

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN COMPETITIVA DE IONES Cu, Ni Y Zn
SOBRE ARCILLA BENTONITICA MODIFICADA CON DODECIL
SULFATO DE SODIO

ANDREINA AGUILAR ACERO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2011

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN COMPETITIVA DE IONES Cu, Ni Y Zn
SOBRE ARCILLA BENTONITICA MODIFICADA CON DODECIL
SULFATO DE SODIO

ANDREINA AGUILAR ACERO

Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico

Director:

Ph. D Gustavo Neira Arenas

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2011

A mis padres Helena y Roberto, porque sin su apoyo, compañía incondicional y sin su amor, no sería nada.

A mis hermanos Cristian y David, por la paciencia que han tenido conmigo.

A Yurany, Gleinnys y Nicolás por soportar mi mal genio cuando las cosas no iban bien y por no dejarme flaquear.

A Reynel, por su amor y por darme el ánimo y las fuerzas que necesitaba para continuar.

Andre

AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos:

Al Doctor Gustavo Neira, docente de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y director de este trabajo, por su apoyo incondicional para el desarrollo del mismo y quien más que director ha sido un amigo.

Al Químico Arley por su invaluable colaboración en el desarrollo de este trabajo.

A Liliana Meza, por su colaboración, orientación y apoyo en la realización de este trabajo.

A Giovanny Villabona y Juan Pablo López, por la colaboración y apoyo brindados en el desarrollo de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCION.....	14
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	16
1.1. GENERALIDADES DE LOS MINERALES DE ARCILLA	16
1.2. MODIFICACIÓN DE LAS ARCILLAS	18
1.3. ADSORCIÓN.....	19
1.3.1. ISOTERMA DE LANGMUIR.....	20
1.3.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	21
2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	23
2.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS NATURAL Y MODIFICADA ...	23
2.2. MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA NATURAL	23
2.3. PRUEBAS PRELIMINARES DE ADSORCIÓN CON ARCILLA NATURAL Y MODIFICADA	24
2.3.1. DETERMINACIÓN DEL PH DE ADSORCIÓN	24
2.3.2. EFECTO DE LA CANTIDAD DE ARCILLA	24
2.4. ENSAYOS DE ADSORCIÓN	25
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	27
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA NATURAL Y MODIFICADA	27
3.1.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)	27
3.1.2. POTENCIAL Z	27
3.1.3. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO	28
3.2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS PRELIMINARES.....	28
3.2.1. DETERMINACIÓN DEL PH DE ADSORCIÓN	28
3.2.2. EFECTO DE LA CANTIDAD DE ARCILLA SOBRE LA ADSORCIÓN ...	29
3.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	29
3.3.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN EN SISTEMAS SIMPLES.....	29

3.3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN EN SISTEMAS BINARIOS.	34
3.3.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN EN EL SISTEMA TERNARIO.....	36
3.4. EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN COMPETITIVA.....	38
4. CONCLUSIONES.....	41
BIBLIOGRAFÍA.....	42
ANEXOS	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Configuración típica de la arcilla montmorillonita	17
Figura 2 Hinchamiento e hidratación de la arcilla.....	18
Figura 3 Clasificación de las isothermas de adsorción según Giles	19
Figura 4 Isothermas de adsorción. a) Arcilla natural, b) Arcilla modificada	30
Figura 5 Determinación de parámetros para la isoterma de adsorción de cobre en su forma lineal.	31
Figura 6 Determinación de parámetros para la isoterma de adsorción níquel en su forma lineal	31
Figura 7 Determinación de parámetros para la isoterma de adsorción de zinc en su forma lineal	32
Figura 8 Isotherma de adsorción del sistema Cu-Ni.....	35
Figura 9 Isotherma de adsorción del sistema Cu-Zn.....	35
Figura 10 Isotherma de adsorción de sistema Ni-Zn.....	35
Figura 11 Isotherma de adsorción del sistema ternario en arcilla natural.....	36
Figura 12 Isotherma de adsorción del sistema ternario en arcilla modificada	36
Figura 13 Comparación de las isothermas de cobre en cada sistema para arcilla modificada	37
Figura 14 Comparación de las isothermas de níquel en cada sistema para arcilla modificada	37
Figura 15 Comparación de las isothermas de zinc en cada sistema para arcilla modificada	38
Figura 16 Concentración inicial de metal en mayor proporción vs % de adsorción del sistema CuNi.....	39
Figura 17 Concentración inicial de metal en mayor proporción vs % de adsorción del sistema CuZn.....	39
Figura 18 Concentración inicial de metal en mayor proporción vs % de adsorción del sistema NiZn.....	40

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Parámetros de modificación.....	23
Tabla 2 Sistemas de adsorción ensayados, según el metal presente en la solución	25
Tabla 3 Tipos de enlaces presentes en el espectro IR de la arcilla natural	27
Tabla 4 Capacidad de intercambio catiónico de las arcillas natural y modificada..	28
Tabla 5 pH máximo para el cual el metal se encuentra estable en su forma catiónica.	28
Tabla 6 Parámetros de Langmuir y Freundlich para las isothermas de cobre, níquel y zinc	33
Tabla 7 Parámetros de Freundlich para las isothermas de cobre, níquel y zinc	34

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Disposiciones Legales para vertimientos en Colombia	44
Anexo B. Descripción de los ensayos de caracterización de la arcilla	44
Anexo C. Diagramas de Pourbaix para Cu, Ni y Zn	45
Anexo D. Resultados IR.....	48
Anexo E. Curva de potencial Z vs pH para las arcillas natural y modificada	49
Anexo F. Efecto de la cantidad de arcilla sobre la adsorción	50
Anexo G. Concentración inicial de metal en mayor proporción vs % adsorción en el sistema ternario.....	51
Anexo H. Porcentajes de adsorción de los sistemas simples, binarios y ternario en arcilla modificada	53

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN COMPETITIVA DE IONES Cu, Ni Y Zn SOBRE ARCILLA BENTONÍTICA MODIFICADA CON DODECIL SULFATO DE SODIO. *

AUTOR: AGUILAR ACERO, ANDREINA. **

Palabras claves: Arcilla, adsorción, competencia, cobre, níquel, zinc, Langmuir, Freundlich

Descripción: En este trabajo se modificó una arcilla bentonítica con el surfactante aniónico dodecil sulfato de sodio, con el fin de aumentar su capacidad de captación de iones metálicos. Se estudió la adsorción de los iones Cu, Ni y Zn en sistemas simples, binarios y ternarios, cada una de estas soluciones caracterizadas por la presencia de uno, dos o tres de estos iones respectivamente, con el objetivo de construir las isothermas de adsorción de los iones cuando se encuentran como único ión en solución, así como cuando se encuentran con otros iones de manera simultánea. También se realizó el ajuste de los datos de los sistemas simples a los modelos de las isothermas de Langmuir y de Freundlich

Los resultados muestran que la arcilla modificada tiene una mayor capacidad de adsorción que la arcilla natural, exhibiendo un aumento aproximado de 66%. La construcción de las isothermas tanto de los sistemas simples como de los sistemas binarios y el sistema ternario reveló que estas muestran un comportamiento característico de la isoterma de Langmuir. Al realizar el ajuste de los datos para los sistemas simples, se obtuvo un mejor ajuste al modelo de Langmuir que al de Freundlich, entendiéndose así que el proceso de adsorción sigue las consideraciones del modelo de Langmuir. También se observó que los porcentajes de adsorción de cada ion se mantienen iguales cuando la concentración inicial de los iones es igual, mientras que cuando esta concentración difiere, se favorece la adsorción del ión presente en mayor concentración inicial.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.
Director: Ph. D. Gustavo Neira Arenas.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF COMPETITIVE ADSORPTION OF IONS Cu, Ni AND Zn ON MODIFIED BENTONITE CLAY WITH SODIUM DODECYL SULFATE.*

AUTHOR: AGUILAR ACERO, ANDREINA **

KEYWORDS: Clay, adsorption, competitive, copper, nickel, zinc, Langmuir, Freundlich

Description: In this paper, bentonite clay was modified with the anionic surfactant sodium dodecil sulfate, to enhance their ability to attract metal ions. The adsorption of Cu, Ni, and Zn in simple, binary and ternary systems, each of them characterized by the presence of one, two or three ions respectively, was studied, with the aim of construct the adsorption isotherms when they are as single ion in solution and when they are with other ion simultaneously. Also the data of simple systems were fitted to Langmuir and Freundlich models.

The results show that the modified clay has a higher adsorption capacity than the natural clay, showing an increase approximately of 66%. The construction of isotherms in both simple systems as in binary and ternary systems revealed that these show a behavior characteristic of Langmuir isotherm. When adjusting the data for systems simple, it was obtained a better fit to the Langmuir model than the Freundlich, so is understood that the adsorption process follows the considerations of Langmuir model. It was also noted that the percentages of adsorption of each ion remain the same when the initial concentration of ions is equal, whereas when this initial concentration is different, is promoted the adsorption of the ion present in higher initial concentration.

* Grade work

** Physical Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School.
Director: Ph. D. Gustavo Neira Arenas

INTRODUCCION

Las industrias mineras, metalúrgicas, de electrónica y pintura generan aguas residuales con un contenido alto de metales, los cuales producen un efecto negativo sobre el ambiente al ser arrojados a los cuerpos de agua debido a que se llevan a cabo procesos de bioacumulación y biomagnificación en las cadenas alimenticias [8]. La lista de metales controlados ha aumentado conforme aumentan las preocupaciones ambientales y sanitarias, y la legislación ambiental en el mundo se vuelve cada vez más rigurosa.

En Colombia, el cobre, níquel y zinc, son considerados sustancias de interés sanitario¹, y la legislación, a través del decreto 1594/84 regula la descarga de estas sustancias en los cuerpos de agua. Recientemente, las leyes a este respecto se han hecho más estrictas, restringiendo la descarga de cobre de 3 a 1 mg/L y níquel de 2 a 0,2 mg/L [ANEXO A].

Para cumplir con la legislación, los métodos de recuperación de estos metales deben ser altamente eficaces. Sin embargo, los métodos utilizados tales como precipitación química, intercambio iónico, recuperación electrolítica, sedimentación, adsorción con carbón activado, entre otros, presentan limitaciones al alcanzar puntos de baja concentración de los metales presentes. Por ello es necesario encontrar nuevas formas de disminuir la carga contaminante, o aumentar la eficiencia de las técnicas actuales.

En los últimos años, se ha estudiado la posibilidad de usar arcilla, material que tradicionalmente ha sido usado en alfarería y como material de construcción, en diversas aplicaciones industriales. Recientes investigaciones [1, 3, 9, 14], han permitido observar que la adsorción de metales como Cu, Ni y Zn presentes en

¹ **Sustancia de Interés Sanitario:** Sustancias químicas, elementos o compuestos que pueden causar daños o son tóxicos para la salud humana o cualquier forma de vida. (Art. 20 del Dec. 1594/84)

efluentes industriales utilizando arcillas son bastante efectivas y producen buenos resultados a bajas concentraciones de dichos metales.

Gran cantidad de trabajos publicados han estudiado la adsorción de metales pesados en sistemas con un solo componente. Sin embargo, los efluentes industriales suelen contener diversos metales que deben ser removidos. Comprender como se lleva a cabo el proceso de adsorción en sistemas con varios componentes es de vital importancia para conocer las diferentes interacciones que se presentan en dichos sistemas.

Este trabajo se realizó con el fin de evaluar la adsorción de los iones Cu, Ni y Zn sobre arcilla montmorillonítica modificada con dodecil sulfato de sodio, obtener las isotermas de adsorción de dichos metales, determinar la afinidad de la arcilla por estos metales y establecer si existe competencia entre estos iones por los sitios de adsorción cuando se encuentran presentes de manera simultánea en solución.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

Las crecientes preocupaciones a nivel ambiental han permitido que la búsqueda de nuevos materiales y técnicas para aumentar la eficiencia de los procesos se hayan incrementado en los últimos años. Los desarrollos en esta materia han estado caracterizados por el análisis de materiales tradicionales y el descubrimiento de propiedades que los convierten en materiales con gran potencial en los procesos industriales.

