

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE IONES DE NÍQUEL DE SOLUCIONES
ACUOSAS USANDO ARCILLA BENTONÍTICA PELETIZADA

SANDRA VERÓNICA AVELLA SUÁREZ

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

2011

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE IONES DE NÍQUEL DE SOLUCIONES
ACUOSAS USANDO ARCILLA BENTONÍTICA PELETIZADA

SANDRA VERÓNICA AVELLA SUÁREZ

Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico

Director

DIONISIO LAVERDE C.

Ing. Químico. Ph. D

Codirector:

CARLOS A. MEJÍA MIRANDA,

Ing. Químico. M. Sc

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

2011

A Dios, por permitirme gozar de las bondades con que me ha dotado...

A mis padres Tiberio y Martha, por dar todo de sí para guiarme en el camino de la vida con todo su amor y por conferirme su apoyo incondicional en mi trayectoria universitaria...

A mis hermanos Carolina, Nancy, Mónica y Jorge Hernán, por su carisma y apoyo para lograr las metas propuestas...

A mi familia por su apoyo, cariño, compañía y comprensión...

A Gelvert por no dejarme desfallecer y estar siempre a mi lado...

A todos, muchas gracias.....Que Dios los bendiga siempre...

Verónica...

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más profundos agradecimientos a todas las personas que mediante su apoyo y colaboración hicieron posible que este trabajo se realizara.

Al profesor Dionisio Laverde, por permitirme para ejecutar este trabajo bajo su dirección y por su colaboración para el desarrollo de éste.

Al Ingeniero Carlos Mejía por su infinita paciencia, por su orientación constante e invaluable contribución en el desarrollo de este trabajo.

A los técnicos del laboratorio de operaciones unitarias de la escuela de ingeniería química, Eduardo Carreño y Wilson Carreño, por su apoyo y cooperación en la realización de este trabajo.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	15
1.1. NÍQUEL. TOXICIDAD Y LEGISLACIÓN.....	15
1.2. NÍQUEL PROVENIENTE DE LA INDUSTRIA GALVANOPLASTIA.....	15
1.3. ARCILLAS BENTONÍICAS.....	16
1.4. ADSORCIÓN DE METALES SOBRE ARCILLAS.....	18
1.5. CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	19
1.5.1. Modelo de pseudo primer orden.....	19
1.5.2. Modelo de pseudo segundo orden:	20
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA BENTONÍTICA	22
2.1.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....	23
2.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	23
2.1.3. DENSIDAD.....	23
2.1.4. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC).	24
2.2. PELETIZACIÓN.....	24
2.2.1. DETERMINACIÓN DE CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	24
2.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	25
2.2.3. DENSIDAD DE LA ARCILLA PELETIZADA	25
2.2.4. MONTAJE PROPUESTO PARA LOS ENSAYOS DE PÉRDIDA DE PESO Y PRUEBAS DE ADSORCIÓN	26
2.2.4.1. Pruebas preliminares de adsorción y de pérdida de peso de los pellets.	26
2.3. PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN DISCONTINUO.....	27
2.4. ESTUDIO CIÉTICO DE ADSORCIÓN DE IONES DE Ni.	27
2.5. PRUEBA DE ADSORCIÓN EN COLUMNA.....	28
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	29

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA BENTONÍTICA.	29
3.1.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR).	29
3.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	30
3.1.3. DENSIDAD.	30
3.1.4. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO.	30
3.2. PELETIZACIÓN	31
3.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	32
3.3. PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN DISCONTINUO	34
3.4. ESTUDIO CINÉTICO DE ADSORCIÓN DE IONES DE Ni	35
3.5. PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN COLUMNA.	39
4. CONCLUSIONES	41
BIBLIOGRAFÍA	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Configuración propia de la arcilla montmorillonítica.....	17
Figura 2. Diagrama de bloques de la metodología experimental empleada.	22
Figura 3. Montaje para los ensayos de adsorción y pérdida de peso.	26
Figura 4. Espectro de Infrarrojo de la arcilla bentonítica.....	29
Figura 5. Ensayos de pérdida de peso y pruebas preliminares de adosrción.....	32
Figura 6. Imágenes de la arcilla peletizada obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.	33
Figura 7. Adsorción de iones níquel sobre arcilla bentonítica peletizada. Influencia de la temperatura.	34
Figura 8. Linealización de la ley de velocidad. Modelo pseudo primer orden.	35
Figura 9. Linealización de la ley de velocidad. Modelo pseudo segundo orden.....	36
Figura 10. Linealización de la ecuacion de Arrhenius.....	38
Figura 11. Curva de ruptura para la adsorción de iones de Ni.....	39

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resultados de la medición de Ni con sus respectivo punto de vertimiento de la empresa Fantaxias Ltda.....	16
Tabla 2. Ensayos para la aglutinación y peletización de bentonita.	25
Tabla 3. Análisis químico de la bentonita empleada (% en peso).....	30
Tabla 4. Capacidad de intercambio catiónico de las arcilla bentonita natural y peletizada.....	31
Tabla 5. Parámetros estadísticos de los modelos de pseudo primer y segundo orden.....	36
Tabla 6. Constantes cinéticas obtenidas mediante el ajuste al modelo pseudo segundo orden.....	37
Tabla 7. Comparación de las constantes cinéticas del modelo de pseudo segundo orden con otros estudios reportados.....	38
Tabla 8. Comparación de la capacidad de remoción de iones Ni ⁺² de arcilla peletizada y otros tipos de adsorbentes en el sistema de columna de lecho fijo. ..	40

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE IONES DE NÍQUEL DE SOLUCIONES ACUOSAS USANDO ARCILLA BENTONITICA PELETIZADA. *

AUTOR: AVELLA SUÁREZ, SANDRA VERÓNICA. **

Palabras claves: Adsorción, arcilla bentonítica, pellets, níquel, cinética.

Descripción: En este trabajo, se peletizó arcilla bentonítica mezclándola con una solución de ácido nítrico 3% v/v, con el fin de evaluar su capacidad de captación de iones metálicos. La bentonita fue caracterizada mediante análisis de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (IR), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y microscopía electrónica de barrido (SEM) siendo posible establecer características típicas de las montmorillonitas y defectos debidos a la peletización de la arcilla. La efectividad de los pellets como adsorbente se estudió mediante ensayos en discontinuo a diferentes temperaturas y un ensayo en continuo a temperatura ambiente, usando iones de níquel disueltos en soluciones sintéticas; el porcentaje adsorbido de los iones de Ni se determinó por medio de absorción atómica, encontrándose que la remoción de estos iones se favorece con un incremento de la temperatura alcanzado un porcentaje máximo del 95.55% para una temperatura de 333 K. También se evaluó la cinética de adsorción, encontrándose que el proceso puede ser descrito por la ecuación cinética de pseudo- segundo orden de acuerdo con el ajuste de los datos; utilizando la variación de la constante de velocidad para el modelo de pseudo segundo orden y de manera usual usando la linealización de la ecuación de Arrhenius se determinó un valor de la energía de activación de 29.58 KJ/mol indicando que el proceso de adsorción se lleva a cabo por quimisorción y a su vez se determinó un factor de frecuencia de 507.15 g/mg*min

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dionisio Laverde, Ph. D. Codirector: Carlos Mejía, M.Sc

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE ADSORPTION OF NICKEL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING PELLETIZED BENTONITE CLAY.*

AUTHOR: AVELLA SUÁREZ, SANDRA VERÓNICA. **

KEYWORDS: adsorption, bentonite clay, pellets, nickel, kinetics.

Description: This study was pelletized bentonite clay mixed with a solution of nitric acid 3% v / v, in order to assess their ability to capture metal ions. The bentonite was characterized by of X-ray diffraction (XRD) analysis, Infrared Spectroscopy (IR), Cation exchange capacity (CEC) and scanning electron microscopy (SEM), being possible to establish typical characteristics of the montmorillonite and defects due to pelletizing the clay. The effectiveness of the pellets as the adsorbent was studied using batch tests at different temperatures and a continuous test at room temperature, using nickel ions dissolved in synthetic solutions. The percentage of Ni ions adsorbed was determined by atomic absorption found that removal of these ions favored by an increase in the temperature reached a maximum rate of 95.55% for a temperature of 333 K. Was evaluated the kinetics of adsorption was found that the process can be described by the kinetic equation of pseudo-second order according to the fit data, using the variation of the rate constant for pseudo second order model and usual way using the linearization of the Arrhenius was determined a value of the energy of activation of 29.58 KJ/mol indicating that the adsorption process is carried out by quimisorción and in turn found a frequency of 507.15 factor g/mg * min

* Grade work

** Physical Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director: Dionisio Laverde, Ph. D. Codirector: Carlos Mejía, M.Sc

INTRODUCCIÓN

Las industrias con efluentes principalmente inorgánicos como la galvanoplastia, de electro recubrimientos, refinería, de aceros y mineras entre otras, generan vertimientos con elevado contenido de metales pesados; éstos son potencialmente contaminantes devastadores ya que intoxican el aire, el agua y la tierra utilizados por las plantas y los demás eslabones de las cadenas tróficas [18].

