con un vaso de precipitado de 600mL, vidrio reloj que cubra el vaso y una varilla de vidrio con policía.

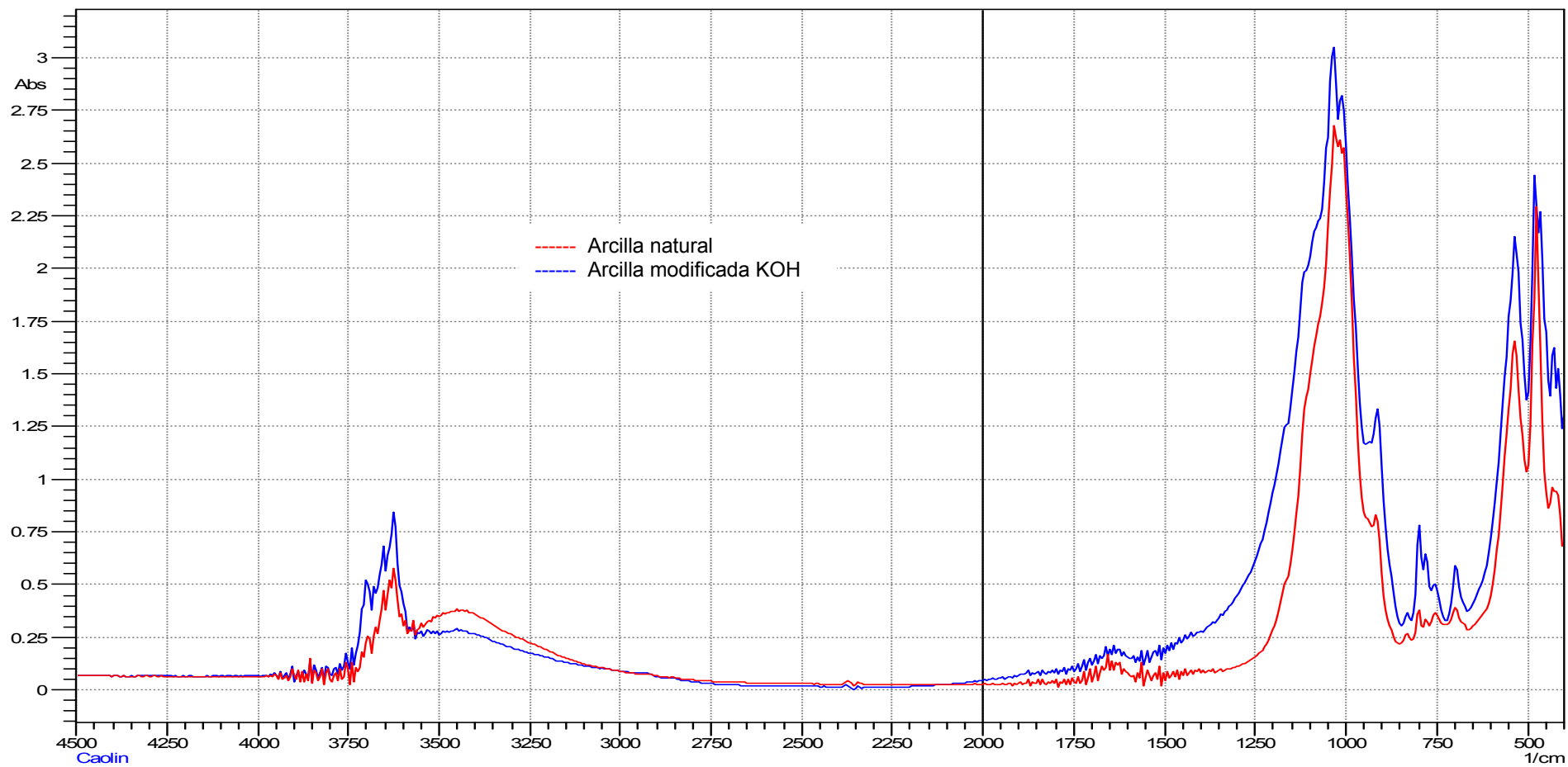
- Introducir el crisol después de la calcinación de la muestra en el vaso con el montaje, introduciendo en el crisol la varilla.
- Agregar cuidadosamente ácido clorhídrico 1:1 dentro del crisol de platino.
- Esperar durante un tiempo hasta que termine de burbujear completamente y cuidadosamente lavar el crisol, teniendo cuidado que la muestra quede totalmente dentro del vaso de precipitado de 600ml.
- Adicionar entre 15 a 20mL de ácido perclórico y dejar secar en una plancha.
- Adicionar 5mL de HCl puro y agua caliente.
- Dejar enfriar.
- Aforar en un balón de 100mL.
- Filtrar y recoger el filtrado para la lectura de los metales (Al, Fe, Ca, K, Ti) en el equipo de absorción atómica preparando los respectivos patrones.
- Al papel filtro adicionar tres gotas de hidróxido de amonio, y calcinarlo a 1000°C.
- Pesar el calcinado (W1).
- Adicionar sobre el calcinado 5mL de HF y dejar evaporar completamente la sílice.
- Calcinar el crisol de platino con tapa (1000°C).
- Introducir en un desecador y pesar (W2).

Sílice Total:

$$\%SiO_2 = \frac{W1 - W2}{Wm} * 100\%$$

## ANEXO B

### INFRARROJO SUPERPOSICIÓN ARCILLA NATURAL Y MODIFICADA CON KOH



## ANEXO C

# DIFRACTOGRAMAS ARCILLA NATURAL, MODIFICADA CON KOH, ARCILLA ADSORBIDA CON Zn

