

**ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE UNA ARCILLA BENTONÍTICA  
TIPO MONTMORILLONITA EN LA ADSORCIÓN DE LOS IONES COBRE,  
NÍQUEL Y ZINC DE SOLUCIONES ACUOSAS.**



**JAIRO ALVARADO CADENA  
JAVIER MAURICIO CARDOZO OJEDA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA  
2006**

**ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE UNA ARCILLA BENTONÍTICA  
TIPO MONTMORILLONITA EN LA ADSORCIÓN DE LOS IONES COBRE,  
NÍQUEL Y ZINC DE SOLUCIONES ACUOSAS.**

**JAIRO ALVARADO CADENA  
JAVIER MAURICIO CARDOZO OJEDA**

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

**SONIA AZUCENA GIRALDO  
DIRECTORA**

**ARISTÓBULO CENTENO  
CODIRECTOR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2006**

*A Dios por darme sabiduría, fortaleza y ser guía en mi vida,  
A mis padres **Simón** (Q.E.P.D.) y **Gladys María** por su apoyo incondicional y sabios consejos,  
A mis hermanos **Edinson, Robinson** y **Ricardo** porque me han  
brindado su afecto y he sentido siempre su presencia,  
A la **Familia Martínez Cadena** por su compañía y cariño en el desarrollo de este proyecto,  
A mis **abuelos, mi tío** y mis **tías, mi primo** y mis **primas** por estar  
siempre cuidando de mí y brindándome su confianza,  
A mi novia, **Mónica Andrea**, por estar siempre a mi lado brindándome su dulce amor,  
A la **Familia Meneses Castro** por su voz de aliento para alcanzar mis metas,  
A mis **amigas, amigos** y personas que han aparecido en diferentes etapas de mi vida y que creen en mí  
Con mucho cariño para todos ustedes...*

**JAIRO**

*A Dios Todopoderoso, dador de las ciencias y de la sabiduría y además mi amigo y mi dueño.*

*A mis Padres Fernando y Ana Inés por su amor y apoyo que no tiene límites.*

*A mis Hermanos Jose Fernando, Erwing Fabián, Mayra Natalia por estar a mi lado*

*A mis abuelos, tíos y primos por su confianza y amor.*

*A mis hermanos de la Iglesia Adventista del Séptimo día de Sotomayor especialmente a mis jóvenes*

*A la Agrupación Musical Familia de Dios.*

*A mis amigos de la Universidad, mis amigos de la Iglesia Adventista y a los amigos de siempre,*

*Por estar siempre conmigo.*

**JAVIER MAURICIO**

## **AGRADECIMIENTOS**

Nuestros sinceros agradecimientos:

A la Doctora Sonia Azucena Giraldo Duarte directora del proyecto, por su colaboración y apoyo para la realización del presente proyecto.

A los miembros del Centro de Catálisis de la UIS - CICAT, quienes a través de los seminarios aportaron ideas para el desarrollo del proyecto.

Al Grupo de Biohidrometalurgia de la UIS – GIMBA, que nos facilitaron instalaciones y equipos para el desarrollo del proyecto.

A FANTAXÍAS LTDA y COLCIENCIAS por el apoyo económico al proyecto de grado.

A la Ingeniera Vanesa Rodríguez por su colaboración en el desarrollo del proyecto.

A la estudiante de Química Andrea Juliana Agudelo por su apoyo.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
1. CONCEPTOS TEORICOS	3
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	11
2.1. CARACTERIZACION DE LA BENTONITA	12
2.2. ENSAYOS PRELIMINARES PARA DETERMINAR EL INTERVALO DE MAGNITUD DE ALGUNAS VARIABLES	12
2.2.1. Determinación de la relación arcilla-solución y la velocidad de agitación	12
2.2.2. Determinación del tiempo de estabilización del pH natural	12
2.2.3. Curvas de solubilidad a temperatura constante	13
2.2.4. Determinación de las condiciones del tipo de agitación	13
2.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	14
2.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CANTIDAD ADSORBIDA	15
2.5. EFECTO DE VARIOS CATIONES SOBRE LA CANTIDAD ADSORBIDA	15
2.6. EXPRESIÓN DE RESULTADOS	16
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	17
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA	17
3.1.1. Análisis por difracción de rayos X (DRX)	17
3.1.2. Análisis infrarrojo (IR)	19
3.1.3. Determinación del punto isoeléctrico	19
3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	21
3.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CANTIDAD ADSORBIDA	30
3.4. EFECTO DE VARIOS CATIONES	33
4. CONCLUSIONES	34
RECOMENDACIONES	35