En la actualidad el tratamiento de los efluentes industriales es de gran importancia, ya que éstos son unas de las principales fuentes de contaminación de los suelos y los recursos hídricos, debido a que aportan sustancias nocivas como metales pesados y compuestos tóxicos entre otros. Por esta razón, la legislación ambiental en el mundo se vuelve cada vez más rigurosa. En Colombia, el níquel está referenciado como vertimiento de interés sanitario¹, y la legislación regula la descarga de ésta sustancia en los cuerpos de agua, a través del decreto 1594/84, delimitando la descarga de níquel a 2 mg/L.

Para poder cumplir con la legislación, las industrias acuden a métodos existentes tales como intercambio iónico, precipitación química, adsorción con carbón activado, entre los más usados. Éstos buscan disminuir la carga contaminante presente en los efluentes hasta niveles que estén dentro de los límites permitidos por la legislación ambiental. Sin embargo, algunos de estos procesos presentan inconvenientes por su alto costo o complejidad. Por ello es necesario encontrar nuevas formas de reducir la carga contaminante por metales pesados. En los últimos años, se ha estudiado la posibilidad de usar minerales del tipo aluminosilicatos como materiales efectivos para la remoción de metales pesados como la bentonita, material que tradicionalmente ha sido usado en

¹ **Vertimiento de Interés Sanitario:** Es aquel que contiene al menos una de las sustancias señaladas en el Artículo 20 del Decreto 1594 de 1984. (Art. 20 del Dec. 1594/84)

Colombia para la fabricación de productos cerámicos y para el procesamiento del papel. Sin embargo como material viable para la remoción de iones de metales en solución, los estudios han sido pocos. Recientes investigaciones han permitido observar que la remoción de metales como Ni, Cu y Zn presentes en efluentes industriales utilizando arcillas bentoníticas presentan una buena opción para la separación de contaminantes por el mecanismo de adsorción, dentro de sus ventajas se encuentra la simplicidad del proceso y el bajo costo [2, 17, 22].

Este trabajo se realizó con el fin de establecer condiciones experimentales de peletización de arcilla bentonítica, a su vez evaluar la arcilla peletizada como adsorbente de iones de Ni, y de este modo determinar parámetros cinéticos de la adsorción de iones Ni sobre arcilla bentonítica peletizada. Para cumplir con estos fines se realizaron pruebas en discontinuo y una prueba en columna para determinar el comportamiento de la arcilla peletizada en el proceso de adsorción.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1. NÍQUEL. TOXICIDAD Y LEGISLACIÓN.

El níquel es un elemento natural muy abundante. El níquel puro es un metal duro, blanco-plateado que puede combinarse con otros metales, tales como el hierro, cobre, cromo y cinc para formar aleaciones. Estas aleaciones se usan para fabricar monedas, joyas, y artículos como válvulas e intercambiadores de calor. La mayor parte del níquel se usa para fabricar acero inoxidable. Puede combinarse con otros elementos, como por ejemplo cloro, azufre y oxígeno para formar compuestos de níquel. Los compuestos de níquel se usan en niquelado, para colorear cerámicas, para fabricar baterías y como catalizadores. El Ni se necesita en concentraciones traza en la mayoría de los organismos, es un oligoelemento, forma parte el centro activo de enzimas y de procesos oxido-reductivos, es llamado metal pesado porque presenta una densidad relativamente alta y cierta toxicidad para los seres vivos. Los riesgos para el hombre derivados de la exposición profesional con compuestos de níquel son alergias, rinitis, sinusitis, enfermedades respiratorias, cánceres de las cavidades nasales, de pulmón y de otros órganos. En altas concentraciones bloquea importantes etapas del metabolismo de los organismos. [15]

El níquel está clasificado como sustancia de interés sanitario, su descarga al alcantarillado público está controlada por las autoridades ambientales restringiendo su descarga a máximo 2 mg/L para vertimientos líquidos, según el decreto 1594 de 1984.

1.2. NÍQUEL PROVENIENTE DE LA INDUSTRIA GALVANOPLASTIA.

En Colombia, el sector de las industrias de recubrimientos electrolíticos está agrupado bajo el conjunto de las industrias dedicadas a la fabricación de productos metálicos. Esta industria incluye un gran número de empresas dedicadas a prestar el servicio de recubrimiento. En Colombia hay unos 1800

talleres de procesos de recubrimientos electrolíticos de los cuales un gran porcentaje se encuentra concentrado en la ciudad de Bogotá [4]. Los procesos de galvanoplastia originan grandes cantidades de efluentes líquidos, en los que el poder contaminante se origina en la alta toxicidad de los desechos más que en el volumen de los mismos. Se ha determinado la carga contaminante de las industrias de galvanoplastia, más por aproximación individual que por cuantificación sectorial, debido a la ausencia de información que existe sobre valores de descarga de este tipo de industria. De acuerdo con esto se puede referenciar cantidades de níquel presente en algunos puntos de vertimiento de la empresa Fantaxias Ltda situada en la ciudad de Bucaramanga [3], con los cuales se puede tener una idea de la cantidad que sumarían todas las empresas de galvanoplastia.

Tabla 1. Resultados de la medición de Ni con sus respectivo punto de vertimiento de la empresa Fantaxias Ltda.

Punto de muestra	M1	M2	M4	M5	M7	M8	M9	M11
Corrientes Alcalinas Ni [ppm]	0.45	-	-	155.44	1.52	-	40.08	-
Corrientes Ácidas Ni [ppm]	-	2.20	1.80	-	-	1.26	-	1060.52

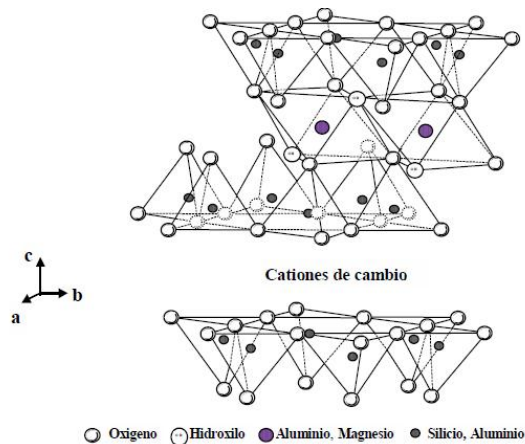
Fuente [3]

1.3. ARCILLAS BENTONÍICAS.

Las bentonitas son minerales secundarios que se forman a partir de la erosión de minerales primarios como rocas o cuarzo. Es un material formado principalmente

por montmorillonita. Ésta posee una estructura de tipo 2:1, es decir, que está formada por dos hojas o capas de silicio tetraédricas unidas por una hoja de aluminio octaédrica. Los tetraedros están unidos unos a otros compartiendo los oxígenos situados en sus vértices y sus bases están en el mismo plano para formar una red hexagonal como se muestra en la Figura 1.

Figura 1. Configuración propia de la arcilla montmorillonítica



FUENTE [2,12]

Las arcillas bentonitas se denominan filoaluminosilicatos porque poseen estructura laminar y están constituidos básicamente de silicio, oxígeno y aluminio. El arreglo de estos tres elementos le dan las características deseables en la remoción de metales tóxicos. Los enlaces Si-O y Al-O son muy estables y fuertes, por tener la montmorillonita conserva cierta capacidad de expansión que permite que los iones o moléculas puedan introducirse entre las láminas, quedando retenidas por fuerzas electrostáticas.

Las aplicaciones industriales de la bentonita se derivan de sus características físico-químicas que se dan gracias a su gran superficie específica, tamaño de partícula micrométrico, a su morfología laminar (filosilicatos) y la presencia de carga eléctrica por sustituciones en la red o por defectos. Por esto, la arcilla tiene

la capacidad de adsorber agua y compuestos polares, así como fijar e intercambiar iones presentes en el medio [2,17].

1.4. ADSORCIÓN DE METALES SOBRE ARCILLAS.

La naturaleza química de las interacciones entre los metales pesados y las arcillas cambia según el pH del medio; a valores bajos de pH el proceso de cambio iónico es el que predomina en la retención de los metales, mientras que a valores altos de pH, la retención metálica está acompañada de la liberación de iones de hidrogeno [9]. Propiedades de las arcillas que afectan la remoción de metales y específicamente cationes son la capacidad de intercambio catiónico (CIC), densidad de carga, área superficial y el pH de la solución. La CIC indica la cantidad de cationes intercambiados sobre la superficie de la arcilla. La CIC es mayor en las arcillas montmorillonitas tipo 2:1. Entre mayor sea el valor de la CIC mejores resultados se obtendrán en la remoción de metales tóxicos [12,17]. La carga negativa de la estructura de estos silicatos laminares está localizada en la superficie, que atrae a los cationes y son mantenidos en ese lugar por fuerzas electrostáticas, por esta razón poseen la capacidad de retención de iones metálicos [9].