Se ha observado que las arcillas son altamente eficaces para capturar iones positivos (cationes) sobre su superficie, lo cual las convierte en objeto de estudio para aplicaciones de recuperación de metales de efluentes industriales como material adsorbente.

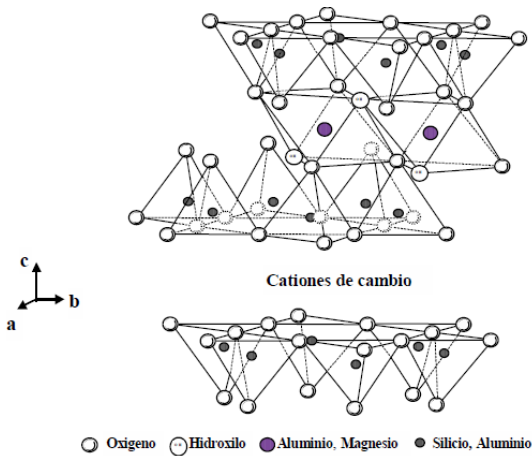
1.1. Generalidades de los minerales de arcilla

Se define a las arcillas como materiales terrosos, que presentan cierta plasticidad en presencia de agua. Están constituidos por láminas apiladas de cristales muy pequeños ($<2\mu\text{m}$), que se componen de Si, Al, H_2O y frecuentemente Fe, así como por metales alcalinos y alcalino-térreos y otras sustancias orgánicas y compuestos amorfos [2]. Estas láminas se mantienen unidas débilmente mediante fuerzas de atracción generadas por las cargas eléctricas residuales de cada lámina y estas cargas a su vez permiten la adhesión de cationes sobre las superficies interlaminares que pueden entrar y salir de dicho espacio [11].

La bentonita es un material formado por diversas arcillas, principalmente montmorillonita.

La arcilla denominada montmorillonita posee una estructura de tipo 2:1 en la cual se presentan tres arreglos, 2 tetraédricos y uno octaédrico, como se muestra en la figura 1.

Figura 1 Configuración típica de la arcilla montmorillonita



FUENTE [11]

La montmorillonita posee cierta capacidad de expansión que permite que los iones o moléculas puedan introducirse entre las láminas quedando retenidas por fuerzas electrostáticas. Al modificar estas arcillas se forma una estructura porosa estable en donde la distancia entre las láminas aumenta, potenciando su capacidad como adsorbente.

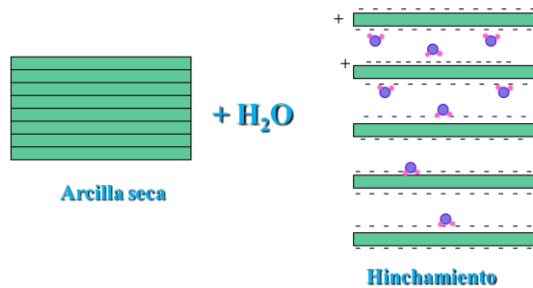
Las aplicaciones industriales de esta arcilla se derivan de sus características físico-químicas que se dan gracias a su alta superficie específica, tamaño de partícula micrométrico, a su morfología laminar (filosilicatos) y la presencia de carga eléctrica por sustituciones en la red o por defectos. Por esto, la arcilla tiene la capacidad de adsorber agua y compuestos polares, así como fijar e intercambiar iones presentes en el medio [9].

Otras características de las arcillas son:

- Superficie específica: Se define como el área de las superficies externa e interna de las partículas constituyentes. Se expresa en m^2/g .

- Capacidad de intercambio catiónico (CIC): Es la capacidad que tiene la arcilla de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie de los cristales que la forman. Se puede definir también como la suma de todos los iones que un material puede adsorber a determinado pH.
- Hidratación e hinchamiento: Consiste en la adsorción de agua en el espacio interlamilar que tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento

Figura 2 Hinchamiento e hidratación de la arcilla



FUENTE: AUTOR

1.2. Modificación de las arcillas

Las arcillas son susceptibles de ser modificadas con el fin de mejorar sus cualidades y características, y el tipo de modificación difiere según el fin específico que se le quiera dar a la arcilla [9]

La modificación con dodecil sulfato de sodio (SDS), la cual es objeto de este estudio, busca aumentar la carga superficial de la arcilla para promover una mayor adsorción de cationes sobre la arcilla. [3]

El dodecil sulfato de sodio es un surfactante aniónico, es decir, que posee una carga neta negativa. Es usado ampliamente en productos de aseo personal como pastas dentales y shampoo gracias a su carácter espumante. La molécula de SDS

es una cadena formada por doce átomos de carbono unida a un grupo sulfato, confiriéndole propiedades de carácter hidrofílico (cabeza polar) e hidrofóbico (cola apolar) [9].

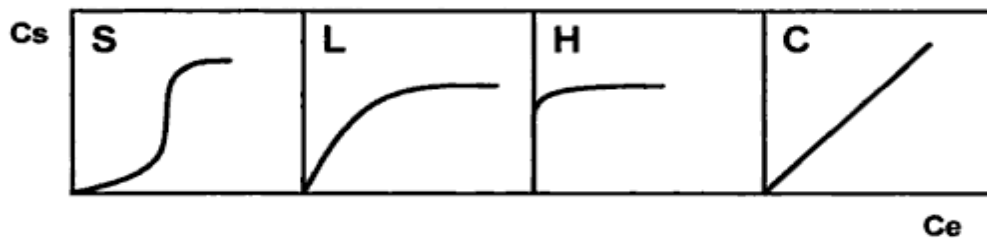
1.3. Adsorción

Se denomina adsorción al proceso en el cual las moléculas se concentran en la superficie de un material. Al material que se adsorbe se le conoce como adsorbato, y al material que adsorbe se le conoce como adsorbente.

La adsorción depende de diversos factores tales como carga de la superficie y área de la superficie del adsorbente, el pH, la temperatura del medio y las concentraciones de las especies presentes en solución. [12]. Los estudios de adsorción comúnmente se realizan variando la concentración del adsorbato y manteniendo constantes el pH, la temperatura y la cantidad del adsorbente.

El proceso de adsorción se puede representar mediante isotermas de adsorción las cuales son curvas que relacionan la cantidad de material adsorbido con su concentración en equilibrio. El mecanismo de adsorción está relacionado con la forma y curvatura de estas curvas y pueden clasificarse como isotermas de tipo S, L, H y C según Giles [5].

Figura 3 Clasificación de las isotermas de adsorción según Giles



FUENTE [5]

La isoterma tipo C es una línea recta que inicia en el origen. Significa que la concentración del adsorbato remanente en la solución y el adsorbido en el sólido

es la misma a cualquier concentración. Es generalmente usada como una aproximación para procesos a muy baja concentración.

La isoterma tipo L o de Langmuir describe la relación entre la concentración del adsorbato remanente en la solución y el adsorbido que disminuye al aumentar la concentración del soluto, generando una curva cóncava. Generalmente indica una saturación progresiva del adsorbato debido a una capacidad de sorción limitada

La isoterma tipo H es un caso particular de la isoterma tipo L que se distingue porque se exhibe una alta afinidad del adsorbente por el adsorbato en la cual para soluciones muy diluidas la adsorción es total

La isoterma tipo S es una curva sigmoidea que indica que la adsorción se favorece a altas concentraciones de soluto [7]

Este tipo de clasificación se basa en la observación y carece de fundamento matemático. Sin embargo, se han desarrollado diversos modelos matemáticos de adsorción, como el de Langmuir y el de Freundlich para el tratamiento de datos experimentales.

1.3.1. Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir se basa en los siguientes supuestos:

- El adsorbente tiene un número fijo de sitios de adsorción (capacidad máxima de adsorción)
- Las moléculas son adsorbidas en sitios bien definidos y energéticamente equivalentes y que distan uno de otro lo suficiente como para permitir la no interacción de moléculas adsorbidas con sitios adyacentes. [7]
- Las moléculas se adsorben formando una capa sobre la superficie del adsorbente (monocapa).

La formula general de la isoterma de Langmuir y su forma linealizada se muestran en las ecuaciones 1 y 2, respectivamente:

$$q = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (1)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max} K_L C_{eq}} + \frac{1}{q_{max}} \quad (2)$$

Donde

q = Cantidad de moléculas adsorbidas por unidad de masa de adsorbente (mg/g)

q_{max} = Cantidad máxima de moléculas que pueden ser adsorbidas (mg/g)

K_L = Constante de equilibrio (L/mg)

C_{eq} = Concentración de equilibrio en la solución (mg/L)

1.3.2. Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich, a diferencia de la isoterma de Langmuir, admite la posibilidad de que las moléculas adsorbidas interactúen con los sitios vacantes adyacentes.

Está dada por la ecuación 3:

$$q = K_F C_{eq}^n \quad (3)$$

En su forma lineal, la isoterma de Freundlich se expresa como se muestra en la ecuación 4:

$$\text{Log } q = \text{Log } K_F + n \text{Log } C_{eq} \quad (4)$$

Donde K_F y n son constantes empíricas relacionadas con la capacidad de adsorción máxima y la intensidad de la adsorción. Cuando $C_{eq} = 1$, el valor de K_F coincide con la cantidad de soluto adsorbido para dicha concentración, lo que hace que K_F sea considerado como una medida de la capacidad de adsorción del soluto [10].

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para la realización del proyecto se plantearon las siguientes etapas.

- Revisión bibliográfica
- Caracterización de la arcilla natural
- Modificación de la arcilla natural
- Caracterización de la arcilla modificada
- Pruebas preliminares de adsorción con arcilla natural y modificada
- Realización de los ensayos de adsorción con arcilla natural y modificada
- Elaboración del informe final

2.1. Caracterización de las arcillas natural y modificada

La arcilla usada, con una granulometría de -100 mallas fue sometida a los siguientes análisis para determinar los efectos de la modificación:

- Espectroscopía de infrarrojo (IR).
- Potencial Z (ZPC).
- Capacidad de intercambio iónico.

La descripción de estos análisis se presenta en el Anexo B.

2.2. Modificación de la arcilla natural

Con base en el estudio de las variables de modificación realizado en un proyecto anterior [9], en este trabajo se seleccionaron los parámetros para la modificación que dieron mejores resultados para el proceso de adsorción, como se muestra en la Tabla 1:

Tabla 1 Parámetros de modificación

PARAMETROS DE MODIFICACIÓN	
Concentración de agente modificante	50 mM
Relación de modificación (g arcilla/ L sin SDS)	30

Se puso en contacto en un erlenmeyer la arcilla natural con la solución de dodecil sulfato de sodio 50mM a una relación de 30 g de arcilla/ L de sln durante 3 horas en agitación constante a un pH = 4.0. Posteriormente, la arcilla fue centrifugada durante 12 minutos a 5000rpm. Una vez separada la arcilla de la solución se procedió a hacer el lavado de la arcilla, el cual se realizó 2 veces con agua destilada. Finalmente, se procedió a secar la arcilla a 50° C durante 2 días.

La arcilla resultante se maceró y se clasificó con un tamiz de malla 100 para su posterior uso.

2.3. Pruebas preliminares de adsorción con arcilla natural y modificada

Los ensayos preliminares se realizaron con el objetivo de conocer el comportamiento de las variables del proceso de adsorción y determinar las mejores condiciones experimentales del proceso.

2.3.1. Determinación del pH de adsorción

El efecto del pH sobre la adsorción y la estabilidad del metal fueron analizados a través del diagrama de Pourbaix para cada metal. En este diagrama se presentan las zonas de estabilidad de cada una de las especies que se pueden formar a distintos pH y concentraciones del metal, siendo posible visualizar las posibles condiciones de precipitación del mismo.

