

**Desarrollo de un Adsorbente con Base en un Material Autóctono
para el Tratamiento de Aguas con Cromo en Bajas
Concentraciones**

**HERNANDO BOTTIA RAMIREZ
SANDRA MILENA ZAMBRANO CONTRERAS**

**Universidad Industrial De Santander
Facultad De Ingenierías Físico-Químicas
Escuela De Ingeniería Química
Bucaramanga
2005**

**Desarrollo de un Adsorbente con Base en un Material Autóctono
para el Tratamiento de Aguas con Cromo en Bajas
Concentraciones**

**HERNANDO BOTTIA RAMIREZ
SANDRA MILENA ZAMBRANO CONTRERAS**

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

Director

**ARISTÓBULO CENTENO
Ingeniería Química Ph.D**

Codirectora

**SONIA AZUCENA GIRALDO
Ingeniería Química Ph.D**

**Universidad Industrial De Santander
Facultad De Ingenierías Físico-Químicas
Escuela De Ingeniería Química
Bucaramanga**

2005

DEDICATORIA

*A Dios Todopoderoso que nos ha dado la Vida
y todo lo que en ella hemos logrado.*

*A nuestros Padres, quienes siempre nos han
brindado su esfuerzo, su apoyo y su amor.*

Sandra y Hernando

A Sandra

A Hernando

AGRADECIMIENTOS

Al laboratorio de suelos de la Gobernación de Santander en especial al Ingeniero Hernán y Libardo por darnos su apoyo incondicional, brindarnos su conocimiento y permitirnos sus instalaciones y equipos.

Al profesor Dionisio Laverde y su grupo de trabajo en el proyecto “Mejoramiento de la calidad de los caolines de Oiba para la industria de la cerámica, cemento y papel.”

Al grupo de investigaciones en catálisis CICAT.

RESUMEN

TITULO:

DESARROLLO DE UN ADSORBENTE CON BASE EN UN MATERIAL AUTÓCTONO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CON CROMO EN BAJAS CONCENTRACIONES. *

AUTORES:

HERNANDO BOTTÍA RAMIREZ, SANDRA MILENA ZAMBRANO CONTRERAS. **

PALABRAS CLAVES:

Adsorción, Desorción, Arcillas, Capacidad de intercambio catiónico, Cromo.

DESCRIPCION: En este trabajo de grado se estudió la remoción de cromo mediante la utilización de arcillas, las cuales han sido ampliamente usadas como adsorbentes debido a sus propiedades físico-químicas, principalmente por su capacidad de intercambio catiónico. Se utilizaron arcillas del municipio de Oiba (Santander), las cuales presentaron gran capacidad de intercambio catiónico; éstas fueron modificadas con KOH con el fin de aumentar la capacidad de adsorción de iones cromo en solución acuosa y se determinó la influencia de variables como pH, tiempo de contacto y concentración inicial de cromo sobre la capacidad de adsorción, para lo cual se usaron soluciones sintéticas de cromo en un proceso batch, además, se evaluó su capacidad de regeneración, usando como agente extractor una solución acuosa de KOH. De esta forma, se encontró que la capacidad de adsorción de la arcilla modificada esta influenciada por la composición mineralógica de la arcilla original, la concentración del reactivo tratante, la concentración inicial de cromo en disolución y por el tipo de especie que forma el cromo en solución. Asimismo, se encontró que la arcilla modificada presenta gran capacidad de adsorción a bajas concentraciones y en un proceso de adsorción-desorción esta puede pasar el cromo de concentraciones menores a 20 ppm hasta concentraciones mayores a 100 ppm.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.
Director: Aristóbulo Centeno.

ABSTRAC

TITTLE:

DEVELOPMENT OF AN ADSORBENT BASED ON AUTOCTONE MATERIAL FOR WATER TREATMENT WITH LOW CHROMIUM CONCENTRATIONS. *

AUTORS:

HERNANDO BOTTÍA RAMÍREZ, SANDRA MILENA ZAMBRANO CONTRERAS. **

KEYWORDS:

Adsorption, desorption, clays, capability of cationic exchange, chromium.

DESCRIPTION: In this work of degree the chromium removal with clays was studied, which has been widely used as an adsorbent due to the physical-chemical properties, mainly for their cationic exchange capability. Oiba (Santander) clays were used because they presented great capability of cationic exchange; They were modified with KOH with the intention of increasing chromium ions adsorption capability in oil phase and it was determined variables influence as pH, contact time and chromium initial concentration about adsorption capability; for this reason, chromium synthetic solutions in batch process were used. More over, their regeneration capability was evaluated, using an KOH aqueous solution as abstract agent. Like this it, was found that modified clay adsorption capability is influenced by the original clay mineral composition, the treated reactive concentration, the chromium initial concentration in solution and the kind of sort that the chromium creates in solution. Therefore, it was concluded that modified clay has a wide adsorption capability at low concentrations and during an adsorption-desorption process it can change chromium concentrations from 20 ppm to 100 ppm.

* Work of Degree

** Faculty of Physicochemical Engineering, Chemical Engineering,
Directors: Aristóbulo Centeno.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCION	12
1. MARCO TEÓRICO	14
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
2.1 CARACTERIZACION DE LAS ARCILLAS	23
2.1.1 Análisis Químico	23
2.1.2 Análisis DRX	24
2.1.3 Análisis termogravimétrico.	24
2.1.4 Capacidad de intercambio catiónico	24
2.1.5 Determinación de la carga superficial	25
2.2 MODIFICACION DE LA ARCILLA	25
2.3 DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE ADSORCION	26
2.3.1 Evaluación del pH de la disolución de Cromo	27
2.3.2 Evaluación del tiempo de contacto	27

2.3.3 Evaluación de la concentración inicial de Cromo en la disolución sintética	28
2.3.4 Evaluación del equilibrio de adsorción	28
2.3.5 Ajuste de datos a los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich	29
2.4 ELUCION DEL METAL Y REGENERACION DE LA ARCILLA	30
3. RESULTADOS	31
3.1 CARACTERIZACION DE LA ARCILLA	31
3.1.1 Análisis químico	31
3.1.2 DRX	31
3.1.3 Análisis termogravimétrico.	33
3.1.4 Capacidad de intercambio catiónico	34
3.1.5 Carga superficial	34
3.2 EFECTO DE LA MODIFICACION DE LA ARCILLA	35
3.3 CAPACIDAD DE ADSORCION	37
3.4 EFECTO DEL pH DE LA DISOLUCION DE Cr (III)	38

3.5 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO	38
3.6 EFECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL	40
3.7 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN A BAJAS CONCENTRACIONES Y MODELAMIENTO MATEMÁTICO	41
3.8 REGENERACION DE LA ARCILLA MODIFICADA	42
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	43
5. CONCLUSIONES	46
BIBLIOGRAFIA	47
ANEXOS	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.a Arreglo de átomos en láminas tipo 2:1	19
Figura 1.b Arreglo de átomos en láminas tipo 1:1	20
Figura 2a. Composición mineralógica arcilla de Oiba CS-14.	32
Figura 2b. Composición mineralógica arcilla de Oiba SS-14.	32
Figura 2c. Composición mineralógica caolín C-USA.	33
Figura 3. TGA arcilla de Oiba SS-14 y caolín de EEUU C-USA.	32
Figura 4. Carga superficial de las arcillas naturales CS-14, SS-14, C-USA y la arcilla modificada M-1.	35
Figura 5. Efecto de la concentración y temperatura en la cantidad de cationes intercambiados durante la modificación de la arcilla SS-14.	36
Figura 6. Capacidad de adsorción de las arcillas naturales y modificadas.	37
Figura 7. Efecto del pH de la disolución de Cr (III) en la adsorción por la arcilla modificada M-1.	38
Figura 8. Efecto de la variación del tiempo de contacto sobre la capacidad de adsorción de la arcilla modificada M-1.	39
Figura 9. Porcentaje de saturación respecto al equilibrio de la arcilla modificada M-1 vs Tiempo.	39
Figura 10. Efecto de la concentración inicial de la disolución de Cr (III) sobre la capacidad de adsorción de la arcilla modificada M-1.	40
Figura 11. Efecto de la concentración inicial sobre el porcentaje de adsorción de la arcilla modificada M-1.	41
Figura 12. Curva de equilibrio de adsorción de Cr (III) para la arcilla modificada M-1.	41
Figura 13. Capacidad de adsorción de la arcilla modificada M-1 antes y después de la regeneración.	42

INTRODUCCION

Existen procesos industriales orientados a mejorar la calidad de vida tales como curtiembres, minerías, galvanizado, pinturas anticorrosivas y fotografías los cuales producen efluentes contaminados con metales pesados principalmente Cr (III) y Cr (VI) ya que estos son indispensables para dichos procesos. El Cr (VI) tiene efectos nocivos sobre los seres vivos ya que es cancerígeno y mutagénico y aunque el Cr (III) no representa gran peligro directo, al ser expuesto a altas temperaturas o en procesos tales como ozonización y cloración del agua es fácilmente oxidado a Cr (VI). Por tal motivo la Organización Mundial de la Salud a restringido su concentración en efluentes industriales para Cr (III) menores a 1 ppm y para Cr (VI) menores a 0.05 ppm. Para cumplir con tal fin se han diseñado técnicas de remoción como precipitación, electrodiálisis, intercambio iónico y osmosis inversa las cuales funcionan a altas concentraciones pero no son muy efectivas a bajas dejando un cromo remanente que va al ambiente. Por lo tanto se hace necesario aplicar una técnica selectiva capaz de retener el cromo remanente. En este trabajo se utilizaron sólidos adsorbentes para reducir el contenido de cromo en soluciones acuosas poco contaminadas hasta los límites requeridos.

El sólido adsorbente utilizado fué un suelo arcilloso del municipio de Oiba. Este material contiene una cantidad significativa de arcillas tipo caolinita e Illita y gran capacidad de intercambio catiónico, lo que le da la posibilidad de convertirse en un buen adsorbente para el cromo.

Para desarrollar este trabajo de grado se caracterizaron físico-químicamente 3 muestras de arcilla, aquella que presentó la mayor capacidad de intercambio catiónico (CIC) se modificó utilizando soluciones acuosas de KOH, variando la

concentración de KOH y la temperatura. Posteriormente se determinó la capacidad de adsorción en un proceso batch utilizando soluciones sintéticas de cromo. Con la arcilla que presentó mayor capacidad de adsorción se realizaron ensayos variando el pH, tiempo de contacto y concentración inicial de cromo, para determinar la influencia de estas variables sobre la capacidad de adsorción. Por último se evaluó la capacidad de regeneración de la arcilla utilizando una solución extractora de KOH. Los resultados muestran que la arcilla es eficiente en un proceso adsorción-desorción a bajas concentraciones (< a 20 ppm) llevando soluciones de concentraciones por debajo de 20 ppm hasta concentraciones mayores a 100 ppm.

1. MARCO TEORICO

El progreso de la sociedad ha ido acompañado de un vertiginoso 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, ejemplo de estos procesos son la industria del galvanizado, curtiembres, minerías, pinturas anticorrosivas y fotografías ⁽²⁰⁾. Estos procesos manejan compuestos a base de metales pesados principalmente Cr (III) y Cr (VI) que luego son dispuestos en el ambiente, ocasionando la contaminación de los alrededores y aumentando así el índice de exposición de las personas. Hay estudios que indican que aguas de tenerías de Bogotá, Piedecuesta y Bucaramanga producen efluentes con concentraciones de 0.072ppm, 5.9 ppm y 0.7 ppm de Cr (VI) respectivamente y una concentración de 446.8 ppm de Cr (III) para la tenería de Bogotá ⁽¹³⁾.

Estos grados de contaminación de cromo son preocupantes. Aunque el cromo (III) en pequeñas cantidades es un nutriente necesario para el cuerpo y su falta puede causar trastornos metabólicos y diabetes, la ingestión de grandes cantidades de éste puede causar problemas en la salud por ejemplo erupciones cutáneas, malestar de estomago y úlceras ⁽³²⁾. Además si es sometido a altas temperaturas o en contacto con oxido de manganeso se convierte en cromo (VI) ⁽²¹⁾. También se sabe que durante la cloración u ozonización del agua, el cromo trivalente presente puede oxidarse a cromo hexavalente ⁽¹¹⁾ que representa una seria amenaza, debido a su facilidad de penetración a través de las membranas biológicas causando efectos cancerigenos y mutagénico ⁽²⁴⁾. Esta toxicidad, principalmente en su forma hexavalente, ha provocado que las organizaciones mundiales de salud ocupacional y protección del ambiente, limiten su presencia

en aguas de consumo humano, de uso agrícola, pecuario y en los vertimientos industriales. Así, la Conferencia Americana Gubernamental de Higienistas Industriales, estableció en 1986, un valor límite de 0.05 mg/m^3 para los compuestos insolubles de Cr (VI) (concentración asociada con la que produce perforaciones nasales). En 1975 el Instituto de Seguridad y Salud Ocupacional, recomendaba un límite de Cr (VI) de 0.025 mg/m^3 ⁽²⁹⁾. En Estados Unidos, la Administración de riesgos y Seguridad Ocupacional, regula la exposición al cromo para los trabajadores. Considerando 8 horas diarias de trabajo, 40 en total sin considerar el fin de semana de 0.5 mg/m^3 para el cromo soluble; 1.0 mg/m^3 para el cromo metálico y sus sales insolubles y 0.1 mg/m^3 como máximo para el ácido crómico y los cromatos ⁽²⁹⁾. Así mismo, la EPA (Agencia de Protección del Ambiente), ha establecido un valor promedio estándar de Cr (VI) para las aguas de consumo de 0.03 mg/l , la EPA también exige que descargas industriales, que contengan una libra ($0,45 \text{ Kg}$) de cromo y 1.000 libras ($453,6 \text{ Kg}$) o mas de compuestos de cromo, sean reportadas ⁽⁷⁾. La OMS, establece un máximo de concentración de cromo, para aguas de consumo, así: para Cr (III) 1.0 mg/l y para Cr (VI) 0.05 mg/l ⁽¹⁸⁾.

En Colombia el decreto 1594 del 26 de junio de 1984, sobre usos del agua y residuos líquidos, especifica las concentraciones de cromo así: en aguas de consumo humano y domesticas, máximo 0.05 mg/l de Cr(VI); en aguas de uso agrícola y pecuario, máximo 0.1 mg/l de Cr(VI); para la preservación de la fauna y flora, en cualquier tipo de agua, 0.01 mg/l y en vertimientos de aguas de desecho industrial, máximo 0.5 mg/l de Cr(VI). Estas normas y el carácter tóxico del cromo han incitado a ciertos sectores de la sociedad a desarrollar procesos que permitan reducir el contenido de cromo en los efluentes industriales hasta los niveles exigidos y adecuados para la buena salud de los seres vivos. Aunque la sustitución de los compuestos a base de cromo por otros sería la alternativa más radical y efectiva, no aparece como opción posible en un futuro próximo, ya que el cromo es indispensable para los procesos citados debido a sus propiedades

físicoquímicas. Se sabe que ninguno de los productos comerciales conocidos permite obtener cueros con las características concedidas por el cromo ⁽²⁰⁾.