El área de superficie por unidad de peso de la arcilla es otra propiedad única que afecta la remoción de cationes. Las arcillas del grupo de las esmectitas poseen grandes áreas de superficie, por lo que se les elige como adsorbentes de metales tóxicos. Por estas propiedades, las arcillas han sido utilizadas en la remoción de metales pesados en soluciones acuosas [9]. Los estudios reportados han sido extensos en diversas partes del mundo. Entre los metales reportados se mencionan el plomo, cadmio, mercurio, cobre, níquel y zinc. Entre las arcillas naturales reportadas están la bentonita, caolinita, así como también se ha reportado el uso de arcillas bentonitas modificadas [2, 3, 5, 7, 13, 16,17, 21, 22].

1.5. CINÉTICA DE ADSORCIÓN.

El estudio de la cinética de adsorción es importante porque permite entender mejor la ruta y el mecanismo de la reacción. Además, para predecir el tiempo en que el adsorbato será removido de la solución acuosa. El proceso de adsorción es controlado por las siguientes etapas [6,10]

- **Transporte externo:** El transporte de masa por difusión de las moléculas del adsorbato desde la fase fluida a la superficie del sólido.
- **Transporte interno:** El transporte del adsorbato en el interior de la partícula por migración de las moléculas de la superficie externa del adsorbente hacia la superficie dentro de los poros y/o por difusión de las moléculas del adsorbato a través de los poros de la partícula.
- **Proceso de adsorción:** Las moléculas en los poros son adsorbidas de la solución a la fase sólida. Esta etapa es relativamente rápida, comparada con los dos primeros pasos; por lo tanto, se asume el equilibrio local entre las dos fases.

En el modelado cinético estos tres pasos se encuentran agrupados. La aplicación del modelo cinético sólo depende de la concentración inicial y final de la solución a diferentes intervalos de tiempo. Actualmente, existen ciertos modelos matemáticos empíricos que se utilizan en la obtención de parámetros cinéticos que pueden ser útiles en cálculos posteriores.

1.5.1. Modelo de pseudo primer orden. Lagergren (1898) propuso esta ecuación de cinética de velocidad para la adsorción en sistemas líquido – sólido, la cual se deriva a partir de la capacidad de adsorción del sólido. Es una de las ecuaciones de velocidad más usadas para la adsorción de un soluto en una solución acuosa. De acuerdo con diversos autores, la velocidad de adsorción es directamente proporcional al potencial de equilibrio, la diferencia entre la

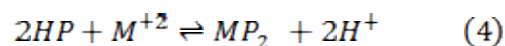
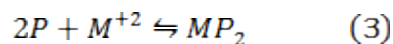
concentración inicial y en equilibrio del adsorbato ($q_e - q$). Por lo tanto, la ecuación cinética de pseudo primer orden puede ser expresada por la ecuación (1).

$$\frac{d_q(t)}{dt} = k_1 * (q_{eq} - q(t)) \quad (1)$$

Donde, q_{eq} es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mg/g), $q(t)$ es la cantidad adsorbida en un tiempo determinado (mg/g), k_1 es la constante de velocidad de la reacción de adsorción de pseudo primer orden (g/mg*min). La ley de velocidad integrada, después de aplicar las condiciones iniciales $q(t)=0$ a $t=0$, es:

$$\log(q_{eq} - q(t)) = -\log q_{eq} k_1 * \frac{t}{2.303} \quad (2)$$

1.5.2. Modelo de pseudo segundo orden: Noll y Hou, utilizaron un modelo basado en una ecuación de pseudo-segundo orden para describir la cinética de remoción de metales pesados en un adsorbente en particular [10]. Para derivar la ecuación de este modelo se tomaron en cuenta las siguientes reacciones:



Donde, M es un ion metálico, P y HP son sitios polares en el adsorbente; de donde se obtiene el modelo matemático (representado por la ecuación (5)) y se asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente; es decir, este modelo se basa en la capacidad de adsorción en el equilibrio.

$$\frac{d_q}{dt} = k_2 * (q_e - q(t))^2 \quad (5)$$

Donde, q_e es la capacidad máxima de adsorción para una cinética de segundo orden (mg/g), $q(t)$ es la cantidad de soluto adsorbido a un tiempo (mg/g), k_2 es la constante de velocidad de la reacción de adsorción de pseudo segundo orden (g/mg*min). La ley de velocidad integrada, después de aplicar las condiciones iniciales $q(t)=0$ a $t=0$, es:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 * q_s^2} + \frac{t}{q_s} \quad (6)$$

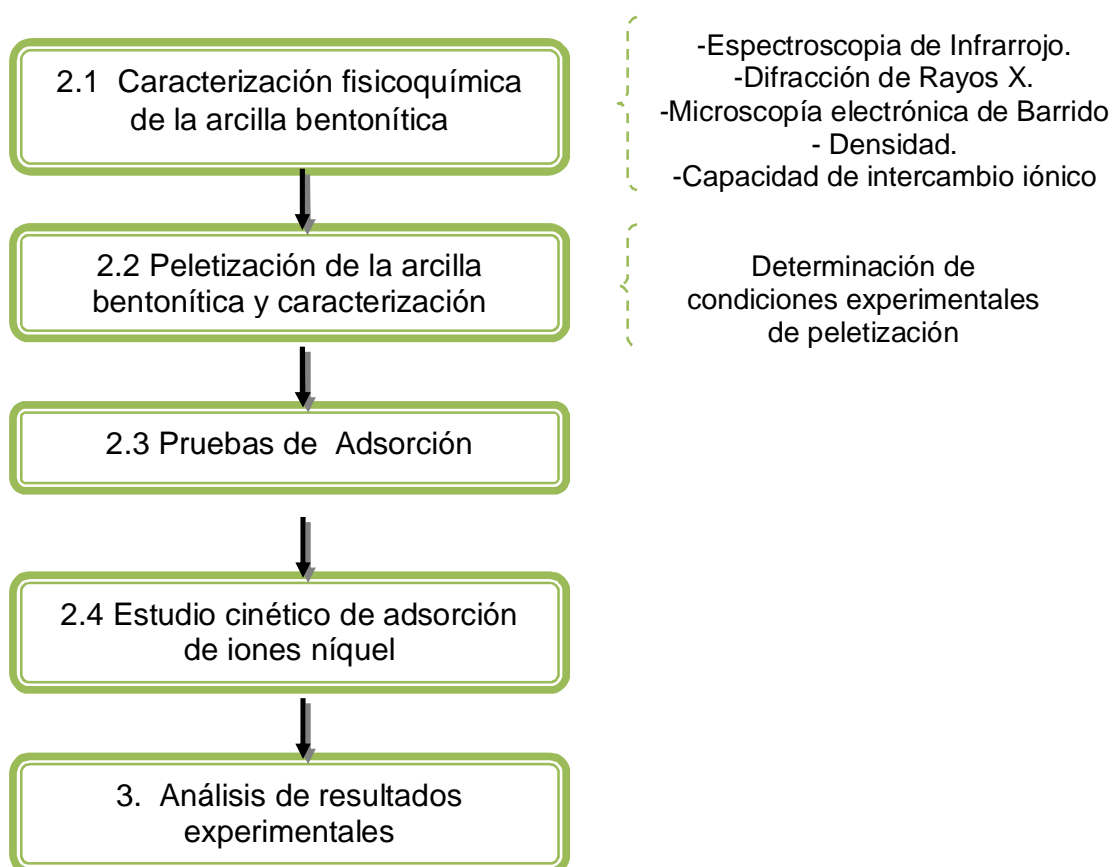
La velocidad de adsorción inicial h (mg/g*min) a $t=0$ se define como:

$$h = k_2 * q_s^2 \quad (7)$$

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El objetivo de la metodología propuesta es evaluar la aplicabilidad de arcillas bentoníticas colombianas peletizadas como materiales adsorbentes de iones níquel. Un diagrama general de la metodología experimental se presenta en la Figura 2.

Figura 2. Diagrama de bloques de la metodología experimental empleada.



2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA BENTONÍTICA

La arcilla empleada fue bentonita sódica de nombre comercial ARSIL proporcionada por la empresa Bentocol Ltda. cuya planta de procesamiento está ubicada en el Valle del Cauca (Colombia).