<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>36</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>38</b>

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
TABLA 1. pHs modificados para las isotermas de adsorción	15
TABLA 2. Características fisicoquímicas de la arcilla bentonítica	17
TABLA 3. Patrones de comparación para el análisis DRX	18
TABLA 4. Iones necesarios para formar una monocapa sobre la superficie de la arcilla.	20
TABLA 5. Constantes de Langmuir y Freundlich para la adsorción de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ de soluciones acuosas sobre bentonita.	25

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1. Estructura de la bentonita tipo Montmorillonita	5
FIGURA 2. Procedimiento general de la investigación	11
FIGURA 3. Difractograma de la arcilla bentonítica	18
FIGURA 4. Espectro infrarrojo de la arcilla bentonítica	19
FIGURA 5. Medida de la carga electrostática de la arcilla bentonita (ZPC)	20
FIGURA 6. Isotermas de adsorción para el ión $\text{Cu}^{2+}$ sobre bentonita. Condiciones experimentales: $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ; relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación 200-300rpm.	23
FIGURA 7. Isotermas de adsorción para el ión $\text{Ni}^{2+}$ sobre bentonita. Condiciones experimentales: $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ; relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación 200-300rpm	24
FIGURA 8. Isotermas de adsorción para el ión $\text{Zn}^{2+}$ sobre bentonita. Condiciones experimentales: $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ; relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación 200-300rpm.	24
FIGURA 9. Efecto del pH sobre cantidad adsorbida. Condiciones experimentales: $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ; relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación 200-300rpm. a) $\text{Cu}^{2+}$ , b) $\text{Ni}^{2+}$ , c) $\text{Zn}^{2+}$ .	27
FIGURA 10. Influencia del pH en la adsorción de iones metálicos sobre bentonita en función de la concentración inicial de la solución (Co). Condiciones experimentales: $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ; relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación 200-300rpm. a) $\text{Cu}^{2+}$ , b) $\text{Ni}^{2+}$ , c) $\text{Zn}^{2+}$ .	29
FIGURA 11. Efecto de la temperatura sobre la cantidad adsorbida. Condiciones experimentales: pH 5 para Cu y Zn, pH: 7 para Ni; concentración 250 ppm relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación 25% (Shaker). a) $\text{Cu}^{2+}$ , b) $\text{Ni}^{2+}$ , c) $\text{Zn}^{2+}$ .	31
FIGURA 12. Efecto de varios cationes en la cantidad adsorbida	32

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. Artículo 74, decreto 1594 del 26 de Junio de 1984 sobre las concentraciones para el control de la carga de las sustancias de interés sanitario	38
ANEXO B. Clasificación de las arcillas	38
ANEXO C. Normas y procedimientos utilizados en la caracterización de la arcilla	39
ANEXO D. Ensayos preliminares para determinar el intervalo de magnitud de algunas variables.	40
ANEXO E. Patrones de Calibración para el Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer.	44
ANEXO F. Análisis termogravimétrico y Calorimetría diferencial de barrido DSC.	44
ANEXO G. Isotermas de adsorción comparadas con los modelos de Langmuir y Freundlich	46
ANEXO H. Efecto de varios cationes en el porcentaje de adsorción	54