2.3.2. Efecto de la cantidad de arcilla

En un erlenmeyer se pusieron en contacto muestras de arcillas con soluciones de 10, 45 y 80 ppm de cobre, níquel y zinc respectivamente [9], manteniendo una relación de 10, 20 y 30 gramos de arcilla por litro de solución de metal durante dos horas en agitación constante [9]. Una vez finalizado este tiempo, se centrifugó y se separó el líquido sobrenadante para ser analizado por espectrofotometría de absorción atómica.

2.4. Ensayos de adsorción

Los experimentos de adsorción de metales pesados fueron llevados a cabo usando arcillas natural y modificada con una granulometría de -100 mallas.

Las soluciones sintéticas de cada uno de los metales fueron preparadas a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y agua destilada.

Para la realización de estos ensayos se definieron 7 sistemas de acuerdo con los iones metálicos presentes en la solución, como se muestra en la Tabla 2

Tabla 2 Sistemas de adsorción ensayados, según el metal presente en la solución

Sistema	Iones presentes	Concentración de cada ión en solución
Sistemas simples	1. Cu	10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150
	2. Ni	
	3. Zn	
Sistemas binarios	4. Cu-Ni	5, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75
	5. Cu-Zn	
	6. Ni-Zn	
Sistema ternario	7. Cu-Ni-Zn	10, 16.6, 23.3, 30, 36.6, 43.3, 50, 56.6

Los ensayos se llevaron a cabo en dos partes: En la primera parte, las soluciones contienen iones entre 10 y 170 ppm totales, a partes iguales para cada uno de los iones presentes (Tabla 2), con el fin de observar si se presenta competencia entre los iones cuando se encuentran de manera simultánea en solución en las mismas concentraciones iniciales. En la segunda parte, para los sistemas binarios se mantuvo la concentración de uno de los iones en 30ppm y se varió la concentración del otro ión entre 50 y 110 ppm. Para el sistema ternario, se mantuvieron constantes las concentraciones iniciales de dos iones (30 ppm cada uno) y se varió la concentración del tercer ión entre 50 y 110 ppm. Esto con el fin de observar si se presenta mayor favorabilidad en la adsorción del ión presente en mayor cantidad.

Se pesaron muestras de arcilla y se mezclaron con agua destilada. El pH de cada muestra fue ajustado entre 4 y 4,2 usando pequeñas cantidades de HCL 0,2 M y NaOH 0,5 M.

Las soluciones que contienen los iones de Cu, Ni y Zn fueron agregadas a las muestras con arcilla y agua de manera que se mantuviera la relación 10g arcilla/ L sln. Se procedió a agitar las muestras durante 150 minutos en un shaker. Después de agitación, se procedió a centrifugar a 3800 rpm durante 5 minutos. El líquido sobrenadante fue recogido llevar a cabo las determinaciones de Cu, Ni y Zn mediante espectrofotometría de absorción atómica (A.A.) y con base en los datos se llevó a cabo el cálculo del porcentaje del metal adsorbido.

La cantidad de iones metálicos adsorbidos por la arcilla fue calculada a partir de la ecuación 5:

$$q = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{m} \right) V \quad (5)$$

Donde

C_0 = Concentración inicial de metal en la solución (ppm)

C_{eq} = Concentración de equilibrio en la fase líquida (ppm)

V = Volumen de la solución (L)

m = Masa de arcilla (g)

q = Cantidad de metal adsorbida por unidad de masa de arcilla (mg/g)

El porcentaje de adsorción fue calculado a partir de la ecuación 6:

$$\%Ads = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) * 100 \quad (6)$$

Donde

C_0 =Concentración inicial (mg/L)

C_{eq} =Concentración en el equilibrio (mg/L)

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Caracterización de la arcilla natural y modificada

En este apartado se muestran los resultados de la caracterización de las arcillas usadas en este proyecto. Estos ensayos se hicieron con el fin de determinar los cambios producidos en la arcilla producto de la modificación.

3.1.1. Espectroscopía de infrarrojo (IR)

En el Anexo D se observan los espectros IR de las arcillas natural y modificada respectivamente. En ellos se pueden observar los picos característicos de una arcilla bentonítica, los cuales se identifican en la Tabla 3.

Tabla 3 Tipos de enlaces presentes en el espectro IR de la arcilla natural

FRECUENCIA (cm ⁻¹)	GRUPOS FUNCIONALES
3625.83	Vibraciones –OH
3448.66	Vibraciones –OH, Hidratación
1636.76	Vibraciones H–O–H
1031.92	Vibraciones Si–O
695.19	Cuarzo
535.01	Vibraciones Si–O

Además de los picos característicos observados en el espectro IR de la arcilla natural, en el espectro IR de la arcilla modificada también se observa, al igual que Reyes [9], la aparición de dos bandas entre 3000 y 2800 cm⁻¹, los cuales pertenecen a las vibraciones de los grupos metil y metileno de la molécula de SDS

3.1.2. Potencial Z

En el Anexo E se observa la curva de potencial Z vs pH de las arcillas objeto de este estudio. En ella se aprecia, para el rango de pH estudiado, que las arcillas natural y modificada presentan una carga superficial negativa a pH mayores a 2, por lo que se le considera un material con buenas propiedades para la adsorción

de cationes. La arcilla modificada un aumento de las cargas superficiales negativas, por lo que podría decirse que el proceso de modificación aumenta la habilidad de la arcilla para captar cationes.

3.1.3. Capacidad de intercambio catiónico

Los valores de la capacidad de intercambio catiónico para las arcillas natural y modificada se observan en la Tabla 4. Estos valores evidencian un aumento en la capacidad para captar iones que posee la arcilla debido al proceso de modificación, de manera similar a los resultados obtenidos por Reyes [9].

Tabla 4 Capacidad de intercambio catiónico de las arcillas natural y modificada

Muestra	CIC (meq/ 100 g arcilla)
Arcilla natural	53.2
Arcilla modificada	58.0

3.2. Resultados de los ensayos preliminares

3.2.1. Determinación del pH de adsorción

El análisis de los diagramas de Pourbaix derivó en la definición de un pH máximo en el cual los metales a adsorber se encuentran estables en su forma Cu^{+2} , Ni^{+2} y Zn^{+2} . Estos valores de pH se observan en la tabla 5.

Tabla 5 pH máximo para el cual el metal se encuentra estable en su forma catiónica.

Metal	Rango de pH
Cu	4 - 5
Ni	4 - 6
Zn	4 - 7.5

Para efectos de este estudio, se definió trabajar en un rango de pH inicial de adsorción entre 4 y 4.2 para favorecer la adsorción del metal en su forma catiónica

y evitar la precipitación de óxidos o hidróxidos de estos metales sobre la superficie de la arcilla.

3.2.2. Efecto de la cantidad de arcilla sobre la adsorción

La cantidad de metal adsorbido aumenta conforme aumenta la cantidad de arcilla en solución. Sin embargo, para bajas concentraciones de metal se obtienen porcentajes de adsorción cercanos al 80% para pequeñas relaciones de peso de arcilla/Volumen de solución, como se observa en el Anexo F. En este trabajo, utilizó una relación de 10 g arcilla/ Volumen de solución a fin de observar si en puntos cercanos a la saturación de la arcilla se presenta competencia entre los iones de interés en este trabajo.

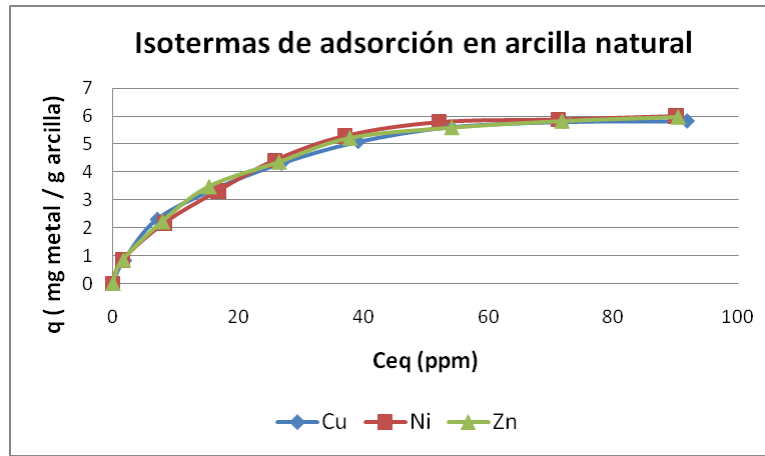
3.3. Isotermas de adsorción

A continuación se presentan los resultados de los ensayos de adsorción para los sistemas simples, binarios y el sistema ternario cuando la concentración inicial de los metales es la misma, y posteriormente se presentan los resultados de adsorción para diversas concentraciones iniciales de los metales en los sistemas binarios y en el sistema ternario. Las gráficas mostradas se construyeron utilizando las ecuaciones mostradas en el apartado 2.4.

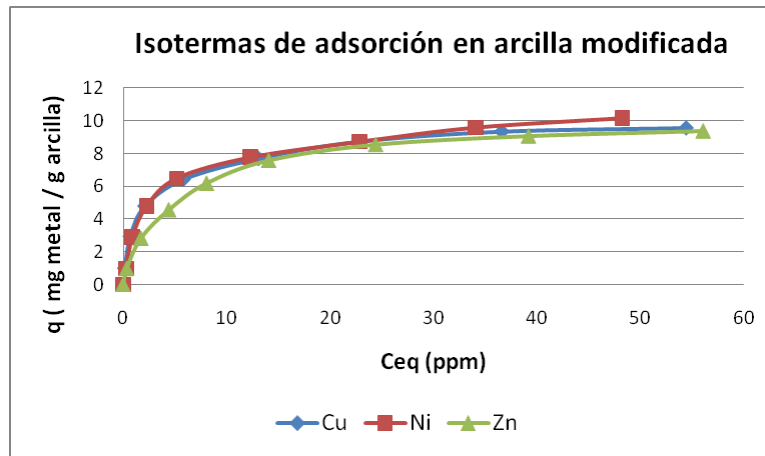
3.3.1. Isotermas de adsorción en sistemas simples.

En la figura 4, se presentan las isotermas de adsorción para cada uno de los sistemas simples en arcilla natural y modificada. Como se puede observar, la forma predominante de las curvas según la clasificación de Giles es de tipo L o isoterma de Langmuir. Si bien, esta clasificación está basada en las distintas formas de isotermas, puede dar una idea del tipo de modelo matemático que más se ajusta a los datos.

Figura 4 Isotermas de adsorción. a) Arcilla natural, b) Arcilla modificada



a)



b)

Los parámetros de K_L y q_{max} de las isotermas de Langmuir, y K_F y n de las isotermas de Freundlich y los coeficientes de regresión fueron obtenidos a través de las graficas de $\frac{1}{C_{eq}} vs \frac{1}{q}$ y $Log C_{eq} vs Log q$ respectivamente, como se puede observar en las figuras 5, 6 y 7.