2.1.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO. Se determinó el espectro de infrarrojo (IR) de la arcilla natural mediante un espectrofotómetro SHIMADZU FT-IR 8400s. Se preparó una muestra conteniendo aproximadamente una relación 1% de arcilla bentonita y 99% de KBr, se llevó al pastillero y se sometió a presión hasta obtener una pastilla en condiciones adecuadas para posteriormente tomar el espectro (IR). El espectro de infrarrojo se tomó en el rango entre 400 – 4000 cm^{-1} en modo transmitancia.

2.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X. La determinación de las especies mineralógicas presentes en la arcilla natural peletizada se llevó a cabo mediante difracción de rayos X. Además, se estableció la composición química para la bentonita peletizada aplicando la Norma ASTM C 323-56 (1990). La muestra de bentonita fue montada en un portamuestras de aluminio por medio de la técnica de llenado lateral y posteriormente analizadas en un difractómetro de polvo cuya referencia es RIGAKU modelo D/MAX IIIB.

2.1.3. DENSIDAD. La densidad de la arcilla se determinó siguiendo los lineamientos de la norma ASTM 854, Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer. Teniendo en cuenta que el volumen del picnómetro es constante:

$$V_{\text{agua}} = V_{\text{muestra}} \quad (8)$$

A partir de la definición de densidad:

$$\rho_{\text{sólido}} = \frac{M_{\text{sólido}}}{M_{\text{líquido}}} \rho_{\text{líquido}} \quad (9)$$

Donde, $M_{\text{sólido}}$ es la masa de muestra contenida en el picnómetro, $M_{\text{líquido}}$ es la masa de líquido de densidad conocida, contenida en el picnómetro, $\rho_{\text{líquido}}$ es la densidad del líquido contenido en el picnómetro, $\rho_{\text{sólido}}$ es la densidad de la muestra sólida contenida en el picnómetro.

2.1.4. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC). Este análisis se realizó para determinar la capacidad de la arcilla de intercambiar sus cationes interlaminares con los iones de Ni^{+2} . Se empleó el método gravimétrico. Se dispersaron 5 gramos de cada una de las muestras en acetato de amonio 1N, se dejaron en reposo durante 12 horas con el fin suministrar cationes en solución que desplacen los iones intercambiables que posee la arcilla hasta alcanzar el equilibrio entre estos. Se filtraron las muestras y el precipitado obtenido fue lavado con etanol del 95% para eliminar el exceso de sal de amonio. Finalmente, se tituló con NaOH.

La capacidad de intercambio catiónico se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$CIC (mg/100g_{arcilla}) = \frac{(V * N)_{soda} * 100}{w} \quad (10)$$

Donde, V es el volumen (mL) y N es la normalidad de la soda, w el peso de la muestra (g).

2.2. PELETIZACIÓN.

La etapa de Peletización se realizó en dos etapas. Inicialmente se establecieron las condiciones experimentales adecuadas para obtener pellets de alta consistencia, seguida de la evaluación de la capacidad de adsorción de los diferentes pellets.

2.2.1. DETERMINACIÓN DE CONDICIONES EXPERIMENTALES. Para la peletización de la arcilla bentonítica natural con una granulometría de -200 mallas, inicialmente se buscó la relación arcilla/solución hasta lograr una pasta flexible. Para obtener las mejores condiciones de los pellets se realizaron varios ensayos teniendo en cuenta la concentración de la solución usada para aglutinar la arcilla y la cantidad de solución adicionada en mL por cada 20 g de bentonita, como se muestra en la Tabla 2. Se usó soluciones de HNO_3 para aglutinar porque éste tipo

de ácido le da a la arcilla propiedades viscoelásticas, además, al someter los pellets a calcinación el HNO_3 genera NO_x , sin fijar nitrógeno sobre los sitios activos de la arcilla.

Tabla 2. Ensayos para la aglutinación y peletización de bentonita.

Pellets tipo	Pasta De Arcilla Bentonita	Solución De Ácido Nítrico % V/V	mL solución /20g arcilla Bentonita
Aa	A	1%	13
Bb	B	2%	12
Cc	C	3%	10
Dd	D	5%	10
Ee	E	7%	10
Ff	F	10%	10

Una vez formadas las pastas de arcilla, se formaron los pellets usando una duya tipo jeringa o inyector. El método consistió en que al presionar el émbolo del inyector, la masa contenida en su interior sale por la boquilla tomando la forma que dicha boquilla tenga en el centro, en este caso un círculo, por tanto se obtenían tirillas de forma cilíndrica de arcilla de un diámetro aproximado de 1 mm. Una vez extrudados los pellets, fueron sometidos a una deshidratación a 100°C durante 4 horas y enseguida a una calcinación durante 6 horas a temperaturas de 300°C , 400°C , 500°C , 600°C y 700°C con el fin de aumentar el área superficial de la arcilla y a su vez la capacidad de adsorción de la bentonita.

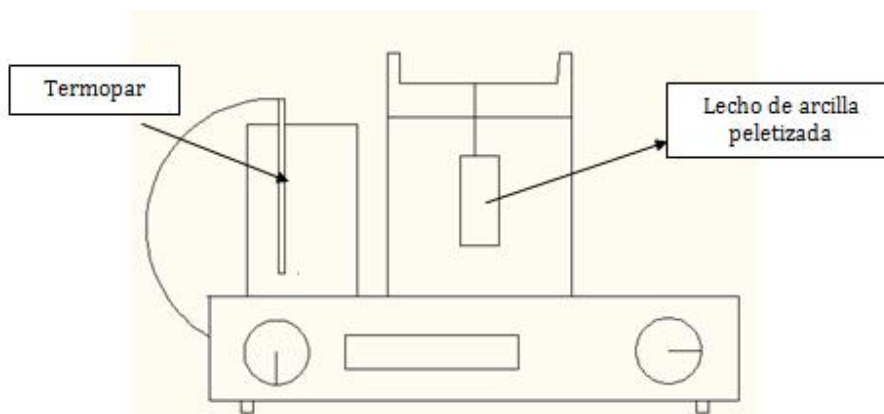
2.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO. La caracterización por microscopía electrónica de barrido se realizó con un equipo Leo Electron Microscopy modelo 430.

2.2.3. DENSIDAD DE LA ARCILLA PELETIZADA. Se siguió el mismo procedimiento usado en el numeral 2.1.3.

2.2.4. MONTAJE PROPUESTO PARA LOS ENSAYOS DE PÉRDIDA DE PESO Y PRUEBAS DE ADSORCIÓN.

La arcilla en pellets se introdujo en una bolsa hecha de malla de nylon tulle. Ésta se instaló en un vaso de precipitado de 100 ml, al que se le adicionó 50 ml de solución sintética ó agua destilada según el caso. Las suspensiones fueron sometidas a agitación a 250 rpm en un agitador magnético digital con plancha de calentamiento, como se observa en la Figura 3. La temperatura se reguló según lo deseado para cada prueba.

Figura 3. Montaje para los ensayos de adsorción y pérdida de peso.



2.2.4.1. Pruebas preliminares de adsorción y de pérdida de peso de los pellets. Para saber qué tipo de pellets se comportaría mejor en el proceso de inmersión en la solución, éstos se sometieron a pruebas de pérdida de peso, introduciendo 2 g de cada tipo de pellets, siguiendo el montaje propuesto. Se usó 50 ml de agua destilada, a temperatura ambiente durante 150 minutos, luego se deshidrató a 100°C durante 15 horas y se pesó nuevamente en una balanza.

Para saber qué tipo de pellets se comportaría mejor en el proceso de adsorción de iones de níquel, se realizó una prueba preliminar con cada tipo de pellet, siguiendo el montaje propuesto, usando una solución de Ni concentrada a 50 ppm. Se

empleó una relación de 5g de arcilla/ 50mL de solución; durante 150 minutos se mantuvo en agitación constante a 250 rpm, a temperatura ambiente.

2.3. PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN DISCONTINUO.

Las pruebas de adsorción de iones de níquel fueron llevadas a cabo usando bentonita natural peletizada (pellets tipo Cc, ya que éste reúne las condiciones óptimas para someterlos a las pruebas de adsorción de iones de Ni, según los resultados obtenidos más adelante). La solución sintética de Ni^{2+} de concentraciones 200 ppm y 50 ppm fue preparada con agua destilada a partir de la sal metálica pura hidratada, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Teniendo en cuenta el análisis del diagrama de Pourbaix para el níquel, del que se resalta un rango de pH de 4-6, donde el metal a adsorber se encuentra estable en su forma catiónico Ni^{2+} [2,17]. El pH de la solución fue ajustado a 5 con volúmenes pequeños de HCl 0.1 N.

Para cada prueba de adsorción fue tomado un peso de 5 g de arcilla peletizada, siguiendo el montaje propuesto en la sección 2.2.4 a temperaturas y tiempos diferentes. Posteriormente la malla fue retirada con los pellets, y la solución fue analizada por absorción atómica para determinar la concentración de níquel restante y, por diferencia, la concentración adsorbida por la muestra de arcilla.