Hasta el momento se pueden citar alternativas como el agotamiento exhaustivo del cromo, técnica muy utilizada en la industria principalmente en curtiembres de cueros ovinos, que consiste en un sistema de recirculación efectivo, el cual requiere de un control de laboratorio muy estricto. Conjuntamente existe la técnica de precipitación del cromo contenido en los baños agotados. Como el cromo contenido en los baños agotados se encuentra en su forma trivalente, éste es fácilmente precipitado como hidróxido de cromo a pH entre 6 – 12 utilizando químicos alcalinos, tales como hidróxidos de calcio, sodio y magnesio, carbonato de sodio y óxido de magnesio. Posteriormente, se redisuelve el precipitado con ácido sulfúrico, para regenerar la sal de cromo a partir del precipitado obtenido y realizar su separación por filtración. Esta solución es la más efectiva para eliminar el cromo de los efluentes y desde el punto de vista de la curtiembre, presenta la ventaja de que no es necesaria una extensa modificación de los procesos de producción, ya que el cromo recuperado regresa al ciclo de la misma forma que el cromo “fresco” ⁽³⁾. Farré y Pujol ⁽¹⁰⁾ experimentaron con este método para la eliminación del cromo en las aguas residuales de las tenerías. La conclusión más importante de este autor es que la eliminación de cromo de una tenería mediante el sistema de alcalinización proporciona resultados satisfactorios. Por otra parte se ha estudiado la electrodiálisis, técnica que consiste en la aplicación de una corriente directa a través de un cuerpo de agua separada en capas verticales por membranas altamente permeables a cationes y a aniones. Arreagada ⁽¹⁾ reporta que al experimentar con esta técnica, los iones relativamente pequeños pasan rápidamente a través de las membranas, pero iones orgánicos grandes y las partículas coloidales migran a las superficies de las membranas, ensuciándolas u obstruyéndolas y de este modo reduciendo su eficiencia. Los resultados de la planta piloto indican que la electrodiálisis es un método práctico y económico que puede remover hasta el 50% de los compuestos inorgánicos disueltos en los efluentes. Una técnica más selectiva y eficaz es el Intercambio iónico. Este

método genera menos desechos que el proceso de precipitación y consiste en pasar el agua sucesivamente sobre un intercambiador catiónico y aniónico sólido, los cuales reemplazan los cationes y aniones por H^+ y OH^- respectivamente. Tiene como desventaja los elevados costos de las resinas, lo cual ha limitado su aplicación. Petruzzelli, Pasión y Tiravanti ⁽²⁵⁾ plantean la remoción y recuperación del cromo trivalente de los efluentes de las tenerías por el proceso de intercambio iónico, donde resaltan que el proceso es llevado a cabo sobre una resina carboxílica macroporosa la cual retiene el metal en concentraciones bastante elevadas (> 99 %) junto con trazas de otros metales; incluyendo hierro, aluminio y compuestos orgánicos.

Es importante destacar que casi la totalidad de las técnicas citadas hasta el momento no logran remover el cromo de efluentes poco contaminados, ocasionando que el cromo remanente llegue al medio ambiente. La técnica con la que se logra llegar a concentraciones bajas como lo es la utilización de resinas de intercambio catiónico resulta muy costosa, por lo tanto se hace necesario encontrar una técnica de bajo costo, capaz de reducir las concentraciones de cromo en efluentes hasta los límites requeridos. Esta necesidad ha sido el motivo de este trabajo que busca desarrollar un sólido adsorbente de bajo costo capaz de satisfacer la necesidad planteada. Esta técnica se fundamenta en el fenómeno de adsorción – desorción, que consiste en la transferencia selectiva de uno o más solutos de una fase fluida a un lote de partículas sólidas ⁽⁴⁾. La adsorción-desorción ha sido objeto de importantes investigaciones como la realizada por Dakiky, Khamis y Manassra ⁽⁶⁾ quienes estudiaron la remoción del contaminante Cr (VI) de efluentes industriales con diferentes adsorbentes abundantes de bajo costo. Fueron usados lana, aserrín, cactus, cáscara de almendras y carbón, a diferentes relaciones adsorbente / ión metálico y con variaciones de pH, tiempo de contacto, concentración del metal, naturaleza y concentración del adsorbente. Asimismo Yu.I Tarasevich y G.M.Klimova ⁽²⁸⁾ estudiaron la adsorción de cromo trivalente y otros metales pesados en soluciones acuosas sobre caolinita modificada con soluciones acuosas de polifosfatos, encontrando una alta

capacidad de adsorción (de 100 a 300 mg por gramo de adsorbente). Otro trabajo importante fue el realizado por C. Volzone y otros quienes trabajaron con arcillas naturales de Argentina a las cuales se les realizaron modificaciones con especies poliméricas de OH-Al encontrando un aumento en la adsorción de cromo desde 10 mg de Cr (III) por gramo para la arcilla sin modificar hasta un valor mayor a 40 mg de Cr (III) por gramo para la arcilla modificada ⁽³¹⁾. Igualmente realizaron la modificación de arcillas naturales que contenían diferentes proporciones de caolinita e illita con KOH observando que la cantidad de cromo retenido aumentaba de 7 mg de Cr (III) por gramo de arcilla hasta 36 mg de Cr (III) por gramo de arcilla después de la modificación ⁽³⁰⁾. Esta técnica ya se ha llevado a gran escala; en 1999 Montana Techo of the University of Montana y MSE technology Applications, Inc. presentaron para U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development el estudio de remoción de metales pesados a nivel de escala piloto utilizando caolín modificado como material adsorbente ⁽¹²⁾.

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 en busca de mejores propiedades para la adsorción de iones Cr (III) debido a su composición superficial y capacidad de intercambio catiónico. Estos materiales naturales están constituidos por minerales de granos finos, pertenecientes al grupo de los polisilicatos. Su principal constituyente son formaciones bidimensionales de Si-O tetraédricas (T) y formaciones bidimensionales de Al ó Mg-O-OH octaédrica (O). En la capa (T) el átomo de Silicio esta coordinado con cuatro átomos de Oxígeno. Los átomos de Oxígeno están localizados en las cuatro esquinas de un tetraedro regular con el átomo de Silicio en el centro. En la capa, tres de los cuatro átomos de Oxígeno

de cada tetraedro está compartido con tres capas tetraédricas vecinas. En la capa (O), el átomo de Al ó Mg esta coordinado con seis átomos de Oxígeno o grupos OH los cuales están localizados alrededor del átomo de Al o Mg con sus centros sobre las seis esquinas de un octaedro regular. La simetría análoga y las dimensiones casi idénticas de las capa (T) y (O) permiten la división de los átomos de Oxígeno entre éstas. Los cuatro átomos de Oxígeno sobresalientes de la capa tetraédrica están divididos por la capa octaédrica. Esta división de átomos puede ocurrir entre una capa de Sílica y una capa de Alúmina, como es el caso de las llamadas láminas 1:1 (T-O), este es el caso de las Caolinitas. Cuando una capa de Al ó Mg divide los átomos de Oxígeno con dos capas de Silicio, una sobre cada sitio, forman las llamadas láminas 2:1 (T-O-T), este es el caso de las illitas ⁽²⁾. En la Figura 1 se esquematizan estos tipos de láminas.

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

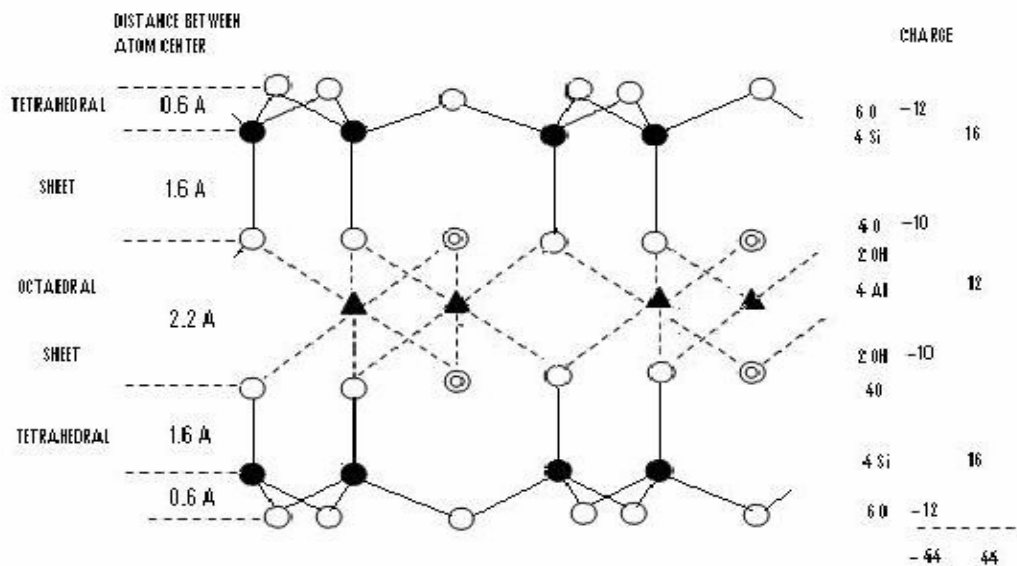
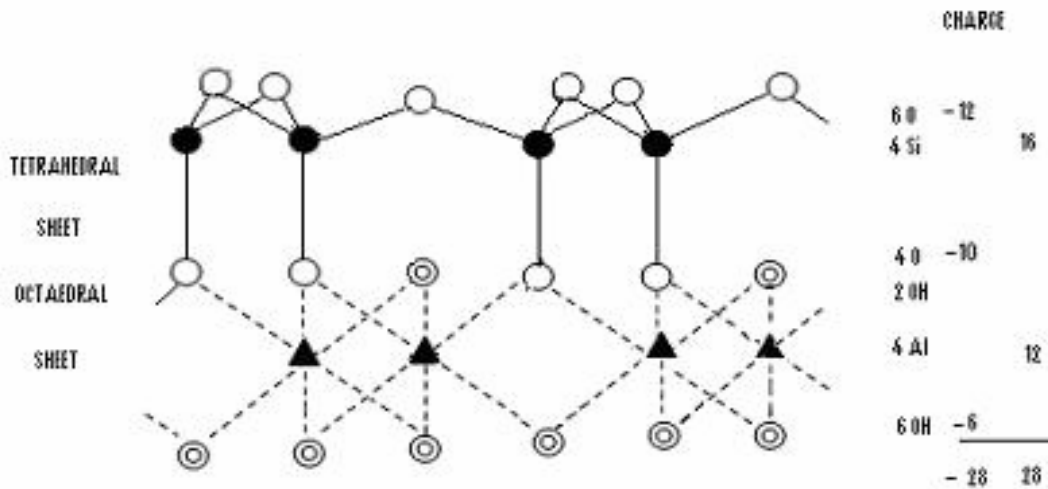


Figura 1.b Arreglo de átomos en láminas tipo 1:1



Donde:

- O
- Si
- ▲ AL
- ⊙ OH

Estas capas no son eléctricamente neutras debido a que existen sustituciones isomórficas en su estructura. Así por ejemplo el Si^{4+} de la capa tetraédrica puede estar remplazado por Al^{3+} , y el Al^{3+} de la capa octaédrica puede ser remplazado por Fe^{2+} , Mg^{2+} , etc. Estos reemplazos isomórficos originan déficit de cargas, las cuales son compensadas con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados que pueden ser intercambiados fácilmente mediante el contacto de la arcilla con una solución saturada con otros cationes, a esta propiedad se le conoce como capacidad de intercambio catiónico ⁽²³⁾. A pesar de esto generalmente existe una carga residual negativa en estas arcillas. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es

equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser originadas por 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 ⁽²³⁾. Por otra parte las arcillas presentan un valor elevado de área superficial que puede variar de 10 – 100 m² / g y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con diversas sustancias, en especial compuestos polares ⁽⁹⁾.

Dentro de las principales arcillas se ubican las illitas (laminas 1:2), las cuales presentan sustituciones predominantemente en la extensión tetraédrica y se distinguen por la ausencia de dilatación entre las láminas con agua o compuestos orgánicos. Esta característica es atribuida a un enlace electrostático específico efectuado sobre la lámina por los iones potasio que compensan la carga de las láminas, estos cationes son del tamaño justo para estabilizar favorablemente la coordinación con anillos de Oxígeno hexagonal opuesto de la lámina adyacente; los cationes entre las láminas no están disponibles para intercambio, ellos están fijos. Sólo los iones sobre la superficie externa pueden ser intercambiados por otros cationes ⁽¹⁶⁾. Los minerales moscovita y flogopita pueden ser considerados como un prototipo de mica mineral para las Illitas. En estos dos minerales, uno de los cuatro átomos de Silicio en la capa tetraedral (T), está sustituido por un átomo de Aluminio y el efecto de la carga positiva es compensado por un ión potasio, el cual se localiza sobre la superficie de la lámina. En este mineral no existe sustitución en la capa tetraédrica. Las illitas son derivadas de estos prototipos por variaciones en ambos tetraedros y sustituciones octaedricas ⁽¹⁵⁾. La CIC de la illita es usualmente del orden de 20 a 40 meq por 100 g y considerando la

cantidad de cationes de compensación total puede ser mayor de 150 meq por 100g ⁽²²⁾. Otra familia importante de arcillas son las Caolinitas (láminas 1:1). Miembros del grupo de las caolinitas son Caolinita, Dichita, Nacrita y Halloisita. En agua estos minerales son no expandibles. Sin embargo, la Halloisita contiene agua interlaminaar, pero por calentamiento es deshidratada irreversiblemente ⁽²⁶⁾. La energía de cohesión en las caolinitas es principalmente electrostática, aumentada por atracciones de Van der Waals y un cierto grado de puentes de Hidrógeno entre los grupos hidroxilo de una lámina y los átomos de Oxígeno de la lámina adyacente. En la ausencia de cationes interlaminares, sólo habrá energía de hidratación en la superficie ⁽⁵⁾. La capacidad de intercambio catiónico de los minerales de caolinita es bastante bajo y usualmente alrededor de 1 a 10 meq por 100g. Ha sido indicado que el ión intercambiable está localizado sobre el rompimiento de la orilla de la lámina de caolinita donde compensa las deficiencias de carga debido al rompimiento del enlace. Sin embargo no es creíble que el rompimiento de la superficie provea sitios de intercambio catiónico. Es más razonable asumir como en el caso de las illitas que el catión intercambiable fue localizado sobre la superficie del plano de la lámina y compense la carga neta negativa de ésta, la cual es vencida por un pequeño rango de sustituciones isomórficas ⁽¹⁷⁾. Como se ha mencionado una de las características más importantes de las arcillas es su capacidad de intercambio catiónico. En este trabajo se pretende intercambiar todos los cationes posibles que se ubican en el espacio interlaminaar como Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , etc., por cationes potasio mediante el tratamiento de la arcilla con soluciones acuosas de KOH ya que éste al ser un ión de mayor tamaño y menor carga que los cationes mencionados estará mas débilmente ligado a la superficie de la arcilla facilitando su posterior intercambio por iones cromo lo que aumentaría la capacidad de la arcilla de retener sobre su superficie los iones cromo.

En el departamento de Santander existen importantes yacimientos de arcillas en regiones como Barrancabermeja, Girón, Lebrija, Piedecuesta y especialmente en Oiba ⁽³³⁾, de donde se tomó el suelo arcilloso con el cual se realizó este trabajo.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con el propósito de contribuir al desarrollo de un adsorbente a partir de arcillas naturales autóctonas, se realizó el siguiente desarrollo experimental utilizando un suelo arcilloso representativo de una mina del municipio de Oiba, una arcilla obtenida al realizar un procedimiento de purificación al suelo anterior y un caolín de pureza USP proveniente de Estados Unidos, los cuales se denominaron CS-14, SS-14 y C-USA respectivamente. Estas arcillas se caracterizaron en cuanto a su composición química y mineralógica, estabilidad térmica, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y carga superficial. Posteriormente se modificó la arcilla que presentó la mayor CIC analizando la influencia de la concentración del agente modificante (KOH) y la temperatura. El efecto de estas modificaciones se analizó determinando la capacidad de adsorción de Cr (III) y Cr (VI) de las arcillas naturales y modificadas y con base a esto se seleccionó la arcilla y la especie de cromo que presentó la mayor capacidad de adsorción (CA) para analizar el resultado de la variación de el pH, tiempo de contacto y concentración inicial referente a la CA. Finalmente se evaluó la capacidad de regeneración de la arcilla modificada.