Figura 5 Determinación de parámetros para la isoterma de adsorción de cobre en su forma lineal. (a) Ajuste al modelo de Langmuir, (b) Ajuste al modelo de Freundlich

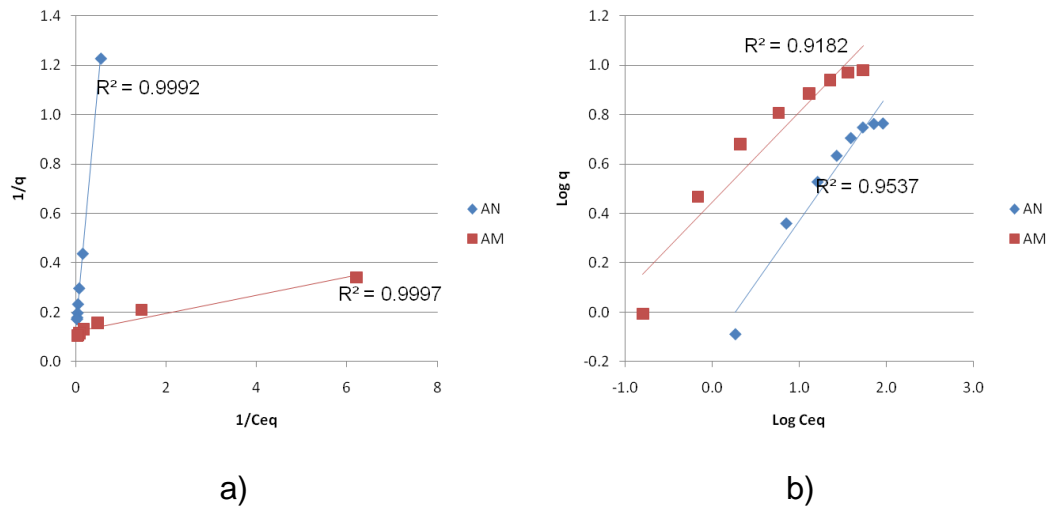


Figura 6 Determinación de parámetros para la isoterma de adsorción níquel en su forma lineal. (a) Ajuste al modelo de Langmuir, (b) Ajuste al modelo de Freundlich

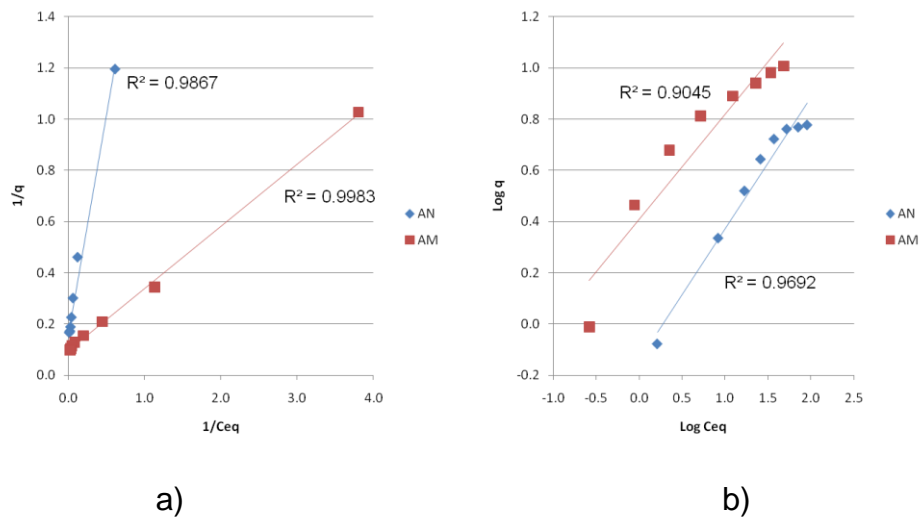
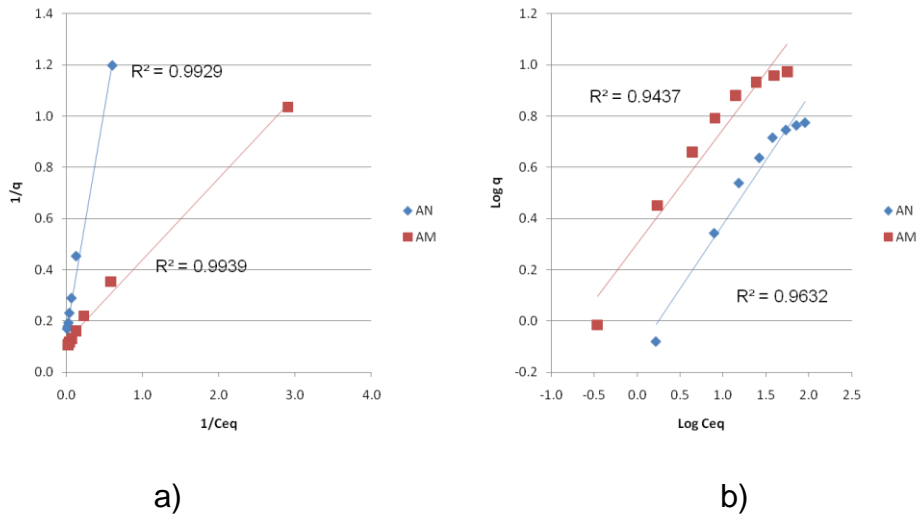


Figura 7 Determinación de parámetros para la isoterma de adsorción de zinc en su forma lineal. (a) Ajuste al modelo de Langmuir, (b) Ajuste al modelo de Freundlich



Los parámetros calculados se encuentran en la Tabla 6. Analizando los coeficientes de regresión, se observa que las curvas presentan un buen ajuste tanto al modelo de Langmuir como para el modelo de Freundlich. Sin embargo, estos coeficientes de regresión son ligeramente más altos para el modelo de Langmuir y sumados a la forma predominante de las isothermas obtenidas, se puede afirmar que la adsorción está sujeta a los argumentos de dicho modelo.

Según los parámetros obtenidos para los modelos de adsorción de Cu, Ni y Zn, la capacidad de adsorción aumenta de valores entre 5.94 y 6.55 mg/g para la arcilla natural a valores de entre 8.30 y 10.01 mg/g para la arcilla modificada, lo que indica que la modificación de la arcilla aumenta la capacidad de adsorción del material, tal y como observó Reyes [9]. De igual manera, los valores de K_L también presentaron un aumento, pasando de valores entre 0.077 y 0.099 l/g para la arcilla natural, a valores entre 0.37 y 0.82 l/g para la arcilla modificada, mostrando que existe una mayor afinidad del adsorbente y el adsorbato en el caso de la arcilla modificada.

El valor de K_F está directamente relacionado con la capacidad de adsorción. Valores altos de este parámetro indican que el adsorbente posee una alta capacidad de adsorción. El parámetro n es una medida de la favorabilidad de la adsorción. Con los datos obtenidos, se puede afirmar que con respecto a la arcilla natural, la capacidad de adsorción (K_F) de la arcilla modificada es aproximadamente 3 veces mayor. A su vez, los valores de n de la arcilla modificada, menores a los obtenidos para la arcilla natural, revelan una mayor favorabilidad en la adsorción. Estas observaciones aplican para todos los metales (Cu, Ni y Zn), bajo las condiciones de ensayo aplicadas.

Tabla 6 Parámetros de Langmuir y Freundlich para las isotermas de cobre, níquel y zinc

Metal	Arcilla	Isotherma de Langmuir			Isotherma de Freundlich		
		K_L	q_{max}	R^2	K_F	n	R^2
Cu	AN	0.0770	6.5445	0.9992	0.7350	0.5031	0.9537
	AM	0.8161	8.4388	0.9997	2.7861	0.3664	0.9182
Ni	AN	0.0990	5.9347	0.9867	0.7251	0.5128	0.9692
	AM	0.4135	10.010	0.9983	2.5615	0.4089	0.9045
Zn	AN	0.0938	6.1013	0.9929	0.7497	0.5017	0.9632
	AM	0.3777	8.3056	0.9939	2.0096	0.4449	0.9437

Como se puede observar en las figuras 5a, 6a y 7a, en el ajuste de la isoterma de Freundlich se observan dos regiones, cada una de las cuales se podría representar por diferentes parámetros K_F y n , por lo cual se realizó un nuevo ajuste dividiendo la línea de tendencia en dos segmentos de recta, tomando para el primer segmento los 4 primeros datos experimentales, y para el segundo segmento los últimos 4 datos.

Los parámetros encontrados se muestran en la tabla 7. El análisis de estos datos permite afirmar que para los datos que componen el segundo segmento de recta

hay una excelente favorabilidad de adsorción tal y como lo indica el valor de n . Este mismo parámetro para los datos que componen el primer segmento de recta muestran que la adsorción no es favorable a bajas concentraciones.

Tabla 7 Parámetros de Freundlich para las isotermas de cobre, níquel y zinc

Metal	Arcilla	Primer segmento			Segundo segmento		
		K_F	n	R^2	K_F	N	R^2
Cu	AN	0.5951	0.6213	0.9841	2.8967	0.1589	0.8502
	AM	2.9451	0.5238	0.9583	5.2650	0.1544	0.9456
Ni	AN	0.6202	0.5973	0.9996	3.2787	0.1367	0.8815
	AM	2.6086	0.6370	0.9620	4.6827	0.2008	0.9970
Zn	AN	0.6200	0.6088	0.9963	2.9717	0.1560	0.9845
	AM	1.8884	0.5905	0.9947	5.1333	0.1533	0.9661

3.3.2. Isotermas de adsorción en sistemas binarios.

Las figuras 8, 9 y 10 muestran las isotermas de adsorción en arcilla natural y modificada de los sistemas Cu-Ni, Cu-Zn y Ni-Zn, respectivamente. Al igual que las curvas trazadas para los sistemas simples, estas curvas presentan un comportamiento tipo L.

Se puede observar claramente que en cada sistema tanto para arcilla natural como modificada, la adsorción de los iones en cada sistema tienen un comportamiento similar, fuerte indicativo de que para las mismas concentraciones iniciales de cada metal presente en el sistema, no hay competencia. De manera similar a la adsorción de iones en el sistema simple, se observa también que las curvas para arcilla modificada presentan un incremento en la cantidad de metal adsorbida por gramo de arcilla modificada de aproximadamente 1.5 mg/g respecto de la arcilla natural en los puntos en donde la isoterma de adsorción es estable, esto es, a partir de ciertas concentraciones de equilibrio, la capacidad de adsorción de la arcilla no presenta una variación significativa.

Figura 8 Isotherma de adsorción del sistema Cu-Ni

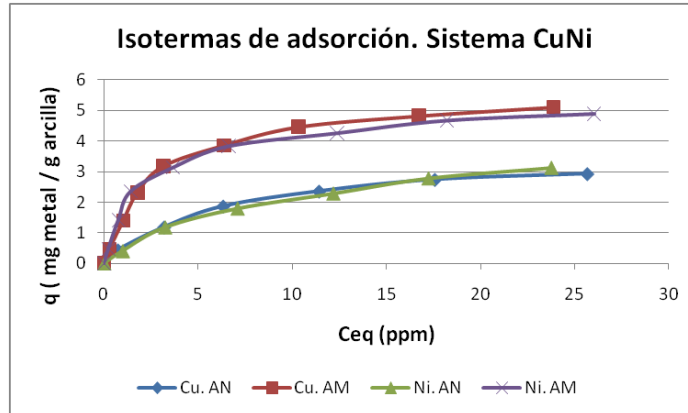


Figura 9 Isotherma de adsorción del sistema Cu-Zn

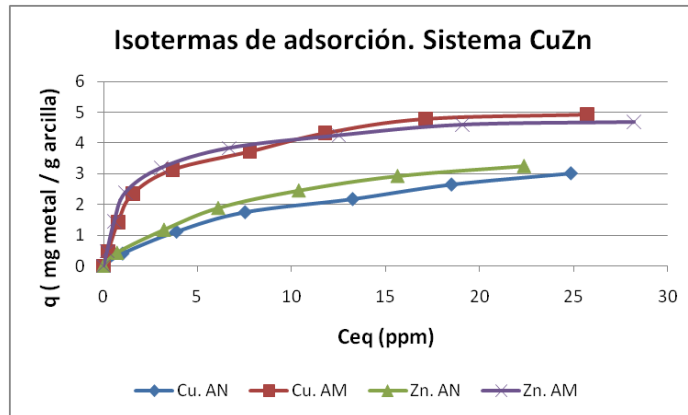
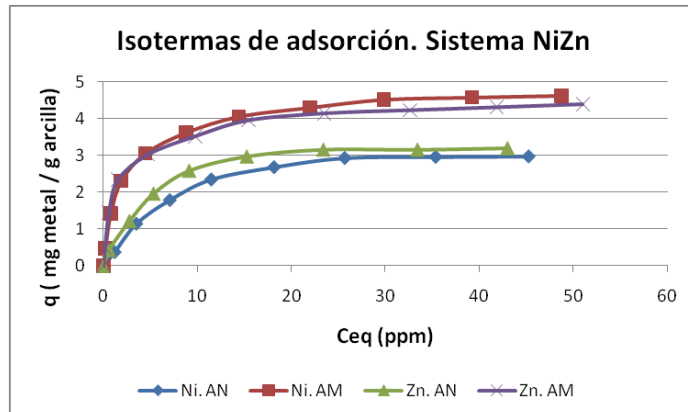


Figura 10 Isotherma de adsorción de sistema Ni-Zn



3.3.3. Isotermas de adsorción en el sistema ternario.

En las figuras 11 y 12 se muestran las isotermas del sistema ternario para arcilla natural y modificada respectivamente. Allí se observa que al igual que en los sistemas sencillos y binarios, las isotermas muestran un comportamiento de isotermas tipo L.