2.4. ESTUDIO CIÉTICO DE ADSORCIÓN DE IONES DE Ni.

A fin de investigar la cinética del mecanismo de adsorción de iones de níquel en la arcilla bentonítica peletizada, usando los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden, nombrados en la sección 1.5, ecuaciones (2) y (6) respectivamente; la constante de velocidad k_1 se cálculo a partir de la gráfica $\log(q_e - q)$ Vs t . Además la gráfica t/q Vs t , mostró una relación lineal que permitió el cálculo de q_e , k_2 y h .

2.5. PRUEBA DE ADSORCIÓN EN COLUMNA. El ensayo en continuo se realizó en una columna de vidrio de diámetro interno 2 cm y de altura 40 cm, se empacó con 30 gramos de arcilla peletizada para lograr una profundidad de lecho de 16 cm, se hizo pasar por gravedad 2L de solución sintética de Ni^{2+} concentrada a 200 ppm, a un flujo de 8 mL/min, se recolectaron muestras en intervalos regulares cada 20 min, la cantidad de metal remanente fue cuantificada por absorción atómica. Se determinó el tiempo de saturación por medio de la ecuación (10) (Treybal, 1988), donde N_o es la capacidad del lecho, G el flujo volumétrico de la solución (L/min), C_o y C son las concentraciones del metal en el afluente y efluente al tiempo t en (mg/L) respectivamente y t es el tiempo requerido para el agotamiento completo de la columna.

$$N_o = G \int_0^t (C_o - C) dt \quad (11)$$

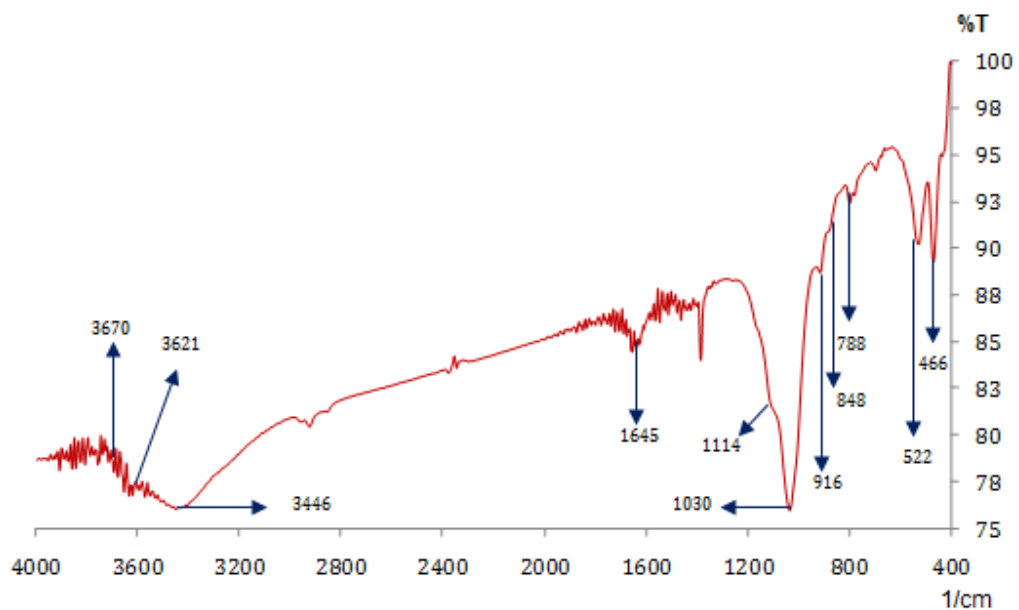
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA BENTONÍTICA.

La caracterización fisicoquímica de la arcilla bentonítica utilizada en este proyecto se especifica a continuación.

3.1.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR). El espectro de Infrarrojo de la arcilla bentonítica, medido en modo transmitancia, se presenta en la figura 4.

Figura 4. Espectro de Infrarrojo de la arcilla bentonítica



De acuerdo a Farmer [7,8] las bandas de 3621 cm^{-1} y 916 cm^{-1} son bandas típicas de esmectitas dioctahedricas. Las bandas a 3670 cm^{-1} y 848 cm^{-1} corresponde a enlaces Al-OH-Mg y la banda débil a 788 cm^{-1} está relacionada con enlaces (Fe^{+3} -OH-Mg) indicando que la arcilla es rica en Mg y empobrecida en Fe^{+3} . Las bandas a 3446 cm^{-1} y 1645 cm^{-1} corresponden a frecuencias OH de moléculas de agua.

Las bandas a 1030 cm^{-1} , 1114 cm^{-1} , 522 cm^{-1} y 466 cm^{-1} corresponden a enlaces Si-O. La banda alrededor a 2350 cm^{-1} está relacionada con CO_2 adsorbido del ambiente.

3.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X. Los grupos de la composición química de la arcilla bentonítica, determinada por Difracción de Rayos X, y el porcentaje en peso de éstos determinados a partir de la Norma ASTM C 323-56 (1990). se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis químico de la bentonita empleada (% en peso)

Grupo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	Ti ₂ O	K ₂ O	LOI
%	47.80	19.47	10.16	2.36	3.33	0.98	1.01	2.47	12,35

3.1.3. DENSIDAD. Para la arcilla natural con granulometría de -200 mallas el valor de la densidad calculado fue 2.41 g/cm^3 , típica de este tipo de minerales.

3.1.4. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO. Los valores de la capacidad de intercambio catiónico para las arcillas natural y peletizada se observan en la Tabla 4. Estos valores evidencian una pequeña disminución en la capacidad para captar iones que posee la arcilla debido al proceso de peletización. Los valores para la arcilla natural son similares a los resultados obtenidos por estudios anteriores [2,17].

Tabla 4. Capacidad de intercambio catiónico de las arcilla bentonita natural y peletizada.

Muestra	CIC(meq /100 g arcilla)
Arcilla natural	47
Arcilla peletizada	42

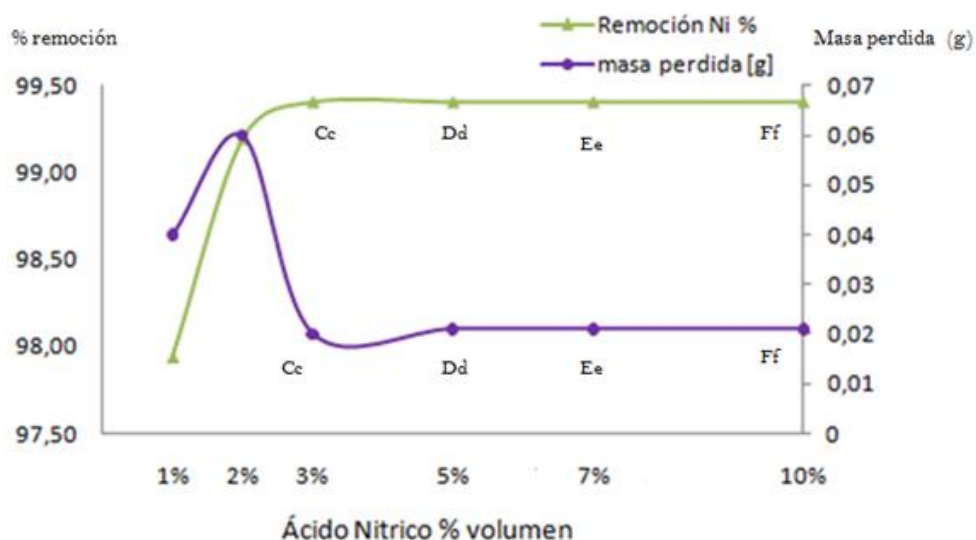
3.2. PELETIZACIÓN

Realizados los ensayos definidos en la Tabla 2, se optó por usar para la aglutinación de la arcilla la pasta C, ya que a estas condiciones se conseguía una pasta óptima para formar los pellets.

Los pellets formados con pastas A, B, C, D, E y F fueron sometidos a calcinación durante 6 horas a temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C, 600°C y 700°C. Se encontró que a 600°C y temperaturas mayores los pellets mantienen su resistencia mecánica al sumergirlos en solución, mientras que los calcinados a temperaturas menores a los 600°C se desintegran completamente.

3.2.1. DETERMINACIÓN DE CONDICIONES EXPERIMENTALES. En las pruebas de pérdida de peso se halló que los pellets tipo Dd, Ee y Ff pierden igual masa entre ellos y a su vez menor masa que los demás, pero comparando la masa perdida de éstos con la del pellet tipo Cc es muy baja (del orden de 0.001g) como se observa en la Figura 5. A su vez, la prueba inicial de adsorción de iones de níquel realizada con los seis tipos de pellets, mostró que los de tipos Cc, Dd, Ee y Ff adsorben igual cantidad de iones del metal, como se observa en la Figura 5. La remoción de iones de Ni para estos tipos de pellets es invariable.