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS

2.1.1 Análisis Químico.

Este análisis se realizó siguiendo la norma ICONTEC 864 denominada materiales refractarios silicoaluminosos. Determinación de la composición química.

2.1.2 Análisis DRX.

Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata y llevadas a un tamaño de 25 μm (500 mesh). El espécimen seleccionado de la muestra fue montado en un portamuestra de aluminio mediante la técnica de llenado lateral. La toma de datos de difracción se realizó en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB con radiación $\text{CuK}\alpha_1$ y monocromador de grafito a 40 kV y 20 mA. La identificación de las fases se hizo con un tiempo de barrido continuo a una velocidad de $3^\circ/\text{min}$ y en un rango de $2-70^\circ$ 2θ , mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del Internacional Centre for Diffraction data (ICDD) y su cuantificación se realizó con un tipo de barrido a pasos y un tiempo de muestreo de 2 segundos mediante el refinamiento por Rietveld del perfil observado que contiene una cantidad conocida de un estándar interno (Aluminum oxide, -100mesh, 99%. Corundum, α -phase. Aldrich No. 23,474-5) correspondiente al 20%.

2.1.3 Análisis termogravimétrico.

Se pesaron 15 mg de muestra y se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) en un rango de temperatura de 30 - 950 $^\circ\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de $7^\circ\text{C}/\text{min}$. El equipo utilizado fue un TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer.

2.1.4 Capacidad de intercambio catiónico.

Para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) se pesaron 2.5 gramos de arcilla en un elermeyer, se agregaron 25 ml de acetato de amonio 1N y se dejó en reposo por 12 horas con el fin de suministrar cationes en solución que desplacen a los iones intercambiables que posee la arcilla hasta alcanzar el equilibrio entre estos; posteriormente se filtró y se tomó 1 ml de la solución a la cual se le agregó un 1 ml de lantano, esto se llevó a un volumen de 50 ml y por

ultimo se leyeron por absorción atómica los cationes desplazados. La CIC está dada en meq/100g de arcilla.

2.1.5 Determinación de la carga superficial de las arcillas.

Se prepararon varias soluciones acuosas de las arcillas con un contenido de 0.01% de sólidos en un rango de pH de 0 a 5 y se determinó su carga superficial en un equipo Z-Meter 3.0 que da el valor de la carga superficial de las partículas midiendo su movilidad electroforética. Este ensayo se realizó también a la arcilla de Oiba SS-14 después de su modificación a 98°C y concentración 2N de KOH la cual se denominó M-1.

2.2 MODIFICACION DE LA ARCILLA

A la muestra que presentó mayor CIC se le realizó el proceso de modificación que consiste en poner 10 g de muestra en contacto y agitación durante 1 hora y 1100 rpm con 200 ml de una solución acuosa de KOH con el fin de intercambiar todos los iones interlaminares posibles por iones K^+ y ubicar a éste último en todos los sitios con potencial de intercambio. Después de la modificación se lavo la arcilla con agua hasta estabilizar su pH en 7.5 con el fin de retirar el exceso de KOH. Se varió la temperatura y la concentración de KOH como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de temperatura y concentración de KOH para las respectivas modificaciones.

MODIFICACIÓN	TEMPERATURA (°C)	CONCENTRACION KOH
1	98	2
2	27	2
3	98	0.5
4	27	0.5

La determinación de la cantidad de iones intercambiados se hizo por mediciones de los iones presentes en la solución de KOH después de la modificación, mediante la técnica de absorción atómica en un espectrofotómetro de absorción atómica marca PERKIN ELMER modelo 3110.

2.3 DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

Para esta determinación se pusieron en contacto y agitación 0.25 g de las arcillas naturales y modificadas con 25 ml de disolución sintética de cromo con una concentración de 600 ppm y pH de 3.5 durante 15 horas. Se usaron disoluciones sintéticas tanto de Cr (III) como de Cr (VI) y se estudió la adsorción de ambos iones por separado.

Las concentraciones del metal se determinaron por la técnica analítica de absorción atómica en un equipo PERKIN ELMER modelo 3110. Para cuantificar la capacidad de adsorción se definió ésta de acuerdo a la expresión:

$$q = \frac{(CI - CF) * VS}{WA} * 100 \quad (1)$$

Donde: q = Capacidad de adsorción, en mg Cr / 100 g de arcilla.

CI = Concentración inicial de cromo en la disolución, en ppm

CF = Concentración final de cromo en la disolución, en ppm

VS = Volumen de la disolución de cromo, en litros

WA = Masa de la arcilla, en gramos.

Y el porcentaje de adsorción:

$$\% AD = \frac{(Ci - Cf)}{Ci} * 100 \quad (2)$$

Donde: Ci = Concentración inicial de cromo en la disolución, en ppm.

Cf = Concentración final de cromo en la disolución, en ppm.

A partir de este ensayo se seleccionó el Cr (III) como la especie de cromo a estudiar debido a que se consiguió una elevada capacidad de adsorción de éste en comparación con el Cr (VI).

2.3.1 Evaluación del pH de la disolución de cromo.

El pH de la disolución de cromo, es una variable muy importante en los procesos de adsorción. En el caso del cromo la presencia de diversas policationes, de iones crómicos y cromatos dependen de las condiciones ácidas y básicas del medio; la identidad y clase de dichos compuestos podría facilitar o complicar la adsorción de cromo por la arcilla, además como ya se ha mencionado las arcillas presentan un porcentaje de CIC que depende del pH del medio.

Las variaciones del pH de las disoluciones acuosas de Cr (III), se realizaron usando H_2SO_4 0.5 N y NaOH 0.1 N y las mediciones se hicieron en un METRON 632 pH-Meter.

Se realizaron cuatro experimentos de adsorción poniendo en contacto y agitación 0.25 g de arcilla con 25 ml de una disolución sintética de cromo de 600 ppm durante 15 horas, variando el pH en un rango de 1 a 4.5 para Cr (III), porque a valores de pH superior se observó la precipitación del metal como sulfato de cromo.

2.3.2 Evaluación del tiempo de contacto.

Al seleccionar un adsorbente es de gran importancia el tiempo requerido por éste para su saturación a una concentración determinada. Para realizar esta determinación se prepararon soluciones a concentraciones de 100, 500 y 1000 ppm y se pusieron en contacto y agitación 25 ml de cada una de estas soluciones

con 0.25 g de arcilla; se trabajó en un rango de 0 – 24 horas, al mejor pH de adsorción obtenido.

Para cuantificar el porcentaje de saturación a determinada concentración alcanzado en un tiempo t, se definió éste de acuerdo a la expresión:

$$\% SA = \frac{CA_t}{CA_E} \quad (3)$$

Donde:

%SA = Porcentaje de saturación respecto al equilibrio alcanzado a determinado tiempo de contacto.

CA_t = Capacidad de adsorción obtenida en el tiempo t, en mg Cr / g arcilla.

CA_E = Capacidad de adsorción en el equilibrio alcanzado entre la arcilla y la solución sintética de cromo, en mg Cr / g arcilla.

2.3.3 Evaluación de la concentración inicial de cromo en la disolución sintética.

Los residuos líquidos generados en las diversas industrias que utilizan cromo en sus procesos no presentan concentraciones de cromo constante por lo cual se hace importante conocer la influencia de esta variable sobre la capacidad de adsorción de las arcillas, para los experimentos de adsorción se usaron disoluciones sintéticas de cromo en un rango de 20 a 2000 ppm, y pH al cual se obtuvo la mayor capacidad de adsorción. Se colocaron en contacto y agitación 25 ml de estas soluciones con 0.25 g de arcilla durante 15 horas.

2.3.4 Evaluación del equilibrio de adsorción.

La curva de equilibrio permite evaluar la capacidad del adsorbente a diferentes concentraciones y de esta manera conocer la afinidad del adsorbente por el

adsorbato, lo que facilita el diseño de procesos de remoción adecuados. Para construir esta curva se prepararon 5 disoluciones de cromo en un rango de 0-500 ppm al pH óptimo. Se colocaron en contacto y agitación 25 ml de estas disoluciones con 0.25 g de arcilla durante 15 horas.

2.3.5 Ajuste de datos a los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich.

Ajustar los datos experimentales a un modelo matemático facilita el diseño de procesos de remoción. Para este modelamiento se usaron los datos experimentales obtenidos en los ensayos de evaluación del equilibrio de adsorción. Los parámetros se evaluaron mediante regresión lineal.

Para usar el modelo de Langmuir se utilizó la siguiente ecuación:

$$q = \frac{k * d * C}{(1 + K * C)} \quad (4)$$

Donde: q = Capacidad de adsorción, en mg Cr / 100 g de arcilla.

k = Constante de equilibrio (cm³/mg)

C = Constante de equilibrio (mg/l)

d = Constante que representa el agotamiento de una monocapa por unidad de adsorbente (mg adsorbidos/ g de adsorbente).

Cuando se ajustaron los datos a la ecuación de Langmuir, este modelo se representó tomando los inversos de ambos miembros de la ecuación de la siguiente manera:

$$\left(\frac{1}{q}\right) = \left(\frac{1}{k * d}\right) * \left(\frac{1}{C}\right) + \left(\frac{1}{d}\right) \quad (5)$$

Con esta última ecuación se grafica (1/q) Versus (1/C) y se obtiene una línea recta que permite cuantificar los parámetros k y d como también calcular la pendiente y el corte de las abscisas.

Para la aplicación del modelo de Freundlich se realiza un tratamiento aplicando la siguiente ecuación:

$$q = k \cdot C^{1/n} \quad (6)$$

Donde: q = Capacidad de adsorción, en mg Cr / 100 g de arcilla.

k = Constante de equilibrio (cm³/mg)

C = Constante de equilibrio (mg/l)

n = Relación de la distribución de los ligandos sobre la superficie sólida.

Para realizar la linealización de esta ecuación se tomó el logaritmo a ambos lados de la ecuación obteniéndose la siguiente expresión

$$\log q = \left(\frac{1}{n}\right) * \text{Log} C + \text{Log} k \quad (7)$$

Realizando la gráfica de Log q versus Log C obtenemos una línea recta que permite determinar n y K; la pendiente de la grafica refleja la intensidad de la adsorción y el intercepto con la abscisa da la medida de la capacidad del adsorbente.

2.4 ELUCION DEL METAL Y REGENERACION DE LA ARCILLA

Para el uso adecuado de un adsorbente en una técnica de remoción es necesario que éste tenga la capacidad de regenerarse mediante la desorción del metal con una alta relación masa de adsorbente por volumen de solución extractora, lo que permite pasar el metal de una solución diluida a una concentrada. Para este ensayo se tomó 25 ml de una disolución sintética de cromo de concentración 20 ppm y se dejó en contacto con 0.25 g de arcilla a las mejores condiciones de tiempo y pH obtenido, posteriormente se llevó a cabo el proceso de desorción usando una solución extractora de KOH 2 N y un tiempo de contacto de 2 horas con una relación de 0.1g de arcilla / ml de solución. Finalmente se determinó la capacidad de adsorción de la arcilla regenerada.

3. RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA

3.1.1 Análisis químico.

En la Tabla 2 se presenta el análisis químico realizado a las arcillas de Oiba CS-14, SS-14 y al caolín de EEUU C-USA, destacándose que ellas presentan características propias de aluminosilicatos.

Tabla 2. Análisis Químico de las muestras naturales utilizadas.

Análisis	CS-14	SS-14	C-USA
% Al ₂ O ₃	27.61	38.18	37.7
% SiO ₂	61.51	52.38	45.6
% K ₂ O	4.73	6.55	1.01
% Fe ₂ O ₃	1.15	0.82	0.9
% MgO	0.73	0.88	0.2
% TiO ₂	0.88	0.90	0.09

3.1.2 Difracción de Rayos-X.

Los DRX se encuentran reportados en el Anexo B, donde se aprecia que los principales picos encontrados concuerdan con los característicos del cuarzo, caolinita, illita y moscovita, los cuales se reportan en el Anexo C. Se resalta que los picos característicos de la moscovita y la illita son muy similares y difíciles de diferenciar mediante esta técnica.

La Figura 2 muestra la composición mineralógica de las arcillas CS-14, SS-14 y C-USA donde se aprecia que el suelo arcilloso de la mina del municipio de Oiba esta

constituido por 16.73% de arcillas pertenecientes a la familia de las caolinitas, un 37.65% de arcillas pertenecientes a la familia de las illitas y el porcentaje restante esta representado en sílice y material amorfo; en la muestra purificada (SS-14) se aumenta el porcentaje de arcillas tipo illita hasta 49.78 % y el caolín de Estados Unidos presenta 59.5% de caolinitas y 30% de illitas.

Figura 2a. Composición mineralógica arcilla de Oiba CS-14.

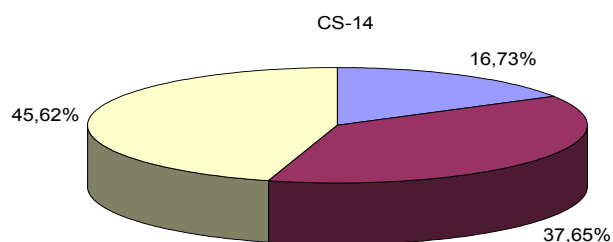


Figura 2b. Composición mineralógica arcilla de Oiba SS-14.

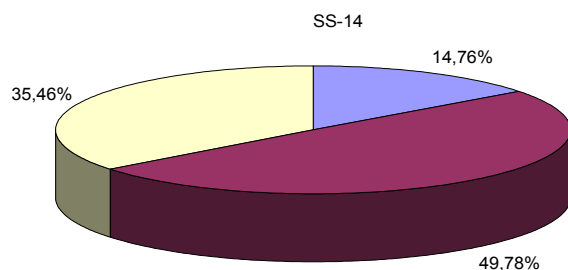
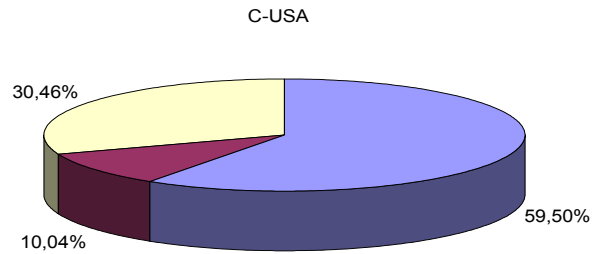
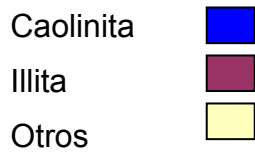


Figura 2c. Composición mineralógica caolín C-USA.

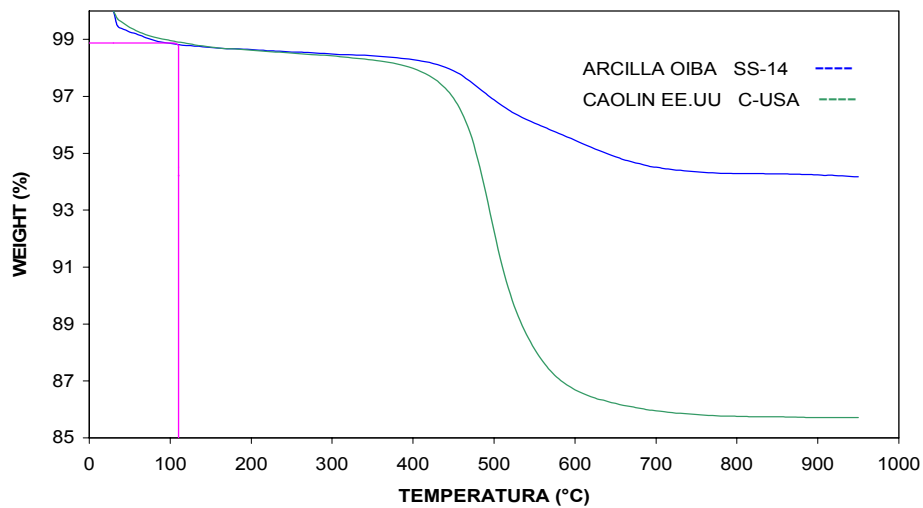


Donde:



3.1.3 Análisis termogravimétrico. En la Figura 3 se muestra el TGA de la arcilla de Oiba SS-14 y el caolín de EEUU C-USA. Se destaca que estas arcillas presentan estabilidad térmica hasta 455°C y una pérdida de agua hasta 110°C.