Al comparar las dos gráficas se puede notar que la capacidad de adsorción de la arcilla modificada es ligeramente mayor que la capacidad de adsorción de la arcilla natural para el rango de concentraciones analizado, pasando de valores entre 2 y 2.5 mg/g para la arcilla natural a valores entre 2.5 y 3.5 para la arcilla modificada. Esto representa una variación en la adsorción de entre 8 y el 25% aproximadamente.

Figura 11 Isotherma de adsorción del sistema ternario en arcilla natural

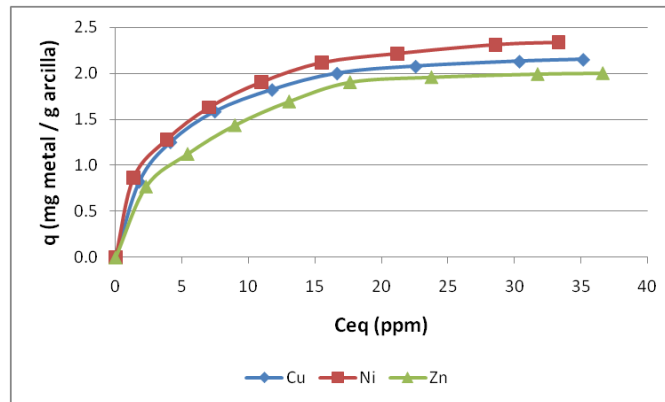
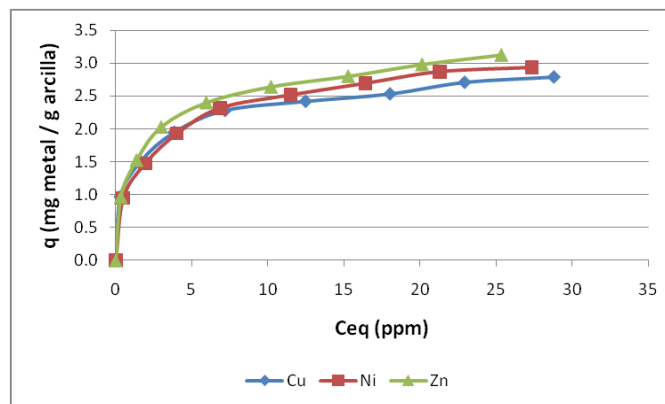


Figura 12 Isotherma de adsorción del sistema ternario en arcilla modificada



Comparando las isothermas de adsorción de cada metal, para cada uno de los sistemas estudiados (figuras 13, 14 y 15), se puede observar que hay una disminución en la adsorción del metal a una relación cercana a $1:1/2:1/3$ entre los sistemas simples, binarios y ternario, respectivamente. Esto indica que la adsorción de cada metal se ve disminuida por la presencia de los demás cationes en una manera uniforme.

En las mismas figuras se observa como la cantidad de metal adsorbida en presencia de otros iones es siempre inferior a la cantidad adsorbida del ión individual.

Figura 13 Comparación de las isothermas de cobre en cada sistema para arcilla modificada

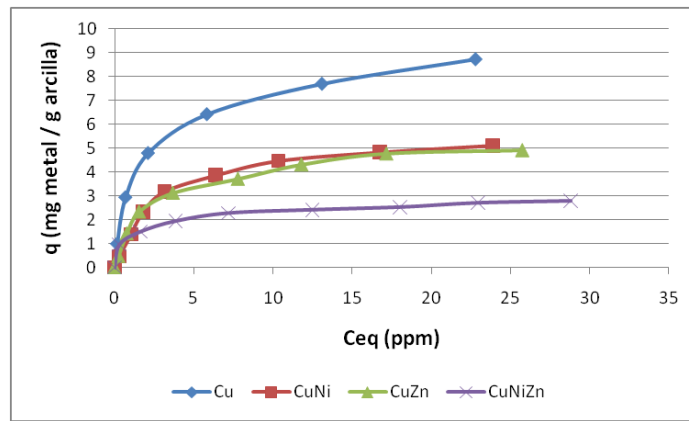


Figura 14 Comparación de las isothermas de níquel en cada sistema para arcilla modificada

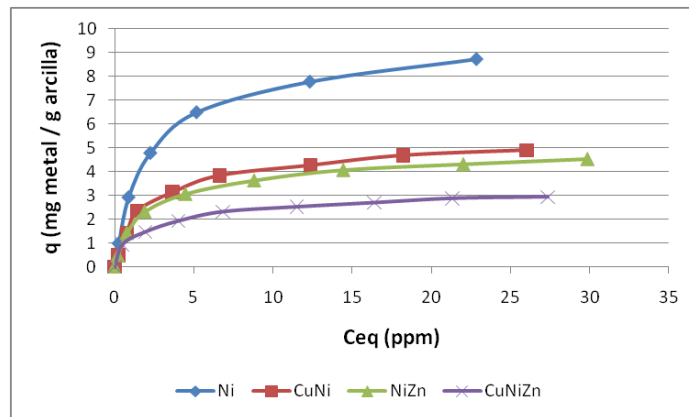
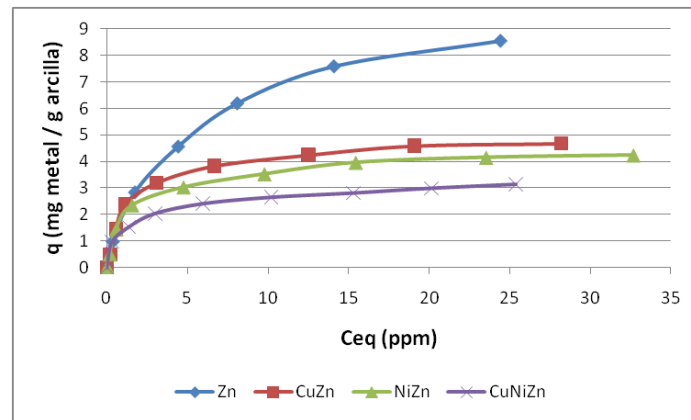


Figura 15 Comparación de las isotermas de zinc en cada sistema para arcilla modificada

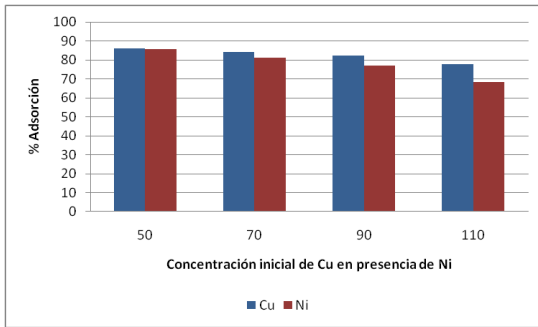


3.4. Evaluación de la adsorción competitiva

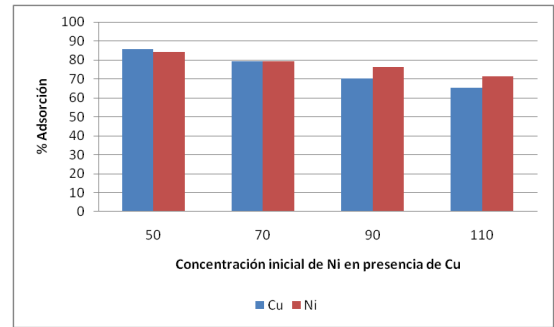
En las figuras 16, 17 y 18, se observan los porcentajes de adsorción en sistemas binarios, cuando la concentración inicial de uno de los metales es mayor respecto al otro metal. En estas figuras se puede observar que al aumentar la concentración de uno de los iones presentes, disminuye el porcentaje de adsorción de cada metal, indicando la disminución de sitios activos por la posible saturación del material.

Se observa también que el porcentaje de adsorción para el cobre cuando este se encuentra en mayor concentración inicial en los sistemas binarios es mayor que para el níquel y el zinc en las mismas condiciones, indicando una mayor selectividad de la arcilla por este metal.

Figura 16 Concentración inicial de metal en mayor proporción vs % de adsorción del sistema CuNi a) $C_0Ni=30$ ppm, $C_0Cu=50, 70, 90, 110$ ppm, b) $C_0Cu=30$ ppm, $C_0Ni=50, 70, 90, 110$ ppm

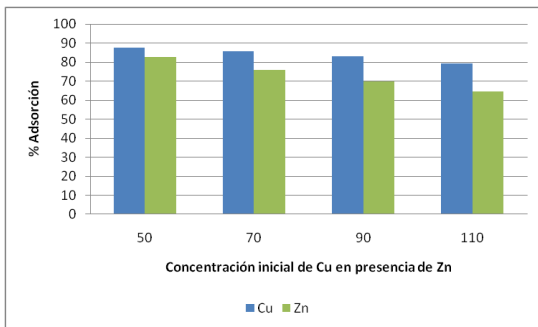


a)

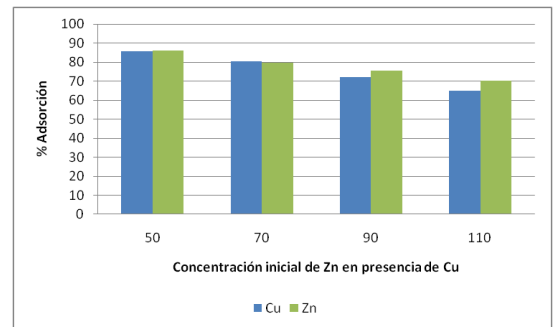


b)

Figura 17 Concentración inicial de metal en mayor proporción vs % de adsorción del sistema CuZn a) $C_0Zn=30$ ppm, $C_0Cu=50, 70, 90, 110$ ppm, b) $C_0Cu=30$ ppm, $C_0Zn=50, 70, 90, 110$ ppm

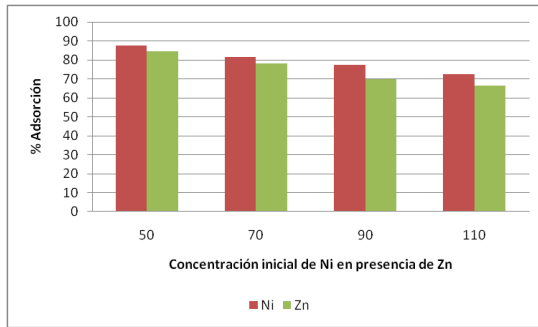


a)

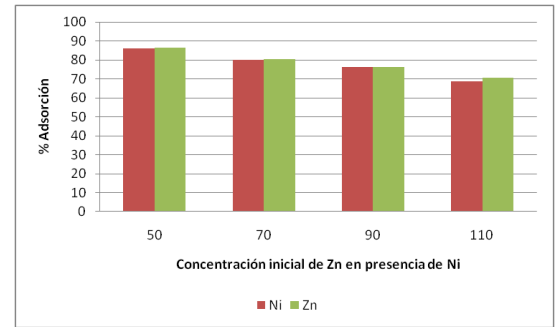


b)

Figura 18 Concentración inicial de metal en mayor proporción vs % de adsorción del sistema NiZn a) $C_0Zn=30$ ppm, $C_0Ni=50, 70, 90, 110$ ppm, b) $C_0Ni=30$ ppm, $C_0Zn=50, 70, 90, 110$ ppm



a)



b)

En el Anexo G se presentan los resultados de adsorción para el sistema ternario, variando la concentración de uno de los metales y conservando la concentración inicial de los otros dos. Se puede observar en estas gráficas que, al igual que en los sistemas binarios, el metal que se encuentra en mayor cantidad presenta una mayor adsorción respecto a los metales que están en menor concentración inicial. Al aumentar la concentración del metal, no solo disminuye el porcentaje de adsorción de este, sino también el porcentaje de adsorción de los otros metales, indicando que seguramente los iones tienen igual oportunidad de ocupar sitios activos, pero esa posibilidad se ve disminuida por la competencia que ofrecen los otros iones.