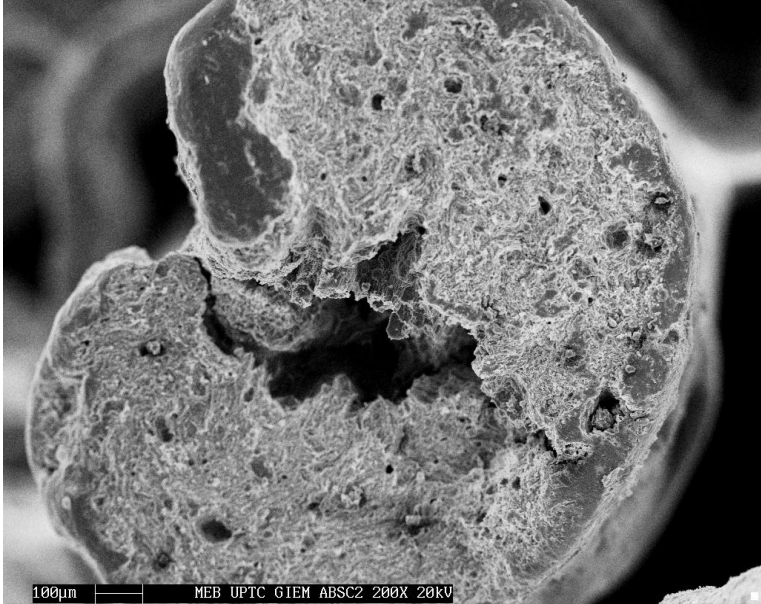
Figura 5. Ensayos de pérdida de peso y pruebas preliminares de adsorción.



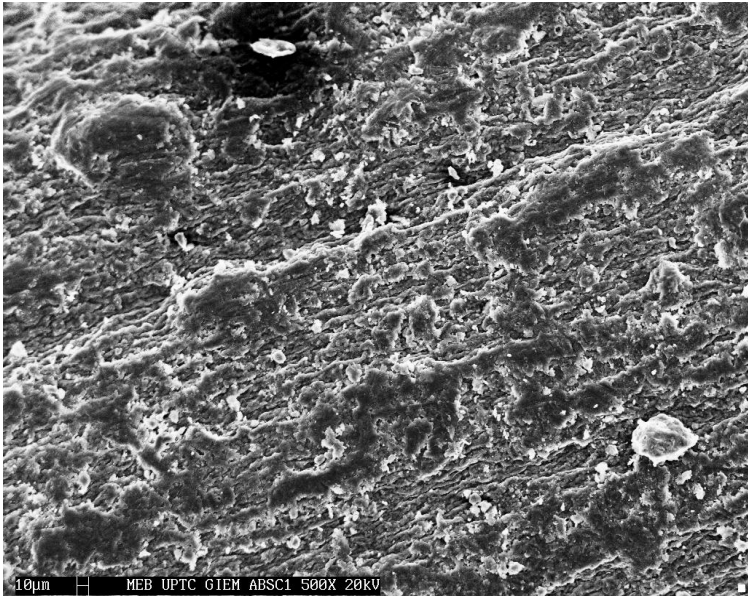
Teniendo en cuenta el resultado de los ensayos realizados para la aglutinación de la arcilla, la pérdida de peso y la adsorción de iones de níquel, se optó por realizar pellets de arcilla bentonítica de tipo Cc, ya que este tipo de pellets reúne las condiciones óptimas para someterlos a las pruebas de adsorción de iones de níquel.

3.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO. En la Figura 6 se muestran las imágenes de la arcilla peletizada obtenida mediante SEM. En la micrografía figura 6 a) se puede observar que la arcilla presenta una superficie rugosa. En la figura 6 b) un defecto longitudinal en los pellets es observado debido a la extrusora utilizada.

Figura 6. Imágenes de la arcilla peletizada obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.



a)



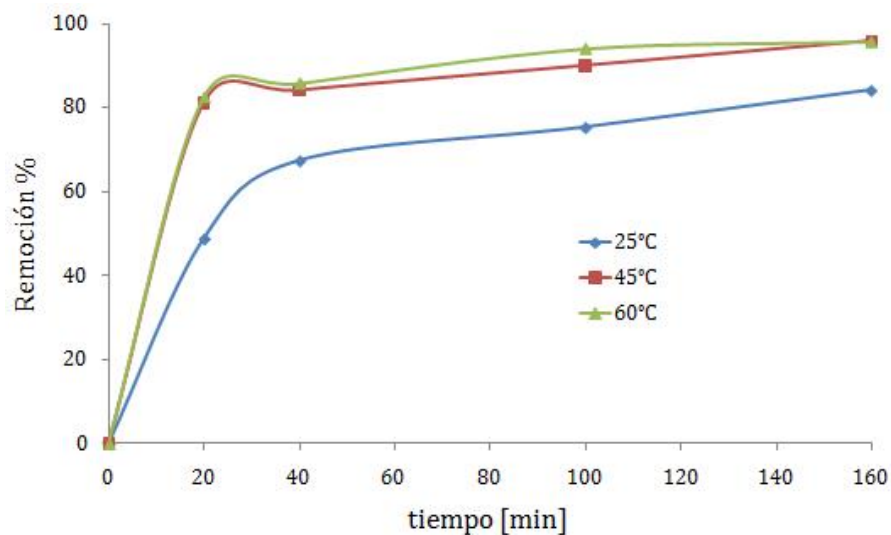
b)

3.2.3. DENSIDAD ARCILLA PELETIZADA. Para la arcilla peletizada, el valor de la densidad determinado fue 2.15 g/cm^3 , La densidad de la arcilla peletizada se reduce en comparación con la densidad de la arcilla natural debido a la porosidad del material extrudado.

3.3. PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN DISCONTINUO

El porcentaje de reducción de iones níquel en la solución acuosa se presenta en la Figura 7. Se observa que la cantidad adsorbida de Ni^{+2} se incrementa con el tiempo de contacto hasta alcanzar el equilibrio entre adsorbato y adsorbente, este se presentó a los 240 minutos. Se determinó que la cantidad adsorbida en el equilibrio fue de 19.77 mg/g . Además, la adsorción de iones níquel sobre la arcilla peletizada se favorece con el incremento de la temperatura, al igual que los estudios reportados por Ali Rızay [11] y Liu Zhi-rong [22], quienes investigaron la remoción de iones plomo y iones de Ni respectivamente sobre bentonitas.

Figura 7. Adsorción de iones níquel sobre arcilla bentonítica peletizada. Influencia de la temperatura.



3.4. ESTUDIO CINÉTICO DE ADSORCIÓN DE IONES DE Ni.

Las velocidades de adsorción fueron evaluadas mediante cinéticas de pseudo primer y segundo orden descritas en la sección 1.5. En las figuras 8 y 9 se presenta la linealización de los modelos matemáticos de pseudo primer y pseudo segundo orden respectivamente para la adsorción de níquel. La figura 8 aunque muestra una tendencia lineal el comportamiento de la cinética de adsorción sobre la arcilla no corresponde a éste modelo ya que se observan coeficientes de regresión bajos; al contrario en la figura 9 se logra apreciar una tendencia ascendente en la relación t/q para la cinética de Ni presentando coeficientes de regresión mayores a 0.99.

Figura 8. Linealización de la ley de velocidad. Modelo pseudo primer orden.