Figura 3. TGA arcilla de Oiba SS-14 y caolín de EEUU C-USA.



3.1.4 Capacidad de intercambio catiónico.

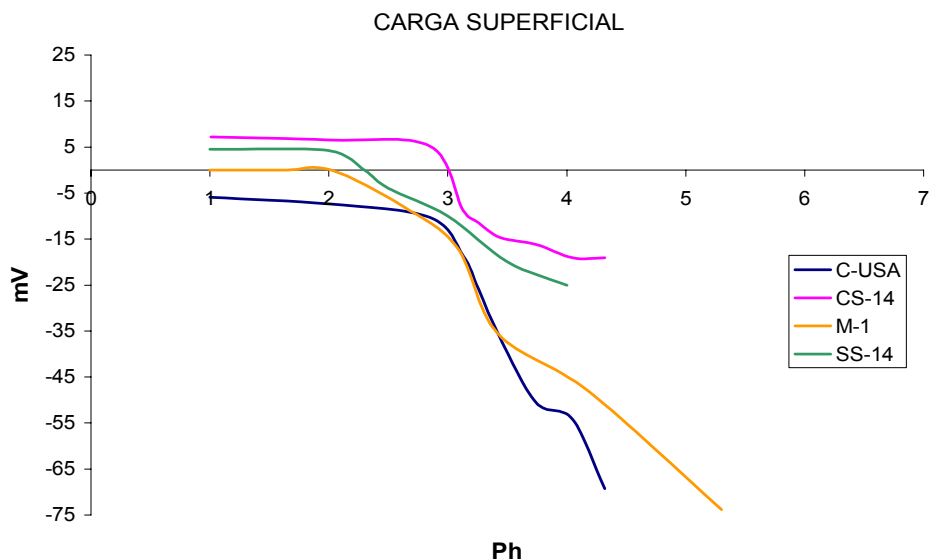
En la Tabla 3 se muestran los resultados de la CIC de las arcillas naturales utilizando Acetato de amonio 1 N como solución extractora. Se distingue la arcilla de Oiba SS-14; la que contiene mayor cantidad de arcilla de la familia de las illitas, presenta la mayor CIC.

Tabla 3. Resultados de la CIC de las arcillas naturales utilizando Acetato de amonio 1 N como solución extractora.

MUESTRA	Na ⁺¹	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺¹	CIC
	$\left(\frac{meq}{100g\ arcilla}\right)$	$\left(\frac{meq}{100g\ arcilla}\right)$	$\left(\frac{meq}{100g\ arcilla}\right)$	$\left(\frac{meq}{100g\ arcilla}\right)$	$\left(\frac{meq}{100g\ arcilla}\right)$
CS-14	2.04	3.91	0.48	0.29	6.72
SS-14	2.83	5.43	0.79	0.38	9.43
C-USA	0.72	6.59	0.30	0.12	7.73

3.1.5 Carga superficial. La carga superficial de las arcillas CS-14, SS-14, C-USA y la arcilla SS-14 modificada a 98°C y concentración 2 N (M-1) se esquematiza en la Figura 4, destacándose que la carga superficial de la arcilla modificada M-1 permanece negativa en el rango de pH estudiado.

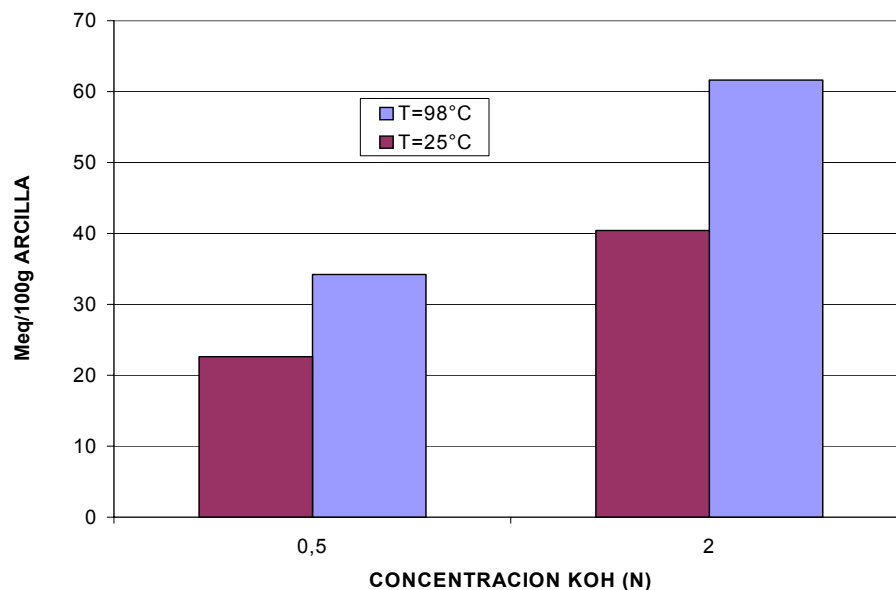
Figura 4. Carga superficial de las arcillas naturales CS-14, SS-14, C-USA y la arcilla modificada M-1.



3.2 EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA.

La Figura 5 presenta el efecto de la concentración y temperatura en la cantidad de cationes intercambiados durante la modificación de la muestra SS-14. Se observa que la cantidad de cationes intercambiados se ve significativamente afectado por la temperatura y la concentración de KOH.

Figura 5. Efecto de la concentración y temperatura en la cantidad de cationes intercambiados durante la modificación de la arcilla SS-14.



En la Tabla 4 se muestra la cantidad de cationes desplazados por el k^+ durante las diversas modificaciones realizadas a la arcilla de Oiba SS-14 y la designación dada a las arcillas obtenidas, destacándose la arcilla modificada M-1 por presentar mayor cantidad de iones intercambiados.

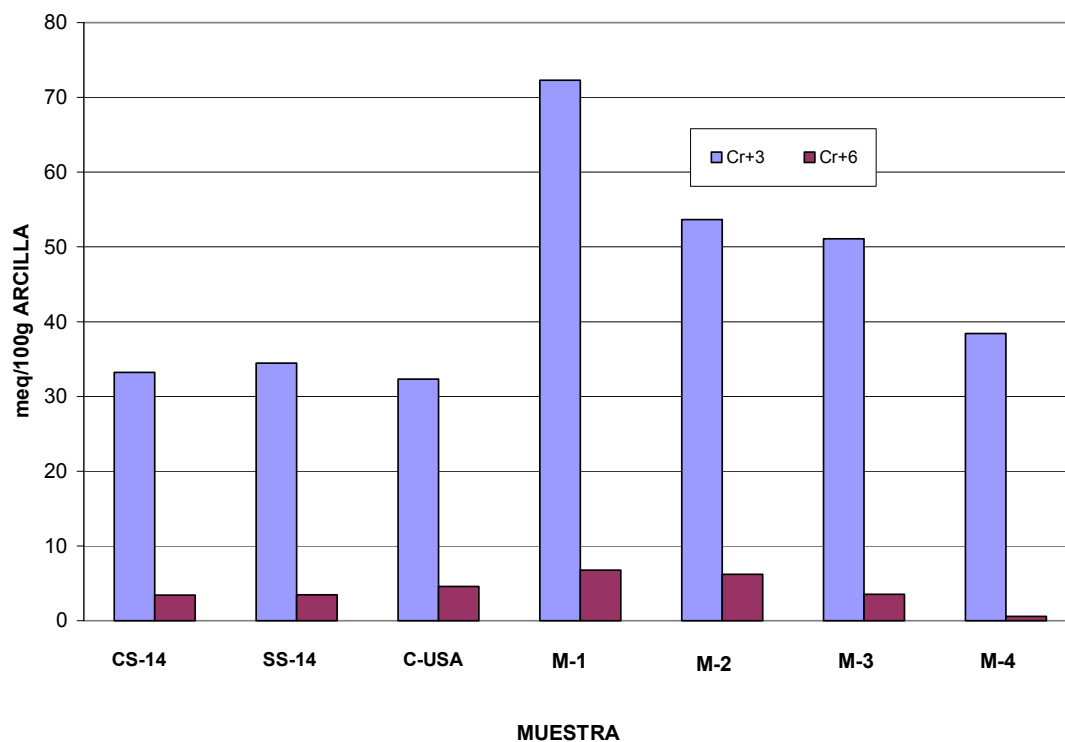
Tabla 4. Cationes intercambiados durante la modificación de la arcilla SS-14.

MUESTRA	CONDICIONES	CATIONES INTERCAMBIADOS				Total
		Na ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Cu ⁺²	
M-1	T= 98 °C; [] = 2N	44.09	2.47	14.97	7.86E-2	61.61
M-2	T= 98 °C; [] = 0.5N	17.78	2.47	13.97	ND	34.23
M-3	T= 25 °C; [] = 2N	32.32	1.24	6.86	4.91E-2	40.47
M-4	T= 25 °C; [] = 0.5N	14.03	1.11	7.48	ND	22.63

3.3 CAPACIDAD DE ADSORCION

En la Figura 6 se relaciona la capacidad de adsorción de las arcillas naturales y modificadas. Se observa que la CA de Cr (III) es superior a la de Cr (VI) la cual se puede considerar insignificante. Además se aprecia que las arcillas modificadas presentan mayor CA que las naturales, sobresaliendo la arcilla M-1 obtenida al modificar la muestra SS-14 a 98°C y una concentración 2 N de KOH en la cual se presentó mayor cantidad de cationes desplazados durante la modificación.

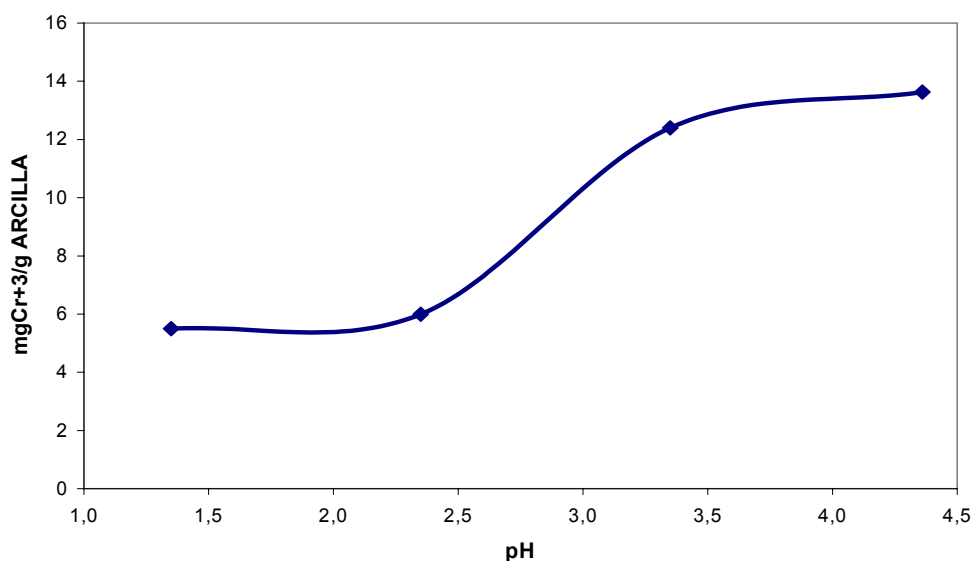
Figura 6. Capacidad de adsorción de las arcillas naturales y modificadas.



3.4 EFECTO DEL pH DE LA DISOLUCIÓN DE Cr (III)

Los resultados obtenidos al variar el pH de la solución sintética de Cr (III) en la adsorción por la arcilla modificada M-1 (Figura 7) muestran que éste influye significativamente sobre la C.A obteniéndose mejores resultados al aumentar dicha variable.

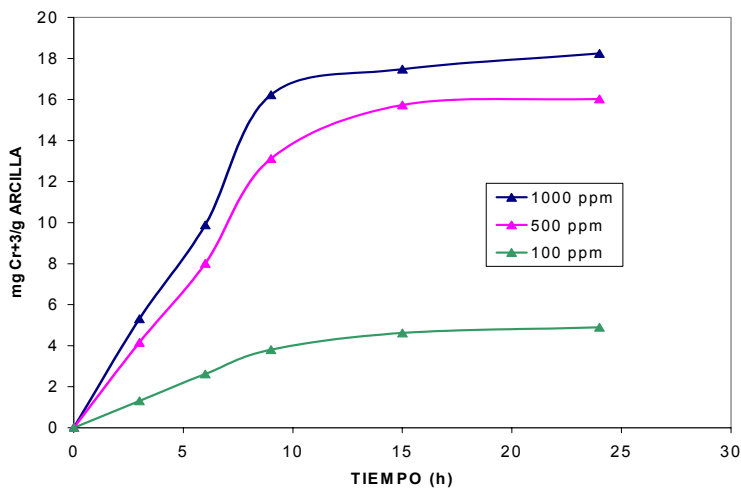
Figura 7. Efecto del pH de la disolución de Cr (III) en la adsorción por la arcilla modificada M-1.



3.5 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO

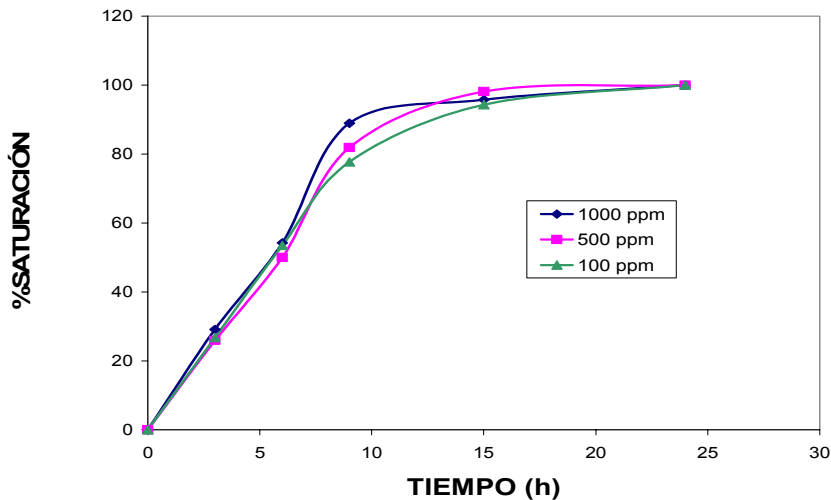
En la Figura 8 se muestra el efecto de la variación del tiempo de contacto sobre la capacidad de adsorción de la arcilla modificada M-1. Se aprecia que la velocidad de adsorción es superior para concentraciones altas.

Figura 8. Efecto de la variación del tiempo de contacto sobre la capacidad de adsorción de la arcilla modificada M-1.



En la Figura 9 se indica el porcentaje de saturación respecto al equilibrio de la arcilla modificada M-1 vs. tiempo, se aprecia que la velocidad de saturación es similar para todas las concentraciones, alcanzando el 95% de la adsorción máxima aproximadamente a las 15 horas de iniciado el proceso.