4. CONCLUSIONES

- ▶ En este trabajo se determinaron los cambios que presenta la arcilla producto de la modificación, encontrándose que el agente modificante (SDS) se encuentra dentro de la estructura de la nueva arcilla, aumentando su carga superficial y por consiguiente su capacidad de intercambio de iones.
- ▶ Gráficamente se puede notar que las isothermas de adsorción obtenidas muestran curvas de tipo L (Langmuir) según la clasificación de Giles. Al hacer el ajuste de los datos de los sistemas simples a los modelos de Langmuir y Freundlich se puede afirmar que estos sistemas siguen las consideraciones del modelo de Langmuir.
- ▶ Para cada uno de los metales se observó un decremento significativo en las cantidades adsorbidas en cada sistema, indicando que los iones tienen igual oportunidad de adsorberse.
- ▶ Se observó competencia entre los iones en los sistemas en los cuales uno de los metales aparece en mayor concentración inicial, evidenciando así que la competencia se da gracias a las diferencias de concentración y no debido al tipo de ión presente.
- ▶ Al aumentar la concentración de uno de los iones, no solo disminuye su porcentaje de adsorción, sino también disminuye el porcentaje de adsorción de los demás iones presentes, mostrando que los iones tienen la misma posibilidad de adsorberse pero esta posibilidad se ve disminuida por la competencia que ofrecen los demás metales.
- ▶ Para los sistemas estudiados con arcilla modificada, se obtuvieron porcentajes mayores al 60% de adsorción, lo cual es un indicativo del alto poder adsorbente de la arcilla, para todos los iones estudiados aún en presencia de otros iones.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] AMADO DUARTE, Elmy Sofía y RUEDA GÓMEZ, Sonia Lucía. Aplicación de arcillas bentoníticas modificadas a la adsorción de iones cobre y zinc disueltos en efluentes cianurados. Universidad Industrial de Santander. Tesis (pregrado), 2007.
- [2] BESOAIN, E. Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Americano de cooperación para la agricultura. Costa Rica. 1985.
- [3] CAMPOS, Saul y CUADROS, Jose Aldemar. Evaluación de la capacidad de adsorción 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.
- [4] CHANDRA SRIVASTAVA, Vimal; DEO MALL, Indra y MANI MISHRA, Indra. Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash En: Chemical Engineering and Processing. Vol 48, No 1 (2009). p. 370–379.
- [5] CRUZ-GUZMÁN ALCAL, Marta. La contaminación de suelos y aguas: Su prevención con nuevas sustancias. España: Universidad de Sevilla. 2007.p. 25-29
- [6] GARCÍA ROMERO, Emilia y SUAREZ BARRIOS, Mercedes. Las arcillas: propiedades y usos. Universidad de Salamanca. (2004).
- [7] LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S; BARTHÈS, V. y KRIMISSA, M. "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement". En: Applied Geochemistry. Vol 22, No 2(Febrero 2007); p. 249-275.
- [8] MANAHAN, Stanley. Introducción a la química ambiental. Ed. Reverté. 2007.

- [9] 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.
- [10] SHUKLA, A.; ZHANG, Y. H.; DUBEY, P.; MARGRAVE, J. L. y SHUKLA, S. S. "The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water". En: Journal of Hazardous Materials V95, No 1-2 (2002); p. 137-152.
- [11] SUN KOU, M.R.; VOLZONE, C. y SAPAG. K. Las arcillas y sus diferentes aplicaciones en adsorción En: RODRIGUEZ REINOSO, Francisco. Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Madrid: Ediciones CYTED. 2004.p. 165-192.
- [12] TAN, K.J. "Principles of soil chemistry". 3 ed. Nueva York: Marcel Dekker, Inc. 1998.
- [13] TUÑÓN, I. "Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. [On line] http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf
- [14] 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

ANEXOS

Anexo A. Disposiciones Legales para vertimientos en Colombia

Metal	Decreto 1594/ 1984	Resolución 475/1998
Cobre	3 mg/L	1 mg/L
Níquel	2 mg/L	0.02 mg/L
Zinc	5 mg/L	10 mg/L

Anexo B. Descripción de los ensayos de caracterización de la arcilla

1. Espectrofotometría de infrarrojo (IR)

Se determinaron los espectros de infrarrojo tanto de la arcilla natural como modificada mediante un espectrofotómetro SHIMADZU FT-IR 8400s. Las pastillas se prepararon con un contenido de aproximadamente 2% de arcilla y 98% en peso de KBr

2. Potencial Z (ZPC)

Se prepararon suspensiones de 10 ppm de arcilla en agua destilada. El pH de las soluciones fue ajustado usando pequeñas cantidades de HCl 0.2M y NaOH 0.2M. Se sonificó durante 10 minutos para estabilizar pH. Las determinaciones de potencial se llevaron a cabo usando un Zeta-Meter® 3.0+.

3. Capacidad de intercambio iónico

Se dispersaron 5 gramos de cada una de las muestras en acetato de amonio y se dejaron en reposo durante 12 horas con el fin proporcionar cationes que desplacen los iones intercambiables. Se filtraron las muestras y el precipitado obtenido fue lavado con alcohol etílico para eliminar el exceso de acetato de amonio. Posteriormente, se tituló con hidróxido de sodio.

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

$$CIC \left(\frac{mg}{100 g \text{ arcilla}} \right) = \frac{(V * N)_{soda} * 100}{w}$$

Donde

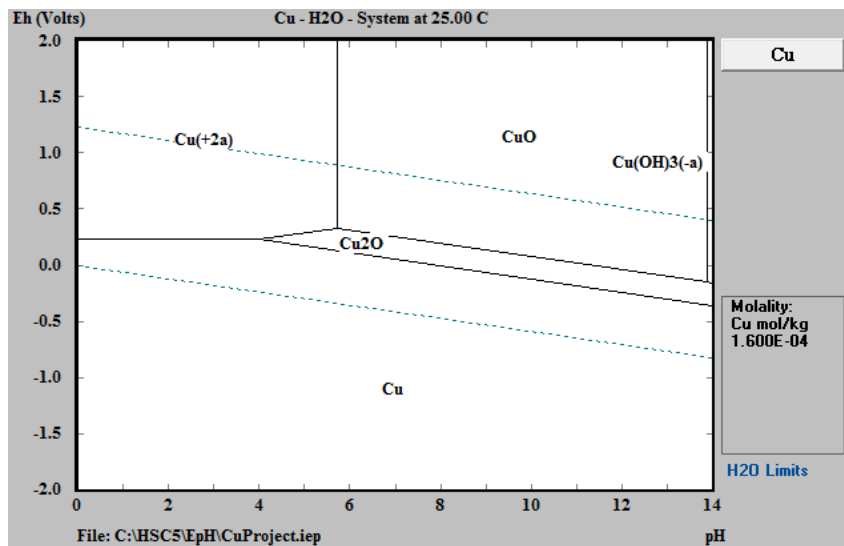
V = Volumen de soda

N = Normalidad de la soda

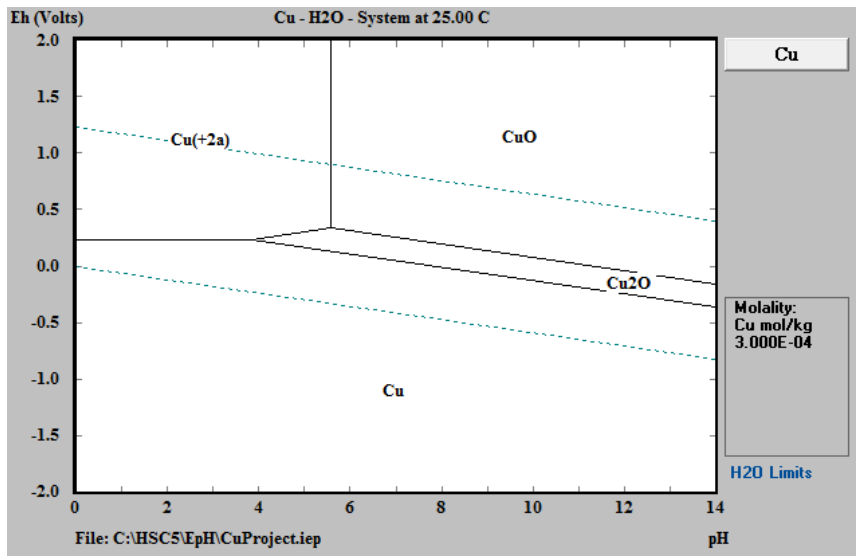
w = Peso de la muestra

Anexo C. Diagramas de Pourbaix para Cu, Ni y Zn

1. Diagrama de Pourbaix para cobre (a) 10ppm y(b) 170 ppm)

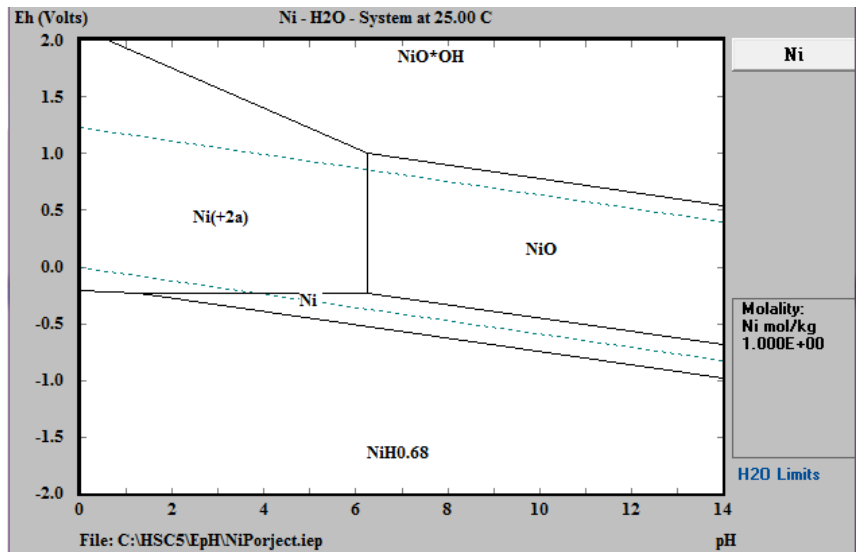


(a)

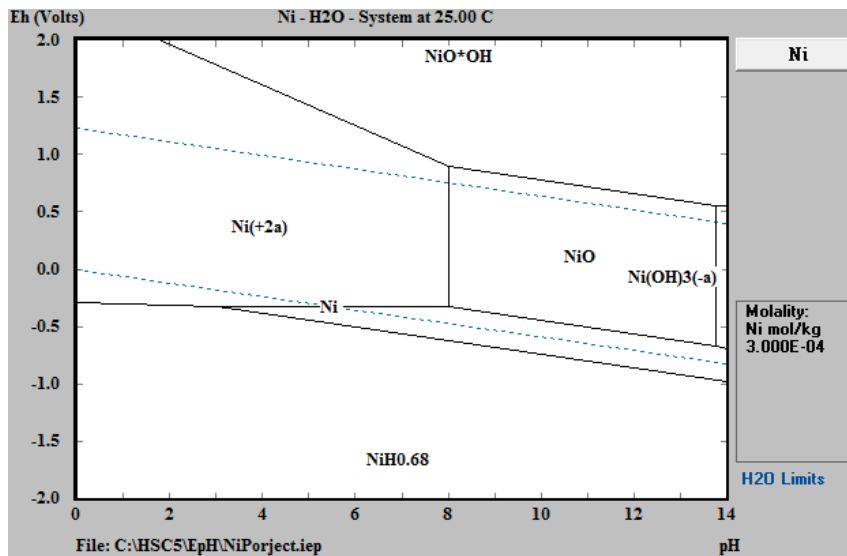


(b)