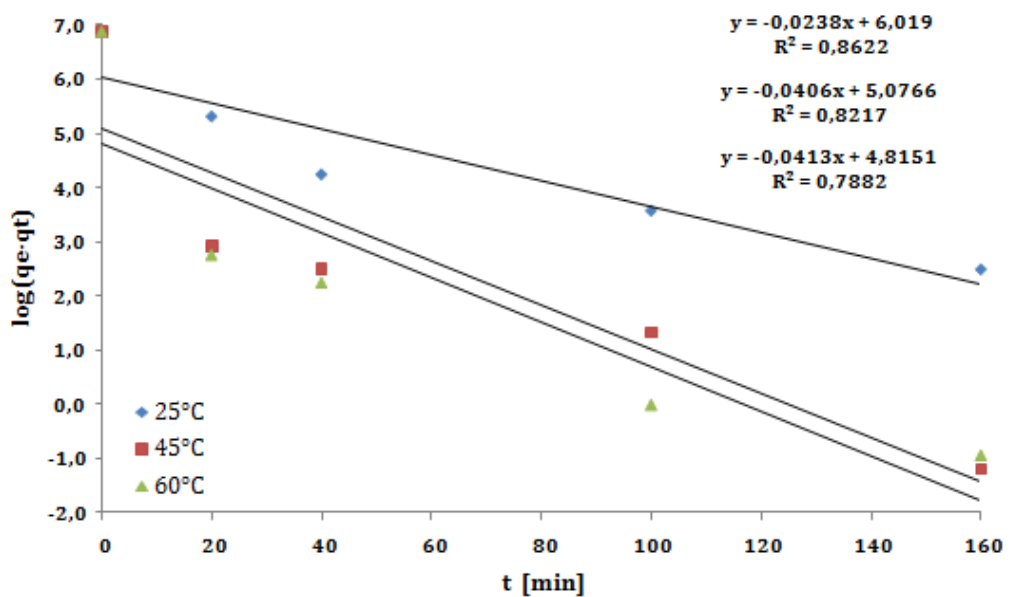
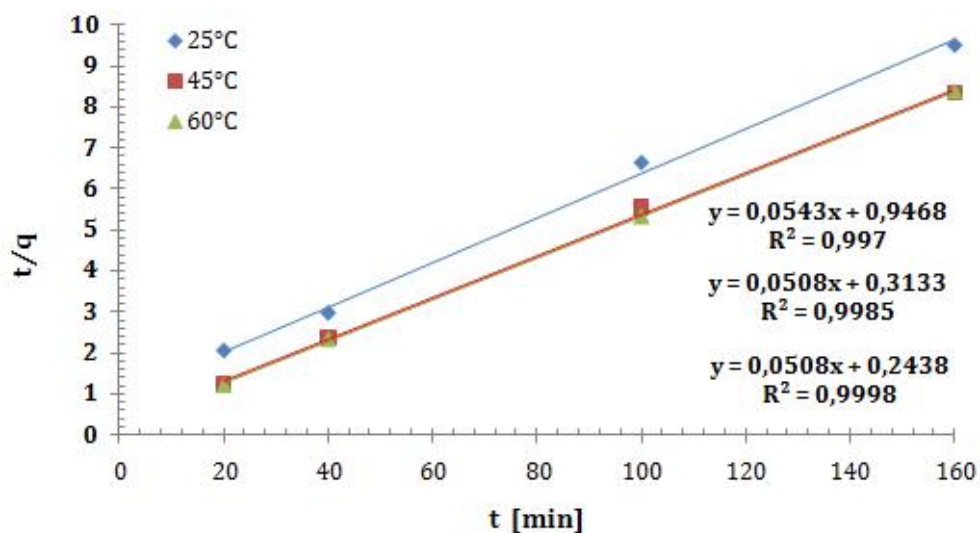


Figura 9. Linealización de la ley de velocidad. Modelo pseudo segundo orden.



En la Tabla 5, se resumen la varianza de los dos modelos propuestos para las temperaturas evaluadas.

Tabla 5. Parámetros estadísticos de los modelos de pseudo primer y segundo orden.

Orden	Modelo cinético	Parámetro	25°C	45°C	60°C
1 ^{er}	$\log(q_{eq} - q(t)) = -\log q_{eq} k_1 * \frac{t}{2.303}$	R ²	0.8623	0.8217	0.7822
2 ^{do}	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 * q_s^2} + \frac{t}{q_s}$	R ²	0.9970	0.9985	0.9998

De acuerdo a los datos obtenidos en la Tabla 5, analizando los coeficientes de regresión, se observa que las curvas presentan un buen ajuste al modelo de pseudo segundo orden, ya que los coeficientes de regresión son más altos para

este modelo y sumados a la forma predominante de las líneas obtenidas, se puede afirmar que la adsorción de iones de Ni sobre arcilla bentonítica peletizada sigue una ecuación de velocidad de pseudo segundo orden.

Tabla 6. Constantes cinéticas obtenidas mediante el ajuste al modelo pseudo segundo orden.

Parámetro	Unidades	25°C	45°C	60°C
$1/q_e$	g/mg	0.0543	0.0508	0.0508
q_e	mg/g	18.42	19.69	19.69
$1/k_2 * q_e^2$	min*g/mg	0.9468	0.3133	0.2438
K_2	g/mg*min	2.792E-3	8.085E-4	6.292E-4
h	mg/g*min	1.057	3.192	4.102

En la tabla 6 se aprecia que parámetros como q_e y h del proceso estudiado aumentan con el incremento de la temperatura, esto se debe posiblemente, a que al inicio del proceso los sitios activos presentes en la superficie están totalmente disponibles para la adsorción del metal y al incrementar la temperatura los iones de Ni compiten con mayor velocidad para fijarse en estos sitios.

En la Tabla 7 de acuerdo con estudios reportados para la adsorción de níquel sobre bentonitas en polvo; se puede observar que la cinética de adsorción se ajustó a modelos de pseudo-segundo orden, a su vez, que las constantes cinéticas son similares, por lo tanto se puede afirmar que la velocidad y la capacidad de adsorción se mantienen para este metal, usando como adsorbente arcilla en pellets o en polvo.

Tabla 7. Comparación de las constantes cinéticas del modelo de pseudo segundo orden con otros estudios reportados.

Modelo cinético	Parámetro	[Este trabajo]	Fuente [22]	Fuente [14]
$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	R ²	0.9970	0.9967	0.9985
	q _e [mg/g]	18.42	13.66	11.83
	K ₂ [g/mg*min]	0.002792	0.0019	0.0148

En este trabajo, se utilizó la variación de la constante de velocidad k₂ para el cálculo de la energía de activación del proceso de adsorción. La E_a se evaluó de forma usual a partir de la linealización de la ecuación de Arrhenius (13).

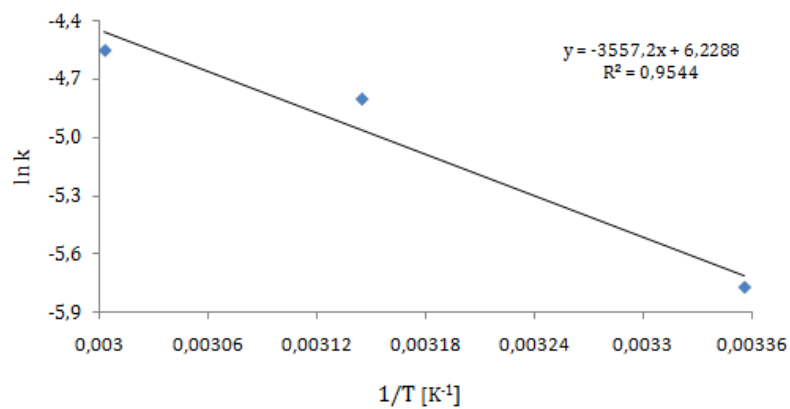
$$k = A_o * e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (12)$$

Linealizando

$$\ln k = \ln A_o - \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

Graficando ln k Vs 1/T se obtiene la energía de activación y el factor de frecuencia. La linealización de la ecuación de Arrhenius se presenta en la Figura 10.

Figura 10. Linealización de la ecuación de Arrhenius



A partir de la pendiente y el intercepto de la grafica anterior se obtiene:

$$\frac{E_a}{R} = 3557.2 \quad (14)$$

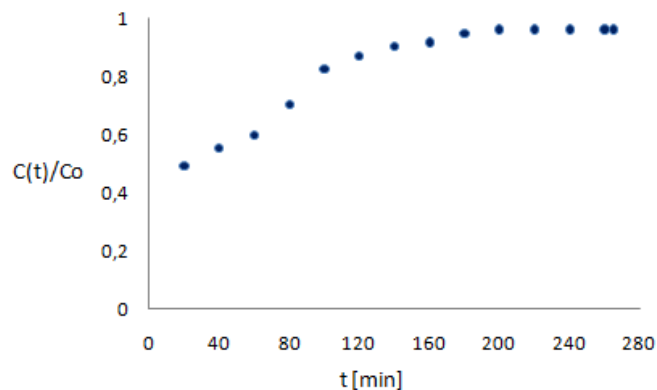
$$\ln A_o = 6.2288 \quad (15)$$

La energía de activación y el factor de frecuencia para la reacción de adsorción de iones níquel sobre arcilla bentonítica fue . Un valor dentro del rango (20-40 KJ/mol) para la energía de activación indica quimisorción [23]. El modelo cinético para la reacción de adsorción de iones de níquel puede escribirse como:

$$\frac{d_q}{d_t} = 507.15 * e^{-\frac{29.58}{RT}} (19.77 - q(t))^2 \quad (16)$$

3.5. PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN COLUMNA. En la Figura 11 Se puede observar que la adsorción de iones de Ni sobre arcilla peletizada presentó un comportamiento típico de una curva de ruptura (en forma de S). De la curva obtenida experimentalmente se determinó que el tiempo en el cual la columna se encontró completamente saturada fue a los 200 min, y por medio de la ecuacion (11) se cálculo el valor de la capacidad máxima de adsorción del lecho obtenida para los iones de Ni al tiempo de saturación de 12.13 mg/g.