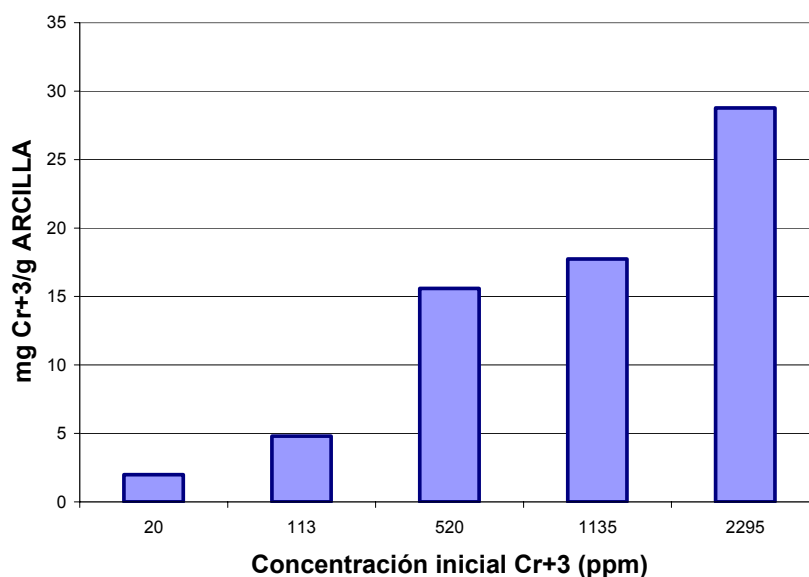
Figura 9. Porcentaje de saturación respecto al equilibrio de la arcilla modificada M-1 vs Tiempo.



3.6 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL

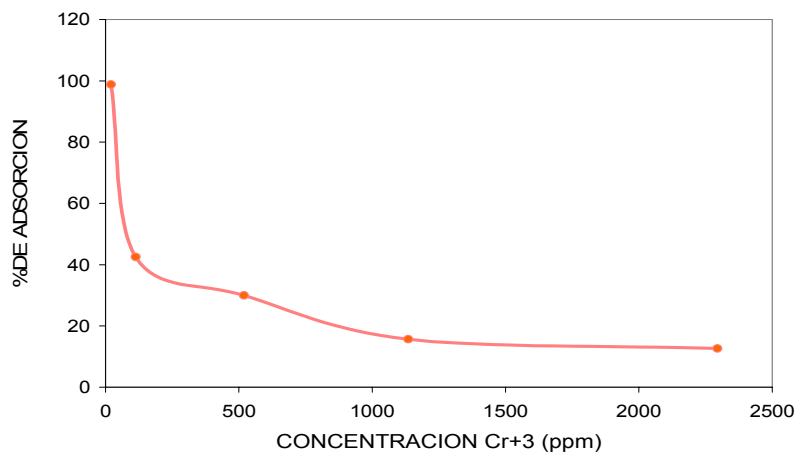
El efecto de la concentración inicial de la disolución de Cr (III) sobre la capacidad de adsorción de la arcilla modificada M-1 se representa en la Figura 10. Se aprecia que la capacidad de adsorción en el equilibrio aumenta al aumentar la concentración inicial de la disolución de cromo.

Figura 10. Efecto de la concentración inicial de la disolución de Cr (III) sobre la capacidad de adsorción de la arcilla modificada M-1.



El efecto de la concentración inicial sobre el porcentaje de adsorción de la arcilla modificada M-1 se muestra en la Figura 11. Se observa que el porcentaje de adsorción es mayor a bajas concentraciones siendo superior a 50% para concentraciones menores de 100 ppm y alcanzando un 98% a 20 ppm.

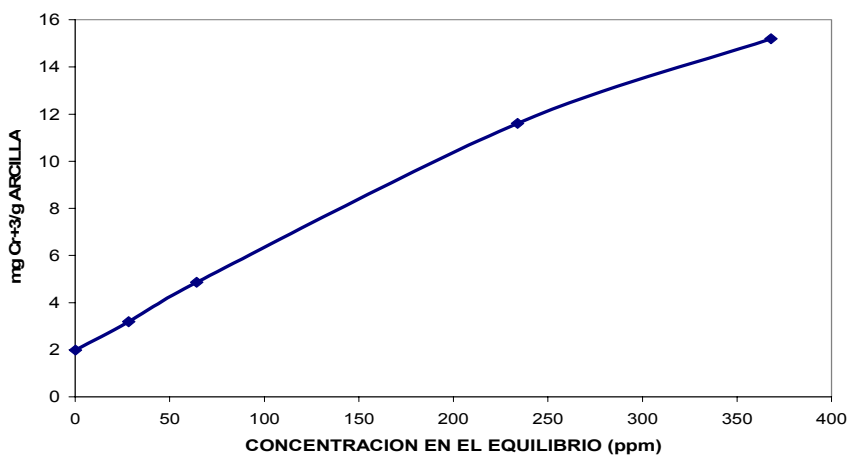
Figura 11. Efecto de la concentración inicial sobre el porcentaje de adsorción de la arcilla modificada M-1.



3.7 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN A BAJAS CONCENTRACIONES Y MODELAMIENTO MATEMÁTICO.

En la Figura 12 se esquematizan los resultados obtenidos para la curva de equilibrio de adsorción a 25°C de la arcilla modificada M-1, destacándose que la arcilla tiene una buena capacidad de adsorción a concentraciones bajas.

Figura 12. Curva de equilibrio de adsorción de Cr (III) para la arcilla modificada M-1 a 25°C.

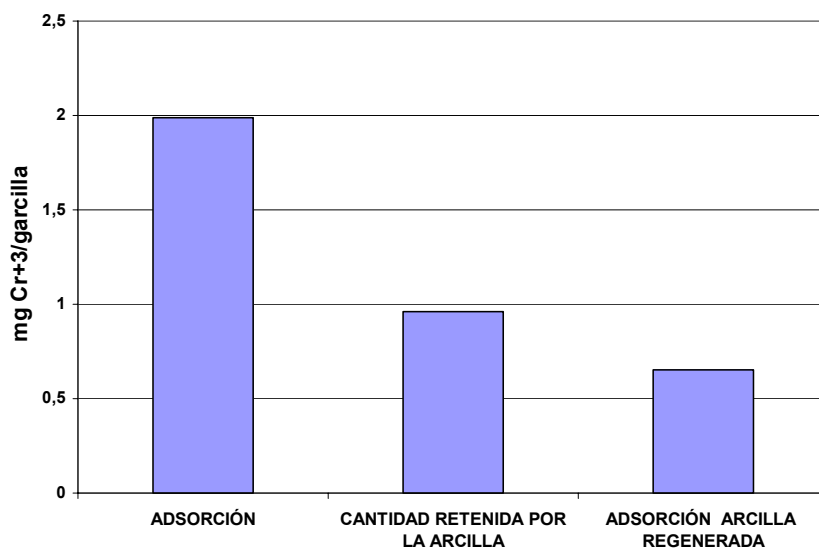


El modelamiento matemático para obtener la ecuación de Langmuir y Freundlich, para la adsorción de Cr (III) con la arcilla modificada se muestra en el Anexo A, obteniéndose un excelente ajuste para las dos ecuaciones teóricas con una desviación estándar de 0, demostrándose así una gran afinidad de la arcilla modificada por el Cr (III) lo que hace al proceso reproducible y cuantificable matemáticamente, características necesarias para el diseño de un proceso.

3.8 REGENERACION DE LA ARCILLA MODIFICADA

En la Figura 13 capacidad de adsorción de la arcilla modificada M-1 antes y después de la regeneración se observa que al realizar la desorción ésta presenta aproximadamente un 50% de retención de cromo y la arcilla regenerada obtuvo un 35% de adsorción con respecto a la inicial.

Figura 13. Capacidad de adsorción de la arcilla modificada M-1 antes y después de la regeneración.



4. DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados demuestran que las arcillas de Oiba presentan características adecuadas para ser usadas como adsorbentes de iones Cr (III) ya que presentan estabilidad térmica hasta 450 °C, una carga superficial negativa en un amplio rango de pH (Figura 4) y una alta CIC producto de sustituciones isomórficas en su estructura ⁽²³⁾. El hecho de que la carga superficial de las arcillas encontradas sea negativa produce una repulsión de aniones, tal es el caso del Cr (VI), el cual en solución acuosa existe en forma de óxido o anión como lo afirma en sus estudios Armando ⁽¹⁹⁾ quien plantea que el Cr (VI) a pH entre 1,5 y 4,0, forma aniones donde la especie predominante es HCrO_4^{-1} lo cual explica que no haya sido adsorbida por la arcilla. A su vez el Cr (III) forma una variedad de polimeros en solución acuosa generando una gran afinidad de la arcilla por éste ⁽¹⁷⁾.

Los análisis DRX reportan la existencia de las fases cuarzo, caolinita y moscovita pero teniendo en cuenta las tarjetas de la Base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction data (ICDD) reportadas en el apéndice C, se puede apreciar que la moscovita y la illita tienen características estructurales muy similares haciendo difícil su diferenciación mediante esta técnica ⁽²⁾. Además la alta capacidad de intercambio catiónico encontrada en las arcillas analizadas indica que la fase encontrada es illita ya que ésta es una característica propia de las illitas y no de las moscovitas ^(15,16).

Los cationes intercambiados durante la modificación son en su mayoría Na^+ , Ca^{+2} y Mg^+ lo cual es evidenciado en la Tabla 4. Estos cationes son intercambiados por iones K^+ el cual al presentar un mayor tamaño iónico y una menor carga se une con menor fuerza a las láminas de la arcilla facilitando su posterior intercambio

por Cr (III) y favoreciendo así la adsorción de este último. Lo anterior se observa en la Figura 6 donde se aprecia que la muestra M-1 presentó la mayor cantidad de cationes intercambiados durante la modificación y fue la que obtuvo la mayor capacidad de adsorción de iones Cr (III).

En la Figura 7 se ve que la capacidad de adsorción de iones Cr (III) aumenta significativamente a partir de un pH igual a 2.5, encontrando un máximo a pH de 4.3 aproximadamente, lo que se atribuye a que el Cr (III) en contacto con el agua, se hidroliza ⁽⁸⁾. En especial el sulfato de cromo que es la sal utilizada como precursor, ésta a valores de pH básicos tiende a producir $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$ e H^+ lo que contribuye a aumentar la acidez del medio y facilitar la adsorción del cromo de la molécula $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$ la cual existe a pH mayores a 2.5 como lo demuestra en su trabajo Stünzi quien estudió la hidrólisis del Cr (III) en solución acuosa ⁽²⁷⁾. Si la solución se acidula agregando un ácido el equilibrio de la reacción se desplaza hacia la izquierda produciendo compuestos de mayor complejidad como los sulfatos de los cuales es difícil extraer el Cr (III). Otro hecho que favorece la adsorción de Cr (III) a pH mayores a 2.5 es que la carga superficial de la arcilla modificada se hace mas negativa al aumentar el pH lo que aumenta la atracción electrostática entre la superficie y los cationes Cr (III).

La velocidad con la cual se busca el equilibrio es independiente de la concentración inicial de la disolución alcanzando un 95% de saturación a las 15 horas de iniciado el proceso (Figura 9), ya que al ser mayor la concentración inicial también es mayor la velocidad de adsorción de cromo por parte de la arcilla y la C.A en el equilibrio (Figura 8). El fenómeno de adsorción ocurre hasta alcanzar el equilibrio entre la concentración de los iones en solución y los retenidos por la arcilla, por lo tanto la capacidad de adsorción de la arcilla modificada es mayor al aumentar la concentración inicial de cromo en solución ⁽⁸⁾. Esto concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo esquematizados en la Figura 10, pero es importante destacar que el porcentaje de adsorción aumenta a bajas

concentraciones (Figura 11), debido a la gran afinidad existente entre la arcilla modificada y el Cr (III).

Los resultados del proceso de regeneración de la arcilla con KOH demuestran que es posible su reutilización y debido a que durante el proceso de desorción se aumentó la relación masa de arcilla por volumen solución 10 veces con respecto a la adsorción es posible pasar el cromo de soluciones con concentraciones menores a 20 ppm a soluciones con concentraciones mayores a 100 ppm.

5. CONCLUSIONES

Las arcillas encontradas en el municipio de Oiba son de la familia de las caolinitas e illitas con un alto grado de sustituciones isomórficas que les proporciona una gran capacidad de intercambio catiónico.

Al modificar la arcilla con soluciones de KOH se produce intercambio catiónico, introduciéndose K^+ en el espacio interlaminaar favoreciendo así la adsorción de Cr (III).

De acuerdo a las variables analizadas la retención de cromo está influenciada por la composición mineralógica de la arcilla original, la concentración del reactivo tratante, la concentración inicial de cromo en solución y por el tipo de especie que forma el cromo en solución.

Las arcillas modificadas presentan gran capacidad de adsorción-desorción a bajas concentraciones, permitiendo de esta manera que sean adecuadas para ser utilizadas en la remoción de Cr (III), hasta concentraciones bajas y en efluentes poco contaminados con dicho metal.

BIBLIOGRAFÍA

1. ARREAGADA, R; BELLO, G; CID, R. "Utilización de la electrodiálisis para la retención de cromo y mercurio". Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, CYTED, Iberoamérica. 2000. p. 61-70
2. BAILEY, S.W. Cristal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification. Mineralogical Society. London. 1980. p. 1-123
3. BELEZA, V., BOAVENTURA, R. y ALMEIDA, M. Kinetics of chromium removal from spent tannig liquors using acetylene production sludge. En: Environmental Science & Technology. 2001. p. 4379-4383.
4. CLARK, A. The theory of Adsorption and Catalysis. Academic Press. Nueva York. 1967.
5. CRUZ, Jacobs. The nature of cohesion energy in kaolin minerals. Clay Conf. Madrid. 1972. p. 59-70
6. DAKIKY, M., KHAMIS, A. y MANASSRA, A. *Selective adsorption of Chromium (VI) in industrial wastewaters using low-cost abundantly available adsorbents* [Resumen]. Advances in Environmental Research. 2002. p. 533-540.
7. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Health Assessment Document for choromium. Final Report. EPA Publication No. EPA-600/7-83-014. 1984
8. ERIKSSON, E. Cation Exchange equilibria on clay minerals. Soil Sci. 1952 p. 103-113.

9. EWAN, Mac. Complex of clays with organic compounds. Faraday Soc. 1948. p. 349-367
10. FARRÉ M. y PUJOL O. "Reducción de la contaminación en la Curtición del Cromo". Dto. De Ingeniería Química. EU. de Ingeniería Técnica de Barcelona. 2000
11. FENDORF, Scott E, LAMBLE, Gerry, STAPLETON, Michael G, KELLEY, Michael J. and SPARKS, Donald. "Mechanisms of chromium (III) absorption on silica. Surface structure derived by extended x-ray absorption fine structure spectroscopy". Environment Science and Technology. Vol. 28. 1994. p. 284-289.
12. Final Report- Removal of metals from berkeley pit water using kad technology. Montana Tech of The University of Montana. MSE Technology Applications, Inc. Pennsylvania. 1999.
13. GARCIA, Sandra, e HIGUERA, Fabián. Reducción del cromo contenido en efluentes líquidos de la industria del cuero, mediante un proceso adsorción-desorción con algas marinas. Trabajo especial de grado, Ingeniería Metalúrgica y ciencia de materiales. Universidad industrial de Santander, Bucaramanga, Santander. 2000
14. GIACOMELLI E. Carla, AVENA Marcelo J., CAMARA Osvaldo R. And DE PAULI Carlos P. Some physicochemical properties of the chromium(III) hydrous oxide-aqueous solution interface. Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 169. p. 149-160. 1995.
15. GIESE, Jacobs. Surface energy calculations for moscovite. Nature. Phys. Sci. 1974. p. 580-581.
16. GRIM, Bray. The mica in argillaceous sediments. Am. Mineralogist. 1937. p. 813-829.