2. Diagrama de Pourbaix para níquel (a) 10ppm y(b) 170 ppm)

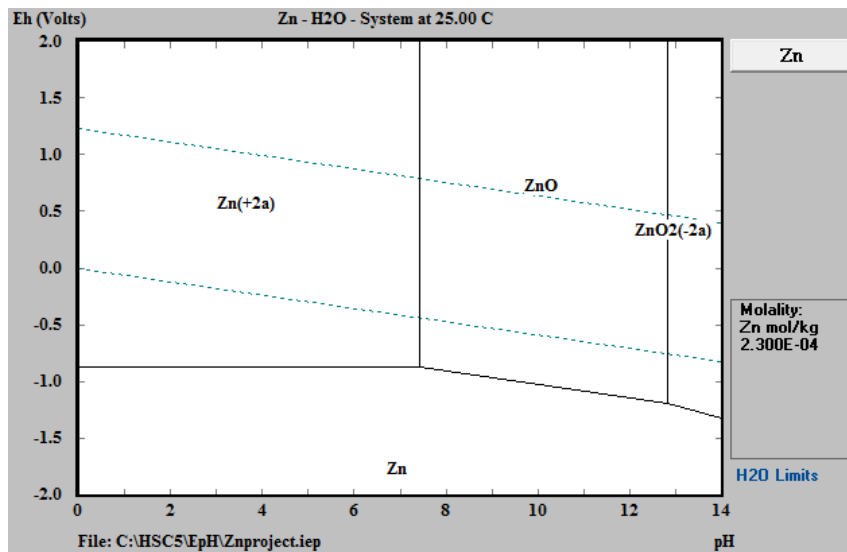


(a)

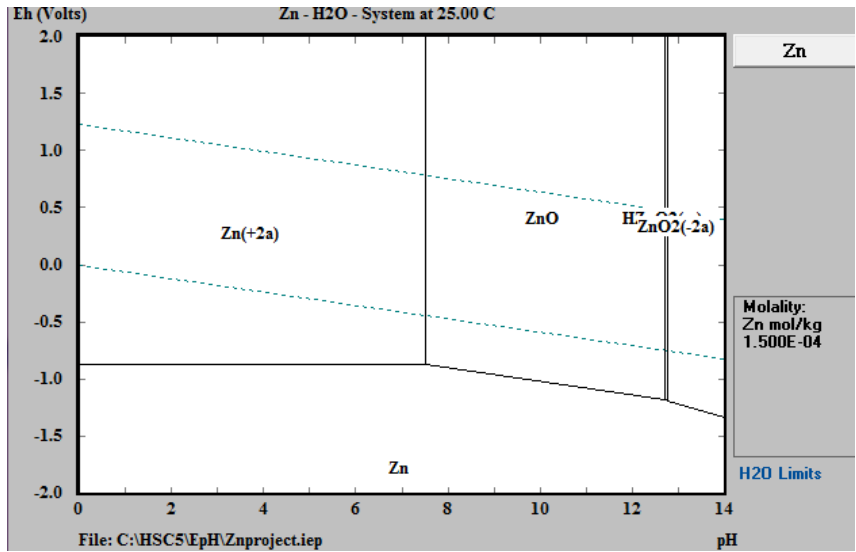


(b)

3. Diagrama de Pourbaix para zinc (a) 10ppm y (b) 170 ppm)



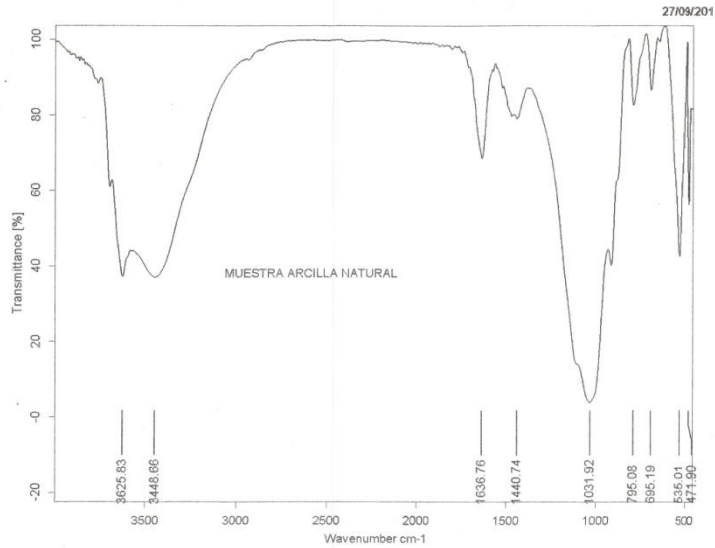
(a)



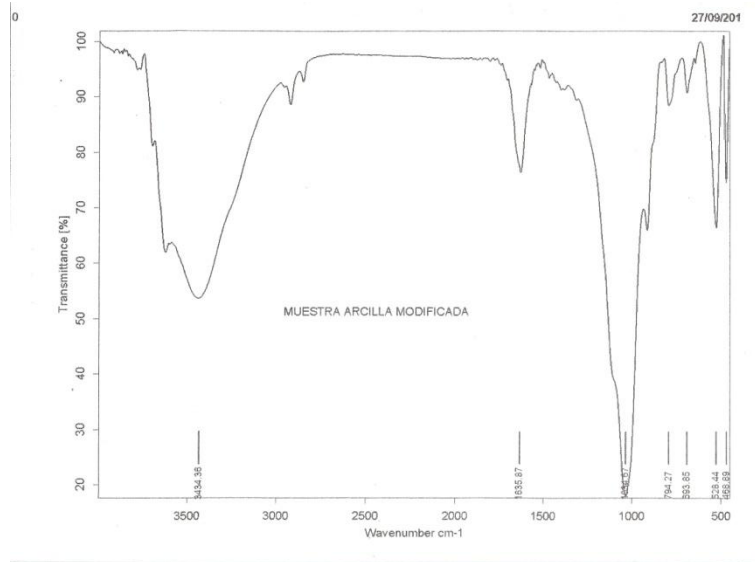
(b)

Anexo D. Resultados IR

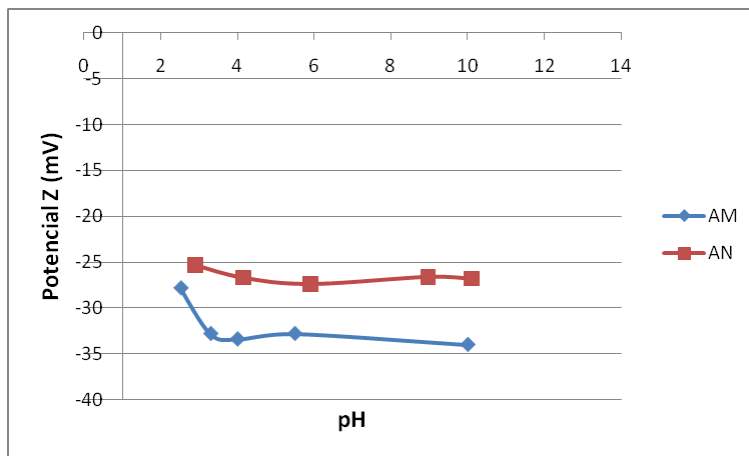
1. Espectroscopia de infrarrojo para arcilla natural



2. Espectroscopia de infrarrojo para arcilla modificada

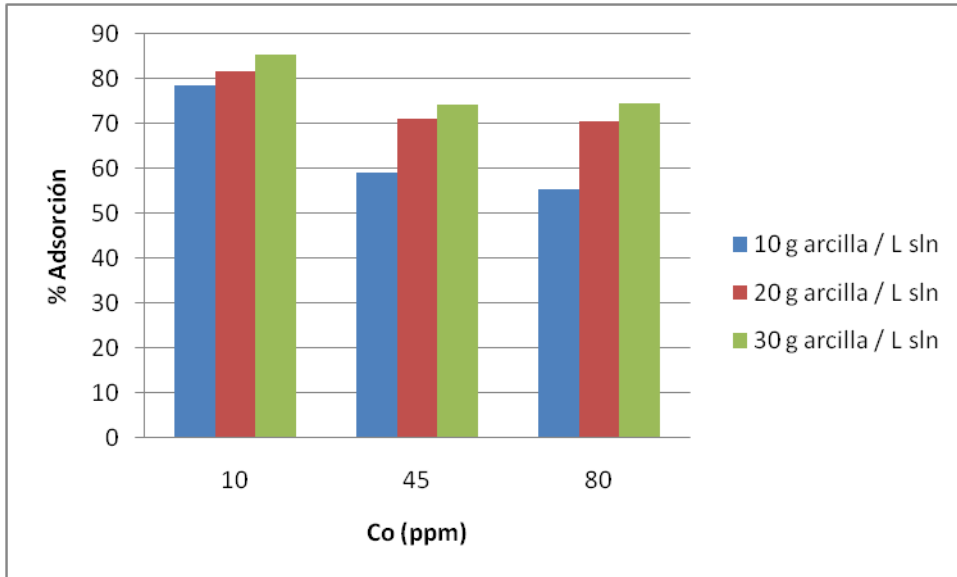


Anexo E. Curva de potencial Z vs pH para las arcillas natural y modificada

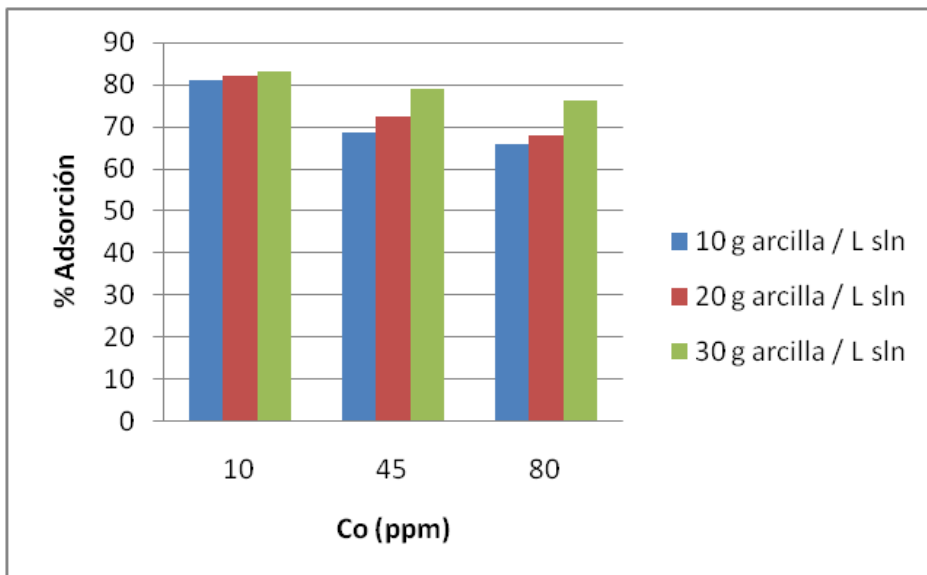


Anexo F. Efecto de la cantidad de arcilla sobre la adsorción

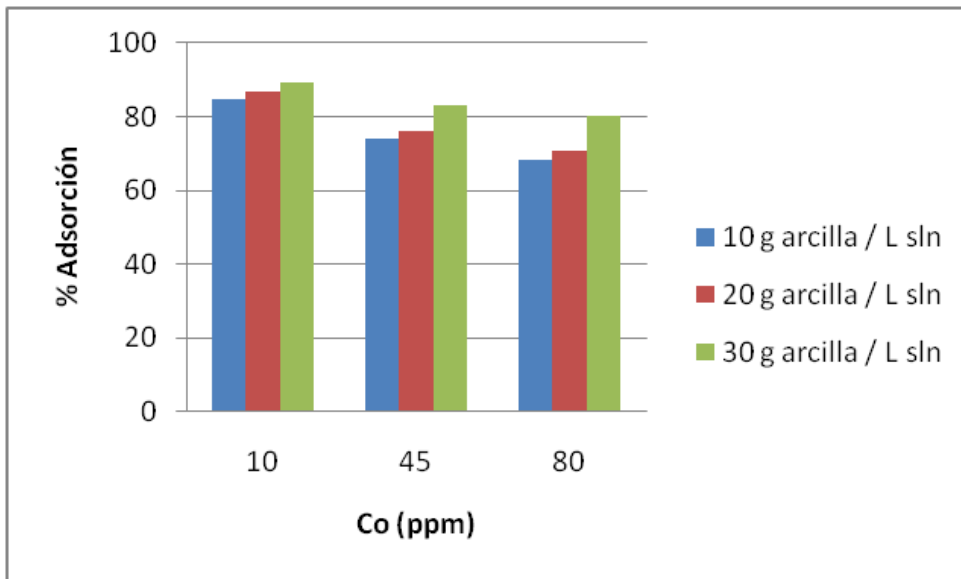
1. Concentración inicial de cobre vs % de adsorción para distintas relación de arcilla/ sln de metal