## RESÚMEN

**TÍTULO: ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE UNA ARCILLA BENTONÍTICA TIPO MONTMORILLONITA EN LA ADSORCIÓN DE LOS IONES COBRE, NÍQUEL Y ZINC DE SOLUCIONES ACUOSAS\*.**

**ALVARADO CADENA, Jairo; CARDOZO OJEDA, Javier Mauricio\*\*.**

**Palabras Claves:** Bentonita, adsorción, isothermas, iones metálicos, Cobre, Níquel, Zinc.

**Descripción:** En este trabajo se evaluó el comportamiento de una arcilla bentonítica natural tipo montmorillonita en la adsorción de los iones metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  contenidos en soluciones acuosas y se obtuvieron las isothermas de adsorción a temperatura ambiente ( $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ). Con la arcilla previamente caracterizada, el trabajo se desarrolló en varias etapas: ensayos preliminares para determinar el intervalo de magnitud de algunas variables, isothermas de adsorción, efecto de la temperatura sobre la cantidad adsorbida y efecto de varios cationes sobre la cantidad adsorbida. Los resultados muestran que la adsorción ocurre rápidamente en los primeros 15 minutos. Se obtuvieron altas cantidades de adsorción a pH 5 para  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , pH: 7 para  $\text{Ni}^{2+}$ ; con una relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación de 200-300 rpm a temperaturas de 25, 40 y  $60\pm 2^\circ\text{C}$  para las concentraciones trabajadas. La cantidad adsorbida de iones metálicos sobre la arcilla bentonítica aumenta con el pH al aumentar la concentración inicial. Los resultados experimentales ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich presentan muy buenas correlaciones ( $R^2=0.8194 - 0.9978$ ). La adsorción de iones metálicos en forma individual y en competición mostró el mismo orden, así:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . La temperatura no es una variable influyente sobre la cantidad adsorbida de iones metálicos. Para las condiciones trabajadas el proceso de adsorción es controlado por mecanismos físicos y químicos.

---

\* Tesis de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: Dra. Sonia Azucena Giraldo

## ABSTRACT

**TITLE:** ANALYSIS OF THE MONTMORILLONITE CLAY BEHAVIOR IN THE ADSORPTION OF THE COPPER, NICKEL AND ZINC IONS OF WATERY SOLUTIONS\*

**ALVARADO CADENA, Jairo; CARDOZO OJEDA, Javier Mauricio\*\*.**

**Key Words:** Bentonite, adsorption, isotherms, ion metals, copper, nickel, Zinc.

**Description:** In this work the behavior of to clay natural type Montmorillonite was evaluated in the adsorption of the metallic ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  contained in watery solutions and the adsorption isotherms to ambient temperature ( $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ) were obtained. With the previously characterized clay, the work was developed in several stages: preliminary rehearsals to determine the magnitude interval of some variables, equilibrium isotherm of adsorption, temperature effect on the adsorbed quantity, and several cations effect on the adsorbed quantity. The results show the adsorption happens quickly in the first 15 minutes. High quantities were obtained from adsorption to pH 5 for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , pH: 7 for  $\text{Ni}^{2+}$ ; with a relationship clay/solution 10g/l; agitation speed of 200-300 rpm to temperatures of 25, 40 and  $60\pm 2^\circ\text{C}$  for the worked concentrations. The metallic ions quantity adsorbed on the clay bentonite increases with the pH when increasing the initial concentration. The adjusted experimental results to the models of Langmuir and Freundlich present very good correlations ( $R^2=0.8194-0.9978$ ), however, they are adjusted more to the pattern of Langmuir, therefore, it is assumed the retention happens in located points. The metallic ions adsorption in form singular and competition it showed the same order, this way:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . The temperature is not an influential variable on the quantity adsorbed of metallic ions.