17. HINCKLEY, D.N. An x-ray spectrographic method for measuring base exchange capacity. *Am. Mineralogist*. 1962. p. 993-996.
18. INTERNATIONAL STANDARDS FOR DRINKING WATER. 3^{Ed} Edn. WHO. Génova. 1971.
19. JEAN E, Armando. Tratamiento de agua. Fundiutval, Venezuela. 1992 p. 128-131.
20. LOPEZ, Carlos. Manual de la fabricación aplicaciones y propiedades de los compuestos de cromo. MC Graw Hill. México. 1970. p.33-40.
21. Los efectos que el cromo causa sobre la salud, (2002). [On-line]. Disponible en: <http://www.telenocheinvestiga.com/notas /20-09-00/ecología.htm>
22. MACKENZIE, R.C. A micro-method for determination of cation exchange capacity of clay. *Clay Minerals Bull.* 1952. p. 230-204
23. MARCHAL, C.E. Layer lattices and base exchange clays. 1935. p. 433
24. NERI, Rolando, GONZÁLES, A; QUIÑONES, A y MENDOZA, J. Posibles daños a la salud de una comunidad abierta, por sales de cromo en el ambiente. *II Fisiología y patología del cromo. En: Salud publica en México. Vol.22. No.1. 1980. p. 85-90.*
25. PETRUZZELLI, D., PASSINO, R., y TIRAVANTI, G. Ion exchange process for chromium removal and recovery from tannery wastes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995 p. 2612-2617.
26. ROBERTSON, Brindley. Mineralogy of kaolin clays from Puga. *Tanganyika. Am. Mineralogist* 1954. p. 118-139.

27. STÜNZI, Hans. Marty werner early stages of the hydrolysis of chromium(III) in aqueous solution. Characterization of a tetrameric species. Inorganic Chemistry. Vol 22. 1983. p. 2145-2150.
28. TARASEVICH, Yu.I., KLIMOVA, G.M. "Complex-forming adsorbents based on Kaolinite, aluminium oxide and polyphosphates for extraction and concentration of heavy metal ions from water solutions". En: Elsevier. Applied Clay Science. 2000. p 95-101.
29. The chromium paradox in modern life. The Science of the Total Environment. Salem Harry Editor, USA. 1998
30. VOLZONE, Cristina. "Adsorción del Cromo en baños residuales de las curtiembres, por arcillas modificadas". En: Técnica y Ciencia. AQEIC No. 1 Argentina. 2003 p. 16-20.
31. VOLZONE, Cristina. "Retention of OH-AL complex by dioctahedral smectites". Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, CYTED, Iberoamérica. 1998. p. 115-123.
32. WACKER, W.E.C, VALLE,B.L. Nucleic acid and metals. Chromium, manganese, níkel, iron and other metals in ribonucleic acid from diverse biological sources. J.Biol. Chem. 1959
33. WARD, D.E., Recursos minerales de parte de los Departamentos de Norte de Santander y Santander. INGEOMINAS. N°13. 2ed., 1993. p. 10-23

Anexo A. Modelamiento del proceso de adsorción de cromo con la arcilla modificada.

En este anexo, se presenta el modelamiento matemático para la obtención de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, con el fin de describir el proceso de adsorción de Cr (III) con la arcilla.

Los datos de concentración de equilibrio experimentales se usaron para calcular la capacidad de adsorción, mediante la siguiente ecuación:

$$q_{\text{exp}} = \frac{(CI - CF) * VS}{WA} * 100 \quad (1)$$

Donde: q_{exp} = Capacidad de adsorción, en mg Cr / 100 g de arcilla.

CI = Concentración inicial de cromo en la disolución, en ppm

CF = Concentración final de cromo en la disolución, en ppm

VS = Volumen de la disolución de cromo, en litros

WA = Masa de la arcilla, en gramos.

En la Tabla 1 se presentan los datos experimentales usados para el cálculo de q_{exp}

Tabla 1. Datos experimentales usados para el cálculo de q_{exp}

Ci	Cf	C=Ci-Cf	q_{exp}
0	0	0	0
20,125	0,25	19,875	1,9875
60,235	28,272	31,963	3,1963
113	64,3	48,7	4,87
350	234	116	11,6
520	368	152	15,2

1. MODELO DE FREUNDLICH

Para el modelo de Freundlich se utilizó la siguiente expresión:

$$q = k \cdot C^{1/n} \quad (2)$$

Donde: q = Capacidad de adsorción, en mg Cr / 100 g de arcilla.

k = Constante de equilibrio (cm^3/mg)

C = Constante de equilibrio (mg/l)

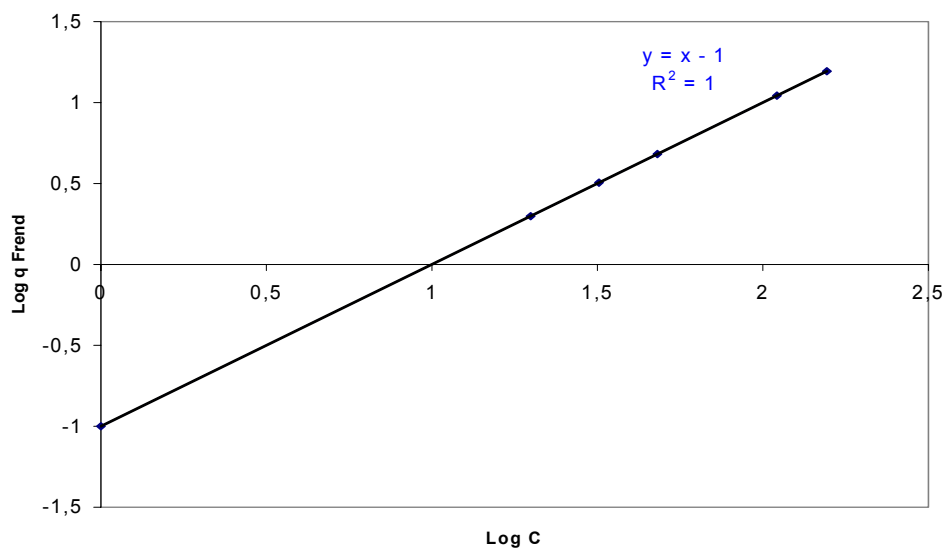
n = Relación de la distribución de los ligandos sobre la superficie sólida.

Para realizar la linealización de esta ecuación se tomó el logaritmo a ambos lados de la ecuación obteniéndose la siguiente expresión.

$$\log q = \left(\frac{1}{n}\right) * \text{Log}C + \text{Log}k \quad (3)$$

Tomando como base los valores reportados en la Tabla 1, se grafica $\log q$ versus $\log C$, de lo cual se obtiene una línea recta (Figura 1).

Figura 1. Ecuación de Freundlich linealizada



La pendiente de la línea recta encontrada es $m = 1$ que corresponde en el modelo de Freundlich a $1/n$ por lo tanto $n=1$ y un intercepto $b = -1$ que corresponde al $\log k$ de lo que se obtiene que $k=0.1$. De esta forma el modelo de Freundlich para la adsorción de cromo con la arcilla modificada M1 es:

$$q_{\text{Freundlich}} = 0.1 \cdot c \quad (4)$$

Reemplazando los datos experimentales en la ecuación (4), se obtienen los valores de $q_{\text{Freundlich}}$, los cuales se consignan en la Tabla 2.

Tabla 2. Datos experimentales ajustados al Modelo de Freundlich

C	q_{exp}	q_{Freundlich}	Δq_{Freundlich}
19,875	1,9875	1,9875	0
31,96345	3,196345	3,196345	0
48	4,8	4,8	0
110,2	11,02	11,02	0

La desviación estándar se calcula usando la ecuación:

$$\Delta = \sum (\Delta q_{\text{teórico}} - \Delta q)^2 / N - 1 \quad (5)$$

Donde $\Delta q_{\text{teórico}}$ corresponde a la diferencia entre la q experimental y el calculado mediante el modelo matemático; Δq corresponde al valor promedio de los $\Delta q_{\text{teóricos}}$ y N es el número de datos. Para este caso la desviación obtenida es de 0

2. MODELO DE LANGMUIR

Para el modelo de Langmuir se utilizó la siguiente expresión:

$$q = \frac{k * d * C}{(1 + K * C)} \quad (6)$$

Donde: q = Capacidad de adsorción, en mg Cr / 100 g de arcilla.

k = Constante de equilibrio (cm³/mg)

C = Constante de equilibrio (mg/l)

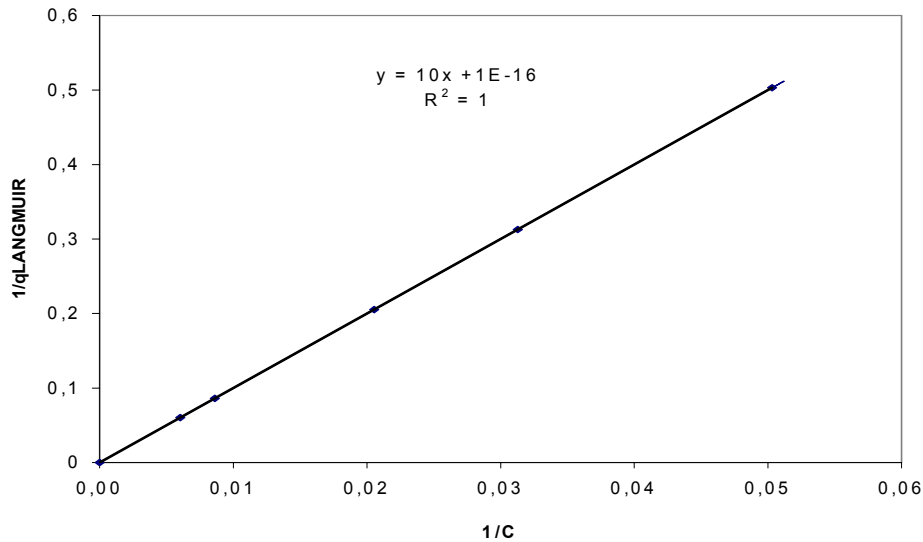
d = Constante que representa el agotamiento de una monocapa por unidad de adsorbente (mg adsorbidos/ g de adsorbente).

Cuando se ajustaron los datos a la ecuación de Langmuir, este modelo se representó tomando los inversos de ambos miembros de la ecuación de la siguiente manera:

$$\left(\frac{1}{q}\right) = \left(\frac{1}{k * d}\right) * \left(\frac{1}{C}\right) + \left(\frac{1}{d}\right) \quad (7)$$

Graficando 1/q experimental versus 1/C se obtiene una línea recta la cual se representa en la Figura 2 con una pendiente m = 10 y un intercepto b = 1E-16 de donde se obtiene que la constante d = 1E16 y la constante K = 1E-17.

Figura 2. Ecuación de Langmuir linealizada



Con estos parámetros la ecuación de Langmuir queda de la siguiente manera:

$$q_{LANGMUIR} = \frac{0.1 * C}{(1 + 1E - 17 * C)} \quad (8)$$

Utilizando la ecuación (8) se obtiene el valor de q de Langmuir usando los datos experimentales; estos valores se observan en la Tabla 3.

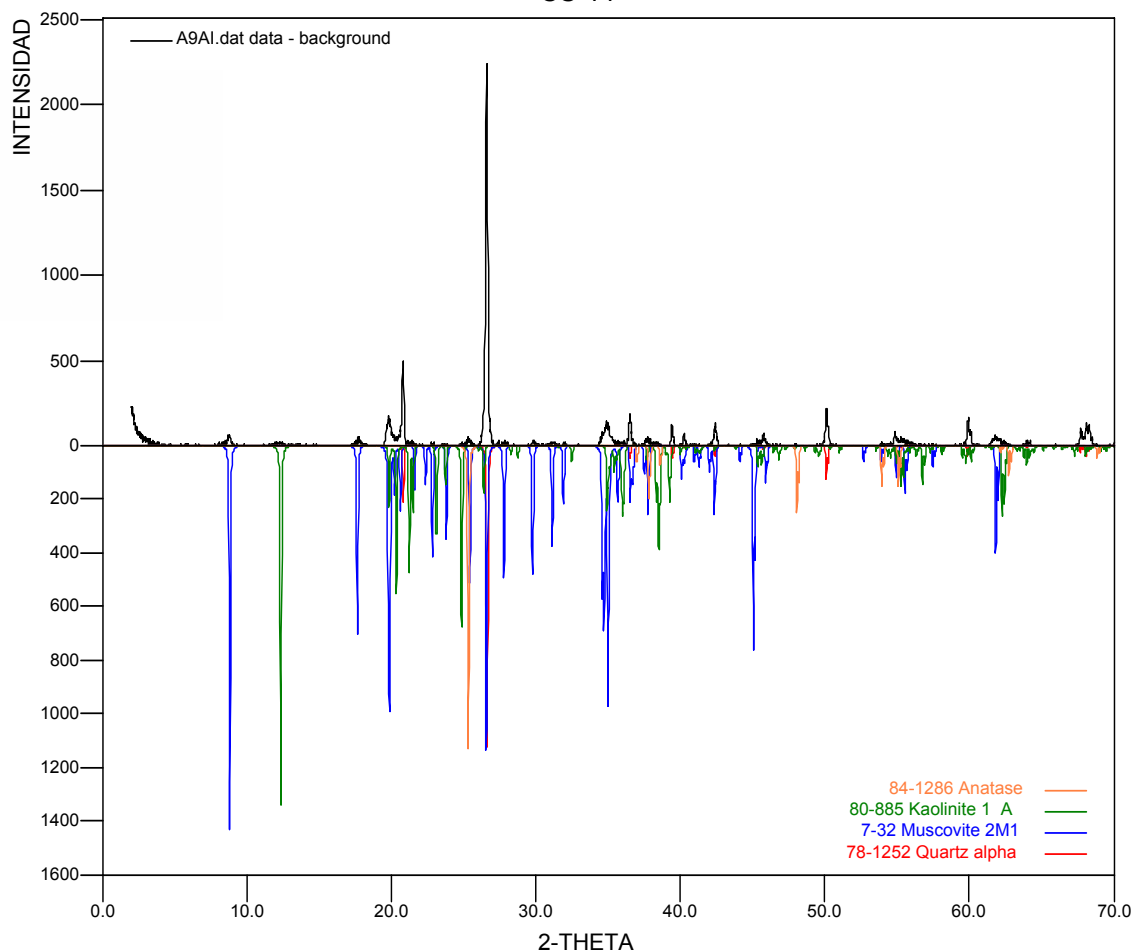
Tabla 3. Datos experimentales ajustados al modelo de Langmuir.

C	q_{exp}	$q_{Langmuir}$	$\Delta q_{Langmuir}$
19,875	1,9875	1,9875	0
31,963	3,1963	3,1963	0
48,7	4,87	4,87	0
116	11,6	11,6	0
166	16,6	15,2	0

La desviación estándar se calcula de la ecuación (5) obteniéndose un valor igual a 0.