2. Concentración inicial de níquel vs % de adsorción para distintas relación de arcilla/ sln de metal

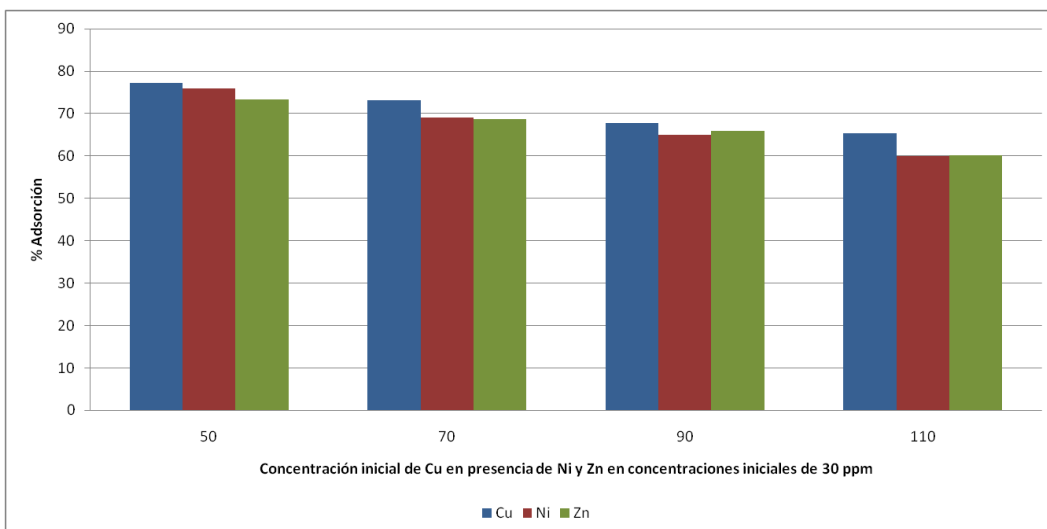


3. Concentración inicial de zinc vs % de adsorción para distintas relaciones de arcilla/ sln de metal

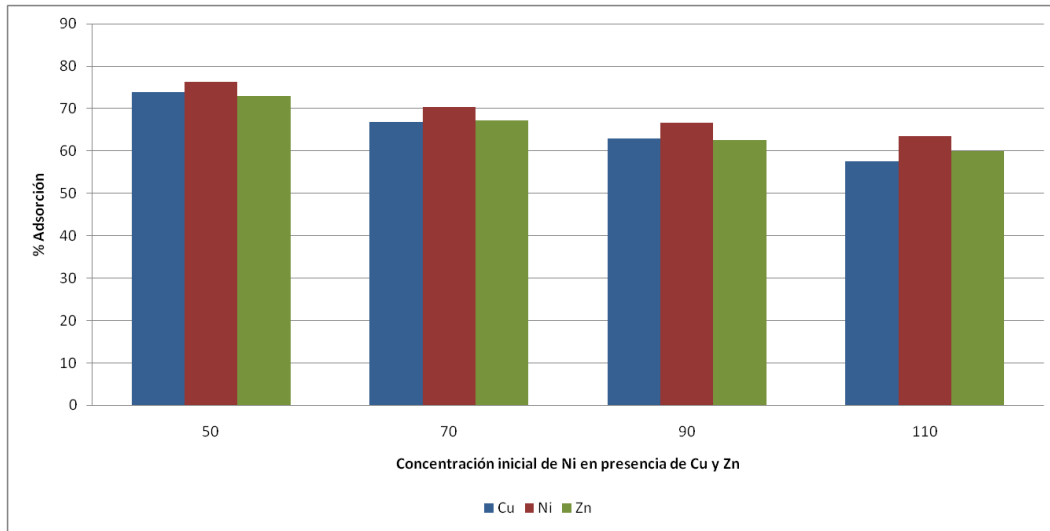


Anexo G. Concentración inicial de metal en mayor proporción vs % adsorción en el sistema ternario

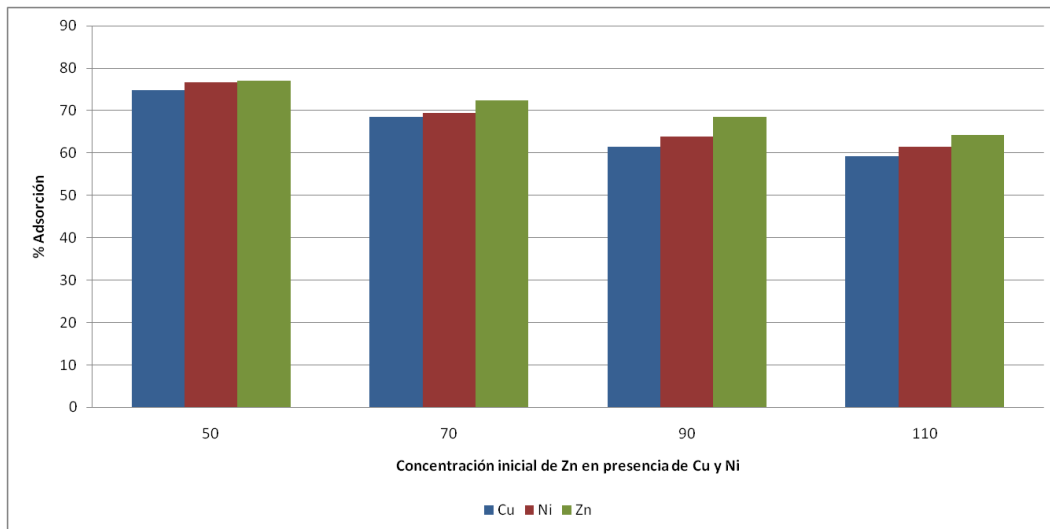
1. Sistema con Cu en mayor proporción



2. Sistema con Ni en mayor proporción

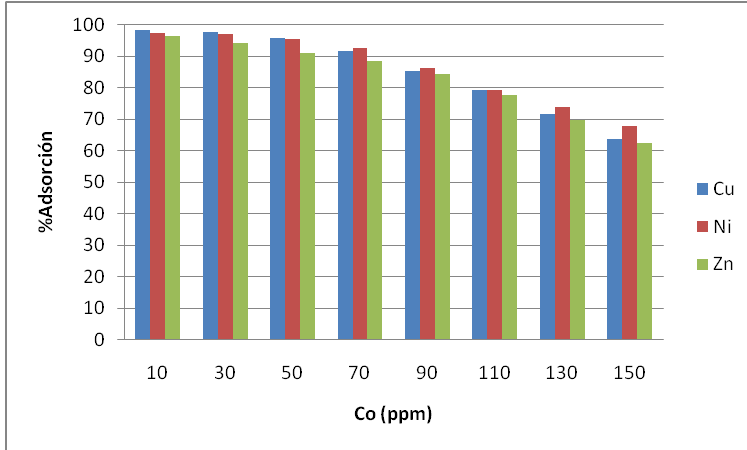


3. Sistema con Zn en mayor proporción

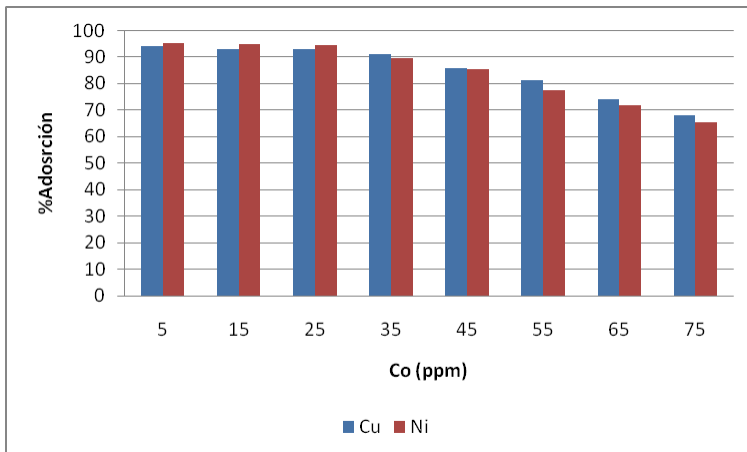


Anexo H. Porcentajes de adsorción de los sistemas simples, binarios y ternario en arcilla modificada

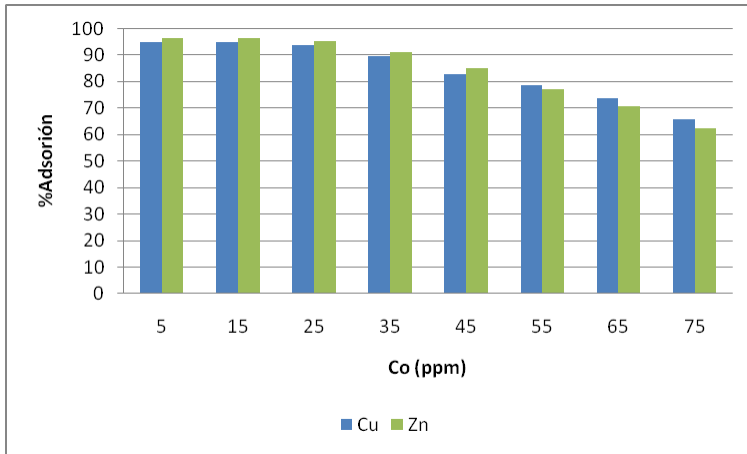
1. Sistemas simples



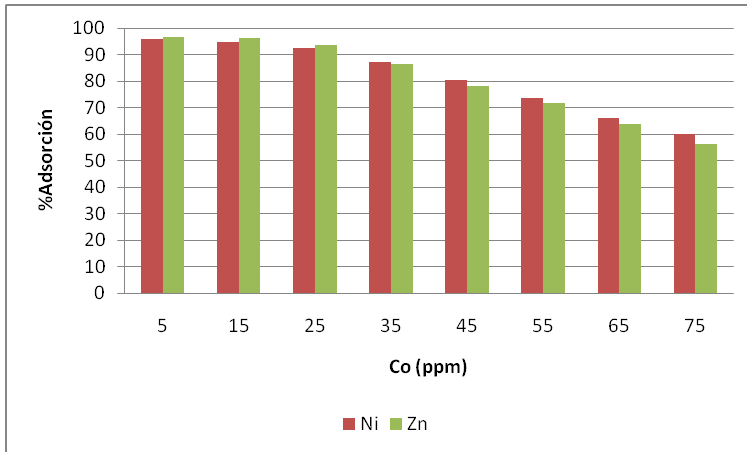
2. Sistema CuNi



3. Sistema CuZn



4. Sistema NiZn



5. Sistema ternario