Figura 11. Curva de ruptura para la adsorción de iones de Ni



De acuerdo con diferentes estudios se observa en la tabla 8, que la arcilla en pellets usada como lecho de adsorción de iones de Ni en la columna presenta una capacidad similar comparada con otros materiales estudiados con el mismo objetivo, por lo cual puede presentarse como una alternativa para la remoción de este metal.

Tabla 8. Comparación de la capacidad de remoción de iones Ni^{+2} de arcilla peletizada y otros tipos de adsorbentes en el sistema de columna de lecho fijo.

Tipo de Adsorbente	Capacidad del lecho(N_0) [mg/g]	Fuente
Residuos de una fábrica de té	11.1	[19]
Musgo	5.41	
Biomasa anaeróbica	15	
Residuos de tallo de Uva	14	
Arcilla bentonita calcinada	7.9	[20]
Arcilla bentonita peletizada	12.13	Este trabajo

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se determinaron las condiciones experimentales para la peletización de la arcilla bentonítica, encontrándose pellets de buena consistencia y resistencia mecánica, además una disminución significativa en la cantidad de iones de Ni adsorbida en las pruebas preliminares.

La arcilla en forma de pellets, presentó un comportamiento favorable respecto a la adsorción, además el proceso de remoción del metal mejora considerablemente con el incremento de la temperatura del sistema, esto puede atribuirse a un aumento en el número de sitios activos de la superficie disponible para adsorción en el adsorbente. Lo anterior es señal de que el material presenta condiciones para su posible aplicación en la remoción de iones de níquel.

Por medio de un estudio cinético de la adsorción, se determinó que el proceso de adsorción de iones de Ni^{+2} alcanza el equilibrio a los 240 minutos de contacto entre la arcilla y la solución, ajustándose a un modelo de pseudo-segundo orden con constantes cinéticas de 0.002792, 0.0008085 y 0.0006292 [g/mg*min] para las temperaturas evaluadas 298K, 318K y 333K respectivamente. Éstas permitieron concluir que la arcilla peletizada, bajo las condiciones estudiadas, posee características que se podrían aprovechar en la adsorción de metales pesados como el Ni.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] ADEBOWALE, Kayode, UNUABONAH, Iyayi y OLU-OWOLABI, Bamidele, The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay, Department of Chemistry, University of Ibadan, Nigeria.
- [2] AGUILAR ACERO, Andreina. Evaluación de la adsorción competitiva de iones de Cu, Ni y Zn sobre arcilla bentonítica modificada con dodecil sulfato de sodio. Universidad Industrial de Santander. Tesis (pregrado), 2010.
- [3] AMADO DUARTE, Diana Carolina y GUTIERREZ GONZALES, Zahira Tathianna. Evaluación técnica para la recuperación y reutilización de las aguas residuales industriales de la empresa Fantaxias Ltda por resinas de intercambio iónico. Universidad Industrial de Santander. Tesis (pregrado), 2006.
- [4] BARRAGÁN, Carlos. Promoción de la pequeña empresa ecoeficiente latinoamericana : PROPEL : Situación ambiental del sector de recubrimiento de metales, Galvanoplastia en Chile, Colombia y Ecuador.
- [5] CAMPOS PALOMINO, Saúl Fernando y CUADROS GOMEZ, José Aldemar. Evaluación de la capacidad de adsorción y desorción de un filtro de arcilla bentonítica modificada en la remoción de iones Cu^{++} y Zn^{++} de efluentes industriales. Universidad Industrial de Santander. Tesis (pregrado), 2008.
- [6] CHE GALICIA, Gamaliel. Remoción de un Colorante de los Efluentes de la Industria Textil Mediante Adsorción en una Zeolita Natural. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. Tesis (maestría), 2011.
- [7] F. Ayaria^{a,b}, E. Srasrab^b, M. Trabelsi-Ayadia^a. Retention of lead from an aqueous solution by use of bentonite as adsorbent for reducing leaching from

industrial effluents, ^aU.R. de Physico-Chimie Minerale, Faculté des Sciences de Bizerte, Zarzouna, Bizerte, Tunisia. ^bUnité de Recherche sur les Matériaux, National de la Recherche Scientifique et Technique, Hammam-Lif, Tunisia.

[8] GIL ALABARSE, Frederico^a, VIEIRA CONCEIÇÃO, Rommulo^{a,b}, BALZARETTI, Naira Maria ^{a,c}, SCHENATO, Flávia^d y XAVIER, Ana Maria^e. Applied Clay Science: In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure, ^aPrograma de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ^bInstituto de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ^cInstituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ^dPrograma de Pós-Graduação em Engenharia: Energia, Ambiente e Materiais, Universidade Luterana do Brasil, ^eEscritório de Porto Alegre da, Comissão Nacional de Energia Nuclear.

[9] GUZMÁN ALCALA, Marta Cruz. La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales. Ed. Universidad de Sevilla. 2007.

[10] Kenneth E. Noll, Vassilios Gounaris y Wain sun Hou. Adsorption Technology: for Air and Water Pollution Control. Lewis Publishers, 1992.

[11] KUL, Ali Riza^a y KOYUNCU, Hülya^b. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. ^aUnicamp/Feq/Dtf, ^bUem/Ctc/Deq, campinas brazil.

[12] MELÉNDEZ PIZARRO, Carmen Oralia y CAMACHO DÁVILA, Alejandro. Uso de arcillas en la remoción de metales tóxicos en agua. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua. [On line]
http://www.uach.mx/extension_y_difusion/synthesis/2009/01/21/uso_de_arcillas.pdf

[13] MING-QIN, Jiang, XIAO-YING, Jin, XIAO-QIAO, Lu y ZU-LIANG, Chen. Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay, School of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, China.

[14] MORALES FUTALANA, Cybelle^a, CHUAN KAN, Chi^b, LOURDES DALIDA, Maria^c, JUNG HSIEN, Kuo^b, PASCUA, Chelo^d y WEI WAN, Meng^b. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. ^aDepartment of Environmental Engineering, University of Philippines-Diliman, ^bDepartment of Environmental Engineering and Science, Chia Nan University of Pharmacy and Science, ^cDepartment of Chemical Engineering, University of Philippines-Diliman, ^dNational Institute of Geological Sciences, University of Philippines-Diliman.

[15] MORRAL F.R, JIMENO E, y MOLERA P. Metalurgia general. Tomo II. Ed. Reverté S.A. 2004.

[16] PHOTHITONTIMONGKOL, Theeradi^a, SIEBERS, Nina^b, SUKPIROM, Nipaka^a y UNOB, Fuangfa^a, Preparation and characterization of novel organo-clay minerals for Hg(II) ions adsorption from aqueous solution, ^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand. ^bDepartment of Chemistry, University of Duisburg-Essen, Germany.

[17] REYES ECHEVERRÍA, José Andrés. Adsorción de Ni⁺² presente en efluentes de la industria de electro recubrimientos mediante arcillas naturales modificadas. Universidad Industrial de Santander. Tesis (posgrado), 2007.

[18] SEOÁNEZ CALVO, Mariano. Manual de contaminación marina y restauración del litoral, colección Ingeniería del medio ambiente. Ediciones Mundi-Prensa. 2000.

[19] VALDERRAMA, César, ARÉVALO, Jaime A., CASAS, Ignasi, MARTÍNEZ, María, MIRALLES, Nuria y FLORIDO, Antonio. Modelling of the Ni(II) removal from aqueous solutions onto grape stalk wastes in fixed-bed column, Departament d'Enginyeria Química, ETSEIB, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Spain.

[20] VIEIRA, M.G.A.^a, ALMEIDA NETOA, A.F.^a, GIMENES, M.L.^b y DA SILVA, M.G.C.^a Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed. ^aUnicamp/Feq/Dtf, Campinas,Brazil y ^bUem/Ctc/Deq, Campinas,Brazil.

[21] WANGA, Qihui^b, CHANGA, Xijun^b, LI, Dandan^{a,b}, HUA, Zheng^b, LI, Ruijun^{a,b}, y HEA, Qun^b, Adsorption of chromium(III), mercury(II) and lead(II) ions onto 4-aminoantipyrine immobilized bentonite, ^aDepartment of Chemistry, Lanzhou University, China. ^bKey Laboratory of Nonferrous Metal Chemistry and Resources Utilization of Gansu Province, China

[22] ZHI-RONG, Liu y SHAO-QI, Zhou. Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite, College of Environmental Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou, China.

[23] Z.S. Tahir y NASEEM Rauf. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, Environmental Analytical Laboratory, Pakistan Council of Scientific & Industrial Research, Islamabad, Pakistan.