Anexo B. DRX DE LAS ARCILLAS NATURALES

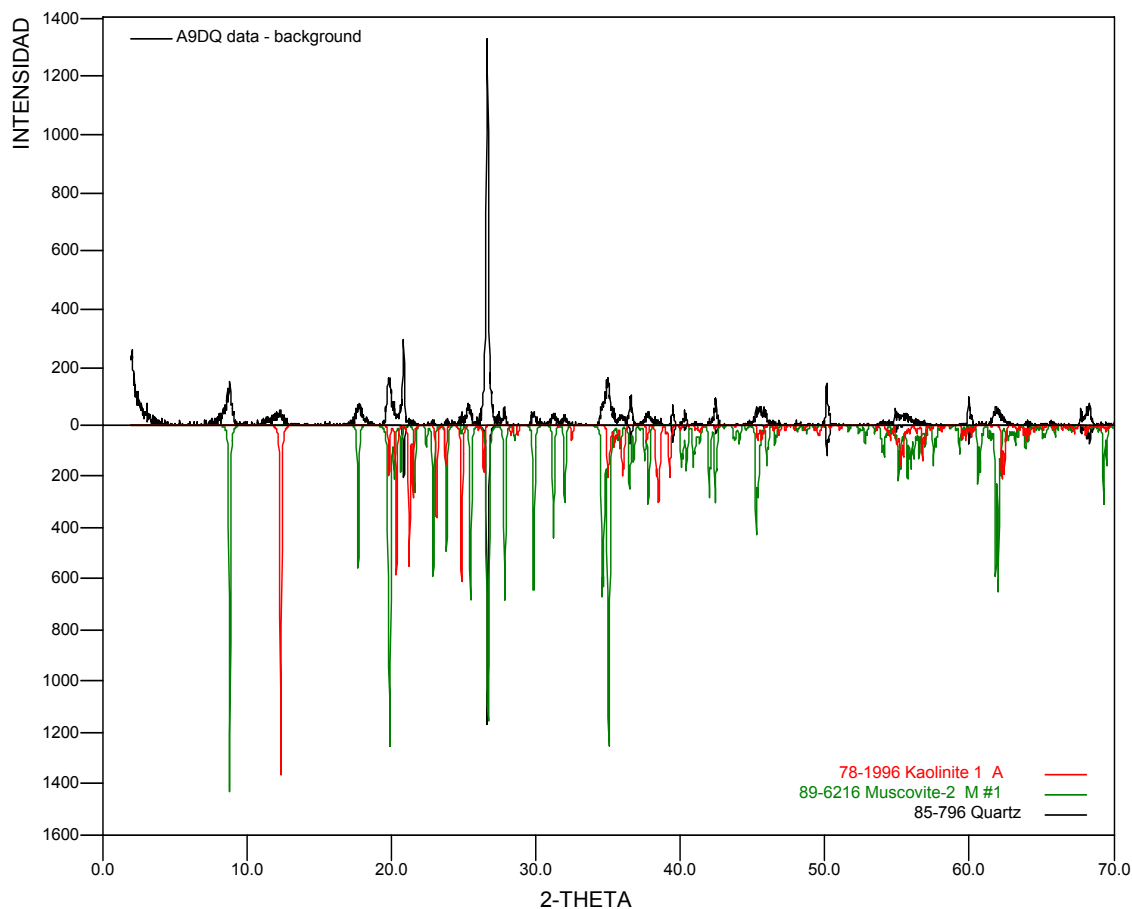
CS-14



*Se reporta en rojo los picos característicos.

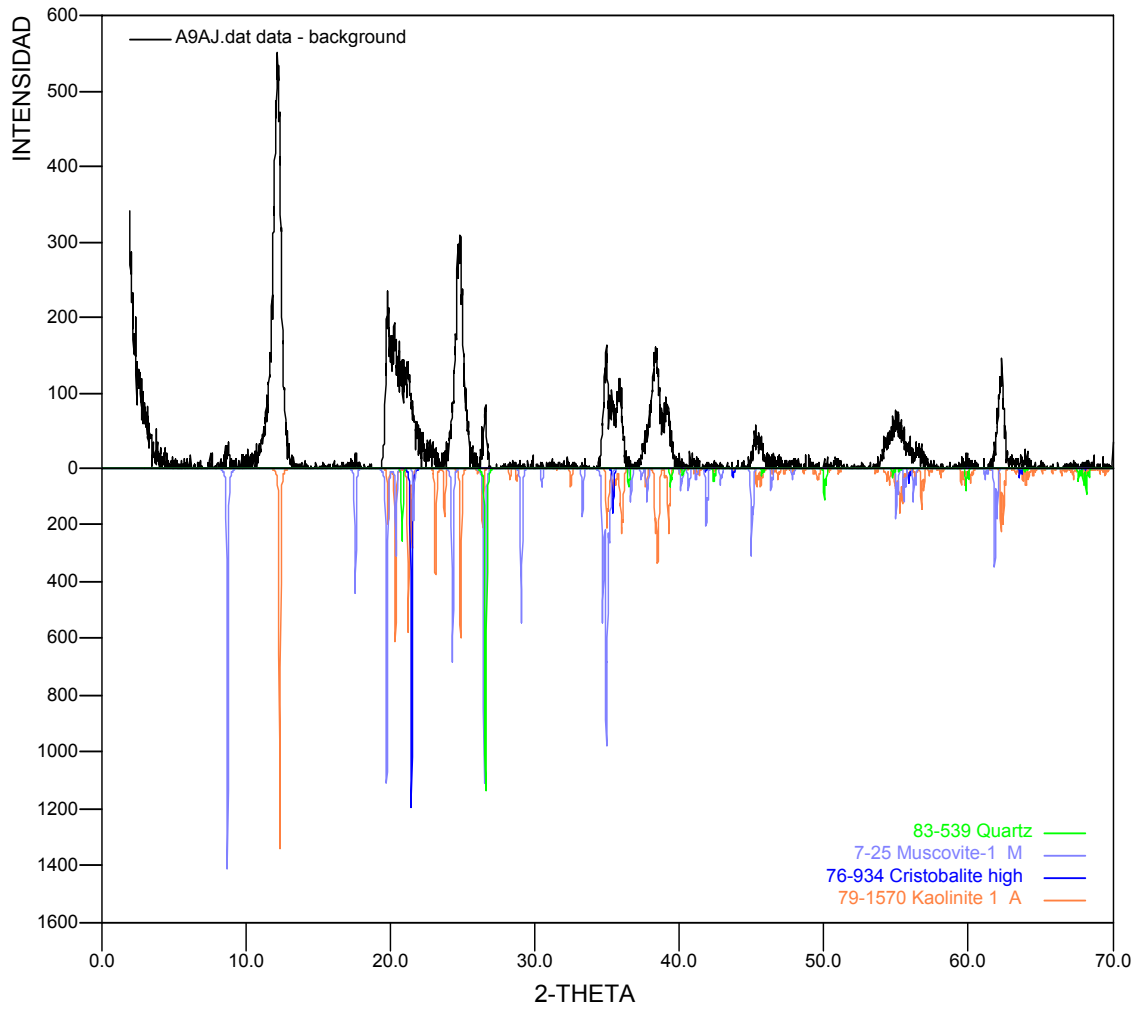
2-Theta	D-Spacing	Intensity	34.955	2.5648	32	52.745	1.7345	4
8.819	10.0191	33	35.953	2.4959	6	53.937	1.6985	8
12.307	7.1861	2	36.156	2.4823	3	54.344	1.6868	3
12.409	7.1269	2	36.526	2.4580	105	54.842	1.6726	38
17.762	4.9893	11	36.894	2.4343	3	55.061	1.6667	7
19.868	4.4649	69	37.402	2.4024	2	55.291	1.6601	12
20.353	4.3598	9	39.439	2.2829	83	55.743	1.6477	9
20.832	4.2606	336	39.995	2.2524	2	56.665	1.6233	5
21.160	4.1953	2	40.274	2.2375	40	56.863	1.6179	6
21.511	4.1275	8	41.170	2.1908	5	57.258	1.6081	9
22.323	3.9793	2	42.077	2.1457	4	59.946	1.5422	132
22.845	3.8894	3	42.419	2.1291	64	61.611	1.5046	7
23.188	3.8327	2	44.189	2.0479	2	63.712	1.4595	1
23.763	3.7413	8	45.016	2.0122	1	64.013	1.4536	23
24.942	3.5670	1	45.328	1.9990	13	64.226	1.4489	12
25.322	3.5143	12	45.752	1.9815	35	64.596	1.4417	5
26.619	3.3460	1461	45.992	1.9732	6	65.027	1.4340	1
27.813	3.2050	11	46.460	1.9529	3	65.785	1.4184	2
28.722	3.1056	2	46.720	1.9427	4	66.542	1.4040	2
29.836	2.9921	16	47.240	1.9225	3	67.720	1.3825	84
31.491	2.8385	2	48.599	1.8719	2	68.121	1.3754	97
31.928	2.8007	1	49.660	1.8343	3	68.334	1.3719	50
32.516	2.7514	4	50.123	1.8185	141			
34.604	2.5900	14	50.593	1.8028	1			

SS-14



2-Theta	D-Spacing	Intensity						
			38.954	2.3102	2	52.385	1.7451	4
			39.490	2.2801	31	54.161	1.6922	2
8.853	9.9804	36	40.068	2.2485	8	54.371	1.6860	3
12.340	7.1667	16	40.353	2.2332	19	54.874	1.6717	19
17.796	4.9798	22	40.962	2.2015	7	55.074	1.6661	6
19.817	4.4810	61	41.972	2.1508	2	56.348	1.6321	2
20.871	4.2527	196	42.445	2.1279	35	56.905	1.6167	2
21.302	4.1675	1	42.653	2.1180	5	58.074	1.5878	6
22.483	3.9513	8	42.939	2.1047	1	59.989	1.5412	29
22.881	3.8834	3	43.112	2.0965	3	60.694	1.5249	8
23.048	3.8557	3	43.701	2.0696	3	61.167	1.5140	2
24.907	3.5720	13	45.269	2.0021	5	61.501	1.5066	14
25.552	3.4832	6	45.427	1.9949	5	61.679	1.5025	3
26.654	3.3417	864	45.538	1.9903	6	62.309	1.4895	3
27.831	3.2030	17	45.791	1.9799	3	63.889	1.4557	3
28.272	3.1540	1	45.929	1.9743	12	64.518	1.4434	4
28.608	3.1177	1	46.415	1.9547	4	64.768	1.4388	2
29.901	2.9858	9	47.652	1.9068	3	65.354	1.4268	6
31.167	2.8673	8	48.074	1.8910	5	67.498	1.3878	2
31.986	2.7957	13	48.274	1.8837	2	68.150	1.3749	42
32.550	2.7486	5	48.834	1.8634	5	68.365	1.3712	34
34.541	2.5946	9	49.223	1.8496	3			
34.978	2.5631	49	49.544	1.8384	1			
36.155	2.4824	5	50.141	1.8178	87			
36.552	2.4563	47	50.321	1.8118	9			
37.826	2.3764	7	50.754	1.7973	3			
38.412	2.3415	2	51.009	1.7889	2			
38.714	2.3239	7						

C-USA



2-Theta	D-Spacing	Intensity			
			45.015	2.0122	5
10.045	8.7983	6	46.357	1.9568	7
12.355	7.1667	24	47.926	1.8963	3
17.572	5.0457	16	49.565	1.8372	10
20.812	4.2646	7	50.524	1.8050	2
21.454	4.1383	60	53.563	1.7097	9
23.150	3.8396	8	54.795	1.6740	7
26.609	3.3472	53	55.191	1.6629	19
28.256	3.1556	6	55.283	1.6601	8
35.005	2.5615	10	56.767	1.6208	12
38.541	2.3332	10	59.876	1.5437	13
39.385	2.2859	13	61.379	1.5092	5
40.332	2.2345	7	61.844	1.4990	22
41.278	2.1846	5	63.920	1.4552	13
41.554	2.1712	3	65.868	1.4167	8
41.769	2.1607	2	66.474	1.4053	6
41.871	2.1560	6	68.918	1.3615	7
41.946	2.1527	3	69.147	1.3577	3
42.396	2.1300	3			
42.849	2.1087	6			

ANEXO C. Tarjetas de la Base de datos PDF-2 del Internacional Centre for Diffraction data (ICDD).

*Se reporta en rojo los picos característicos.

Card Information

Names: Aluminum Hydroxide Silicate
Kaolinite 1 A
Formula: $\text{Al}_2 (\text{Si}_2 \text{O}_5) (\text{O H})_4$
PDF Number: 78-1996
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral COR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: triclinic **Space Group:** C1 (no. 0)
a: 5.15540 **b:** 8.94480 **c:** 7.40480
a: 91.700 **b:** 104.862 **g:** 89.822
Density (Dx): 2.598 **Z:** 2

Instrument Information

Wavelength: 0

Comments and Additional Information

ICSD Number: 063192
SD ICSD SG: C1 IT # is: 1 SG short form: C1
RM ATOM H 1 +1 8.00 Atoms not located in unit cell.
NT Rietveld profile refinement applied
Temperature factor: ITF
Source: Specimen from Keokuk, Iowa, USA.
Pattern: See PDF 00-014-0164 and 01-079-1570.
RM Cp. 66571 for calculated H-positions.
TT Calc. density unusual but tolerable.
TI Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite

Literature References

General: Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)
 Structure: Bish, D.L., Von Dreele, R.B. *Clays Clay Miner.* 37 289 (1989)

Peak Data

PeakList

h	k	l	d	I
0	0	1	7.1539	999
0	2	0	4.4704	156
-1	1	0	4.3612	460
-1	-1	1	4.1809	436
-1	1	1	4.1289	219
0	-2	1	3.8430	299
0	2	1	3.7412	125
0	0	2	3.5769	509
1	-1	1	3.4185	15
1	1	1	3.3737	160
-1	-1	2	3.1544	36
-1	1	2	3.1036	38
0	-2	2	2.8345	6
0	2	2	2.7531	56
-2	0	1	2.5630	92
-1	3	0	2.5630	92
1	3	0	2.5525	72
-1	-3	1	2.5332	76
1	-1	2	2.5186	42
-1	3	1	2.4985	87
2	0	0	2.4914	120
1	1	2	2.4860	70
0	0	3	2.3846	55
-2	0	2	2.3460	168
-1	-1	3	2.3384	126
1	-3	1	2.3353	174
-1	1	3	2.3060	26
1	3	1	2.2928	192
-1	-3	2	2.2515	23
0	4	0	2.2352	3
-2	-2	1	2.2313	2
-2	2	1	2.2199	6
-1	3	2	2.1968	20
2	0	1	2.1852	19
-2	2	0	2.1806	15
2	2	0	2.1720	6
0	-4	1	2.1518	2

0	-2	3	2.1306	16
0	4	1	2.1156	6
-2	-2	2	2.0905	2
0	2	3	2.0784	4
-2	2	2	2.0645	9
-2	0	3	1.9976	58
1	-3	2	1.9858	56
2	-2	1	1.9735	5
2	2	1	1.9530	21
1	3	2	1.9388	40
0	-4	2	1.9215	21
1	1	3	1.9075	6
-1	-3	3	1.8974	21
0	4	2	1.8706	19
-1	3	3	1.8464	21
-2	-2	3	1.8384	31
2	0	2	1.8355	26
-1	-1	4	1.8127	8
-2	2	3	1.8095	9
0	0	4	1.7885	24
2	-2	2	1.7092	22
-2	-4	1	1.6904	15
-3	1	1	1.6863	17
-1	5	0	1.6863	17
1	5	0	1.6806	25
-1	-5	1	1.6806	25
-2	0	4	1.6699	62
-2	4	0	1.6676	42
-1	5	1	1.6625	29
1	-3	3	1.6601	70
2	4	0	1.6601	70
0	-4	3	1.6557	46
-3	1	2	1.6484	27
0	2	4	1.6437	18
-3	1	0	1.6344	10
3	1	0	1.6307	14
-2	-4	2	1.6307	14
1	3	3	1.6202	70
1	-5	1	1.6202	70
0	4	3	1.6061	12
-2	4	2	1.6061	12
1	5	1	1.5958	3
-1	-5	2	1.5929	7
-1	-3	4	1.5864	30
-2	-2	4	1.5772	2

2	-4	1	1.5730	5
-1	5	2	1.5604	4
2	4	1	1.5518	27
-2	2	4	1.5518	27
-1	3	4	1.5458	27
-3	-1	3	1.5458	27
2	0	3	1.5370	24
-3	1	3	1.5370	24
1	1	4	1.5305	6
3	-1	1	1.5142	5
3	1	1	1.5088	4
-2	-4	3	1.5055	6
0	6	0	1.4899	102
-3	-3	1	1.4899	102
-3	3	1	1.4868	96
-2	4	3	1.4739	6
-3	-3	2	1.4694	10
0	-6	1	1.4676	8
-1	-1	5	1.4676	8
2	-2	3	1.4635	13
1	5	2	1.4577	20
-3	3	2	1.4577	20
-3	3	0	1.4537	20
-1	1	5	1.4537	20
0	6	1	1.4502	17
3	3	0	1.4480	12
2	2	3	1.4437	23
2	-4	2	1.4308	12
0	0	5	1.4308	12
0	-4	4	1.4173	10
-1	5	3	1.4173	10
-2	0	5	1.4056	12
2	4	2	1.4056	12
1	-3	4	1.3986	6
-3	-1	4	1.3986	6
-3	-3	3	1.3936	10
0	-6	2	1.3904	16
-3	1	4	1.3904	16
0	4	4	1.3765	22
-3	3	3	1.3765	22
3	-3	1	1.3696	9
1	3	4	1.3673	9
3	-1	2	1.3646	5
0	6	2	1.3612	6
3	1	2	1.3577	9

3	3	1	1.3577	9
-2	-4	4	1.3540	6
-2	-2	5	1.3518	13
0	2	5	1.3518	13
-1	-3	5	1.3411	45
-2	2	5	1.3313	1
-2	4	4	1.3222	2
-1	3	5	1.3099	39
2	0	4	1.3031	37
-2	-6	1	1.2919	14
-3	-3	4	1.2842	21
-4	0	1	1.2842	21
-2	6	0	1.2815	21
0	-6	3	1.2815	21
2	6	0	1.2762	8
-2	-6	2	1.2666	17
-3	3	4	1.2666	17
-1	5	4	1.2642	10
2	-2	4	1.2593	4
3	-3	2	1.2578	5
-2	6	2	1.2493	20
-3	-1	5	1.2457	26
4	0	0	1.2457	26
2	2	4	1.2427	21
-4	0	3	1.2427	21
2	-6	1	1.2386	20
-1	7	0	1.2386	20
-3	5	1	1.2372	19
-1	-7	1	1.2372	19
1	7	0	1.2352	17
-4	-2	2	1.2352	17
-4	-2	1	1.2344	18
-4	2	1	1.2344	18
-4	2	2	1.2313	11
-3	-5	2	1.2301	11
-1	7	1	1.2277	10
-1	-1	6	1.2277	10
2	6	1	1.2236	10
0	-4	5	1.2217	7
-3	5	2	1.2188	10
-1	1	6	1.2169	6
3	-1	3	1.2154	9
3	5	0	1.2134	6
1	-7	1	1.2134	6
3	1	3	1.2093	3

-2	-6	3	1.2068	5
-2	-4	5	1.2049	4
-4	2	0	1.2014	12
-4	-2	3	1.2014	12
1	7	1	1.1994	8
4	2	0	1.1986	8
1	-3	5	1.1964	7
0	0	6	1.1923	8
1	-5	4	1.1923	8
0	4	5	1.1890	5
-3	-5	3	1.1862	2
-1	7	2	1.1832	3
-2	6	3	1.1832	3
-2	4	5	1.1762	6
-4	0	4	1.1730	6
1	3	5	1.1721	6
-2	-2	6	1.1685	7
-3	5	3	1.1685	7
-3	-3	5	1.1660	4
0	-6	4	1.1620	3
0	-2	6	1.1607	3
1	5	4	1.1607	3
1	-7	2	1.1581	4
3	5	1	1.1581	4
-1	-5	5	1.1568	4
-2	2	6	1.1530	4

Card Information

Names: Potassium Sodium Calcium Aluminum Iron Magnesium Titanium SilicateHydroxide
Muscovite-2 M #1

Formula: $(K_{0.727} Na_{0.170} Ca_{0.011}) (Al_{0.933} Fe_{0.016} Mg_{0.011})_2 (Si_{0.782} Al_{0.221} Ti_{0.005})_4 O_{10} (OH)_2$

PDF Number: 89-6216

Quality: calculated

Subfiles: inorganic mineral FIZ

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic **Space Group:** C2/c (no. 15)

a: 5.1909 **b:** 9.0048 **c:** 20.1170

b: 95.773

Density (Dx): 2.783 **Z:** 4

Instrument Information

Wavelength: 0

Comments and Additional Information

Source: Specimen from Goto mine, Nagasaki Prefecture, Japan.

Temperature factor: ITF

TT Charge sum slightly deviates from zero.

NT Rietveld profile refinement applied

RM ATOM H 1 +1. 8.00 Atoms not located in unit cell.

ICSD Number: 087447

TI Crystal structure of dehydroxylated 2M1 sericite and its relationship with mixed-layer mica/smectite

Literature References

General: Calculated from ICSD using POWD-12++ ()

Structure: Tomita, K., Shiraki, K., Kawano, M. *Clay Sci.* **10** 423 (1998)

Peak Data

PeakList

h	k	l	d	I	
0	0	2		10.007	999
0	0	4		5.0037	427
1	1	0		4.4800	503
-1	1	1		4.4555	886
0	2	1		4.3926	146
1	1	1		4.2927	145
-1	1	2		4.2289	10
0	2	2		4.1060	211
1	1	2		3.9621	68
-1	1	3		3.8792	483
0	2	3		3.7321	411
1	1	3		3.5776	29
-1	1	4		3.4926	587
0	2	4		3.3469	510
0	0	6		3.3358	750
1	1	4		3.2018	595
-1	1	5		3.1235	53
0	2	5		2.9916	580
1	1	5		2.8635	397
-1	1	6		2.7950	273
0	2	6		2.6803	3

1	3	0	2.5903	290
-1	3	1	2.5903	290
2	0	0	2.5823	259
-2	0	2	2.5635	503
1	3	1	2.5572	835
-1	1	7	2.5117	46
0	0	8	2.5019	69
1	3	2	2.4818	9
-1	3	3	2.4610	230
2	0	2	2.4417	127
0	2	7	2.4137	16
-2	0	4	2.3950	124
1	3	3	2.3783	288
1	1	7	2.3202	2
-1	1	8	2.2703	4
0	4	0	2.2479	75
-2	2	1	2.2479	75
2	2	0	2.2400	53
-1	3	5	2.2296	81
-2	2	2	2.2296	81
2	0	4	2.2050	77
2	2	1	2.2050	77
0	4	2	2.1963	51
0	2	8	2.1869	27
-2	2	3	2.1817	53
-2	0	6	2.1493	136
2	2	2	2.1493	136
1	3	5	2.1290	287
-1	3	6	2.1004	11
2	2	3	2.0697	47
-1	1	9	2.0650	31
0	4	4	2.0530	72
-2	2	5	2.0318	19
0	0	10	2.0015	207
1	3	6	2.0015	207
0	2	9	1.9939	117
2	2	4	1.9811	15
-1	3	7	1.9719	156
2	0	6	1.9493	79
-2	2	6	1.9396	17
-2	0	8	1.8946	18
-1	1	10	1.8899	16
2	2	5	1.8859	7
1	3	7	1.8751	23
0	4	6	1.8660	31

-1	3	8	1.8484	13
-2	2	7	1.8431	12
0	2	10	1.8289	12
2	2	6	1.7888	3
1	1	10	1.7688	14
0	4	7	1.7688	14
1	3	8	1.7573	3
-2	2	8	1.7463	35
-1	1	11	1.7396	17
-1	3	9	1.7325	73
2	0	8	1.7128	34
-2	4	1	1.7003	22
-1	5	1	1.7003	22
2	4	0	1.6969	39
-3	1	2	1.6969	39
2	2	7	1.6931	41
-2	4	2	1.6931	41
-3	1	3	1.6791	32
0	4	8	1.6735	20
-2	4	3	1.6711	19
3	1	1	1.6711	19
1	5	2	1.6651	101
-2	0	10	1.6651	101
-1	5	3	1.6611	58
2	4	2	1.6551	40
1	3	9	1.6480	204
3	1	2	1.6408	76
-2	4	4	1.6408	76
1	1	11	1.6349	49
1	5	3	1.6349	49
-1	5	4	1.6266	63
-1	3	10	1.6266	63
2	4	3	1.6192	23
-3	1	5	1.6159	70
2	2	8	1.6008	79
-2	4	5	1.6008	79
1	5	4	1.5941	35
-1	5	5	1.5841	4
0	4	9	1.5841	4
-3	1	6	1.5721	18
-2	2	10	1.5617	23
3	1	4	1.5560	54
-2	4	6	1.5560	54
1	3	10	1.5468	15
1	5	5	1.5468	15

-1	5	6	1.5358	27
-1	3	11	1.5265	114
2	4	5	1.5265	114
-3	1	7	1.5229	62
2	0	10	1.5101	48
3	1	5	1.5052	31
0	6	0	1.4989	283
-3	3	1	1.4989	283
0	4	10	1.4951	173
1	5	6	1.4951	173
0	6	2	1.4842	30
-1	5	7	1.4842	30
3	3	1	1.4797	34
-2	2	11	1.4768	21
2	4	6	1.4736	28
-2	0	12	1.4701	31
-3	1	8	1.4701	31
-3	3	4	1.4665	12
0	2	13	1.4556	45
1	3	11	1.4556	45
3	1	6	1.4515	24
-3	3	5	1.4408	9
1	5	7	1.4408	9
0	6	4	1.4365	7
-1	3	12	1.4365	7
2	2	10	1.4317	24
3	3	3	1.4317	24
0	0	14	1.4296	20
-1	5	8	1.4286	19
2	4	7	1.4185	10
1	1	13	1.4185	10
0	4	11	1.4151	18
-3	1	9	1.4151	18
0	6	5	1.4053	2
-1	1	14	1.3978	12
-2	2	12	1.3978	12
-2	4	9	1.3942	14
1	5	8	1.3852	1
-3	3	7	1.3738	15
-1	5	9	1.3738	15
0	6	6	1.3687	12
2	4	8	1.3631	5
0	2	14	1.3631	5
3	3	5	1.3608	10
-3	1	10	1.3608	10

2	2	11	1.3545	153
-1	3	13	1.3545	153
2	0	12	1.3409	94
0	4	12	1.3409	94
0	6	7	1.3288	11
1	1	14	1.3288	11
-2	2	13	1.3239	26
3	3	6	1.3207	15
-1	5	10	1.3176	4
-1	1	15	1.3105	7
2	4	9	1.3077	6
-2	0	14	1.3077	6
-3	1	11	1.3046	6
2	6	0	1.2976	41
-4	0	2	1.2976	41
1	3	13	1.2952	77
-2	6	2	1.2952	77
-3	3	9	1.2931	54
4	0	0	1.2911	56
2	6	1	1.2911	56
0	6	8	1.2870	36
3	1	9	1.2870	36
-2	4	11	1.2840	18
0	2	15	1.2787	40
3	3	7	1.2787	40
1	5	10	1.2753	23
-2	6	4	1.2717	46
0	4	13	1.2717	46
4	0	2	1.2645	22
-1	5	11	1.2645	22
2	6	3	1.2618	13
-2	2	14	1.2558	10
2	4	10	1.2541	8
-2	6	5	1.2531	9
0	0	16	1.2509	27
-3	3	10	1.2509	27
-1	7	1	1.2477	53
-4	0	6	1.2477	53
0	6	9	1.2440	33
1	7	1	1.2440	33
2	6	4	1.2409	39
-3	5	3	1.2409	39

Card Information

Names: Potassium Aluminum Silicate Hydroxide
Illite-2 M #1 [NR]
Formula: (K , H₃ O) Al₂ Si₃ Al O₁₀ (O H)₂
PDF Number: 26-911
Quality: indexed
Subfiles: inorganic mineral COR FOR

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic **Space Group:** C2/c (no. 15)
a: 5.19 **b:** 9.00 **c:** 20.16
b: 95.18
Density (Dm): 2.790 **Density (Dx):** 2.820 **Z:** 4

Instrument Information

Wavelength: 0

Comments and Additional Information

Optical: A=1.579, B=1.602, Q=1.618, Sign=-, 2V=37 degrees
Colour: White
Unit Cell: Density calculated for K#1 no H3 O.
Source: Specimen from Tanakami-yama pegmatite, Shiga Prefecture, Japan.
Analysis: Chemical analysis (wt.%): Si O2 45.67, Al2 O3 36.88, Mn O 0.82, K2 O 8.90, H2 O 6.78, F 0.64, minor Na2 O, Fe O, Fe2 O3.
Structure: 2M#1 structure.
Pattern: To replace 00-009-0334 and 00-015-0603.

Literature References

General: Sekino et al. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* 189 (1973)

Peak Data

PeakList

h	k	l	d	I
0	0	2	10.000	90
0	0	4	5.0200	50

1	1	0	4.4800	16
-1	1	1	4.4400	14
-1	1	3	3.8900	8
0	2	3	3.7200	12
-1	1	4	3.4600	14
0	0	6	3.3400	100
1	1	4	3.2000	16
0	2	5	2.9880	18
1	1	5	2.8670	12
-1	1	6	2.7990	12
1	3	1	2.5580	12
0	0	8	2.5090	8
-1	3	3	2.4630	8
2	2	0	2.2410	4
1	3	6	2.0050	50
-3	3	1	1.4990	14

Card Information

Names: Silicon Oxide Quartz
Formula: Si O₂
PDF Number: 85-796
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral alloy COR FIZ PHR

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal **Space Group:** P3221 (no. 154)
a: 4.91180 **c:** 5.40340
Density (Dx): 2.651 **Z:** 3

Instrument Information

Wavelength: 0

Comments and Additional Information

ICSD Number: 027832
SD ICSD SG: P3221S IT # is: 154 SG short form: P3221
RM REM B Site occupation factor for O given by author greater than 1.
TT At least one TF missing.
Pattern: See PDF 01-078-2315, PDF 00-033-1161 and PDF 00-046-1045.
RM R(Bragg)=0.098, sample with some clay, sharp reflections, Cauchy profiles (too

wide).
RM RVP.
TI Application of the Pattern-Fitting Structure-Refinement Method to X-ray Powder
 Diffractometer Patterns
WY c a (P3221)
AF AX2

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Young, R.A., Mackie, P.E., Dreele, R.B.von *J. Appl. Crystallogr.* **10** 262 (1977)

Peak Data

PeakList					
	h	k	l	d	I
	1	0	0		4.2537 165
	0	1	1		3.3423 999
	1	1	0		2.4559 69
	0	1	2		2.2806 62
	1	1	-1		2.2358 21
	2	0	0		2.1269 35
	0	2	1		1.9791 19
	1	1	-2		1.8173 118
	0	0	3		1.8011 2
	0	2	2		1.6712 31
	0	1	3		1.6586 11
	1	2	0		1.6078 4
	1	2	-1		1.5410 71
	1	1	-3		1.4524 16
	3	0	0		1.4179 2
	2	1	-2		1.3816 35
	2	0	3		1.3745 53
	0	3	1		1.3715 52
	0	1	4		1.2875 11
	0	3	2		1.2555 19
	2	2	0		1.2279 11
	1	2	-3		1.1994 20
	2	2	-1		1.1974 12
	1	1	-4		1.1836 17
	1	3	0		1.1798 23
	1	3	1		1.1526 11

0	2	4	1.1403	3
2	2	-2	1.1179	1
3	0	3	1.1141	1