---

\* Work of degree

\*\* Faculty of Physicist Chemical engineerings. School of Chemical Engineering. Manager: Giraldo

## INTRODUCCIÓN

Las empresas metalmeccánicas que utilizan procesos de electrorrecubrimientos, arrojan sus vertimientos cuyas concentraciones superan la normatividad ambiental vigente, a la red de alcantarillado urbano y a su vez las vertientes hidrográficas sin ningún tipo de tratamiento. La contaminación de estas vertientes perjudica a los organismos vivos incluyendo al hombre. Por lo tanto, la eliminación de metales pesados de las aguas residuales es importante en la protección de la salud pública y en la conservación del medio ambiente.

Muchos métodos han sido propuestos para eliminar estos metales pesados (Cu, Ni, Zn, Au, Cr). Precipitación química, filtración por membrana, intercambio iónico y adsorción son algunos de los procesos más comúnmente utilizados, los cuales funcionan a altas concentraciones pero no son muy efectivos a concentraciones bajas dejando un remanente que va al medio ambiente. Por consiguiente, es necesario aplicar una técnica selectiva y económica capaz de retener las trazas de metales remanentes en aguas residuales. Esto ha llevado a generar investigaciones a través del empleo de materiales económicos, entre los que figuran las arcillas que, por su abundancia en la naturaleza, actualmente se están empleando como materiales adsorbentes debido a sus propiedades fisicoquímicas.

El principal objetivo de este estudio fue evaluar el comportamiento de una arcilla bentonítica natural tipo montmorillonita en la adsorción de los iones metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  contenidos en soluciones acuosas y obtener las isothermas de adsorción a temperatura ambiente ( $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ). Con la arcilla previamente caracterizada, el trabajo se desarrolló en varias etapas: ensayos preliminares para determinar el intervalo de magnitud de algunas variables, isothermas de adsorción,

efecto de la temperatura sobre la cantidad adsorbida y efecto de varios cationes sobre la cantidad adsorbida.

Los resultados muestran que la adsorción ocurre rápidamente en los primeros 15 minutos. Se obtuvieron altas cantidades de adsorción a pH 5 para  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , pH: 7 para  $\text{Ni}^{2+}$ ; con una relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación de 200-300 rpm a temperaturas de 25, 40 y  $60 \pm 2^\circ\text{C}$  para las concentraciones trabajadas. La cantidad adsorbida de iones metálicos sobre la arcilla bentonítica aumenta con el pH al aumentar la concentración inicial. Los resultados experimentales ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich presentan muy buenas correlaciones ( $R^2=0.8194 - 0.9978$ ), sin embargo, se ajustan más al modelo de Langmuir. La adsorción de iones metálicos en forma individual y en competición mostró el mismo orden, así:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . La temperatura no es una variable influyente sobre la cantidad adsorbida de iones metálicos.

## 1. CONCEPTOS TEÓRICOS

El capítulo presentará una breve descripción del planteamiento del problema y del estado del arte de la investigación las cuales dan origen a la hipótesis desarrollada en este trabajo. También se presentarán algunos conceptos teóricos para el desarrollo del mismo.

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 las industrias metalmecánicas, que utilizan procesos de electrorrecubrimientos (niquelado, cobrizado, latonado, cromado, etc.). Estas empresas están ocasionando un problema ambiental ya que en el acabado final de sus piezas generan efluentes acuosos contaminados con metales pesados, iones inorgánicos, entre otros, los cuales se vierten sin ningún tratamiento, a la red urbana de alcantarillado.

Según la normatividad ambiental, el ministerio de salud de Colombia define en el decreto 1594 del 26 de Junio de 1984 las disposiciones sanitarias sobre las aguas. En el artículo 72 se menciona, entre otros parámetros, que todo vertimiento a un cuerpo de agua debe cumplir con un pH de 5.0-9.0 y con ausencia de material flotante. En el artículo 74 se definen las concentraciones para el control de la carga de sustancias de interés sanitario. Las concentraciones permisibles de algunos metales tóxicos consideradas en mg/L se relacionan en el **Anexo A [1]**.

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS) estos metales contaminan el agua y causan efectos nocivos sobre el organismo; por lo tanto es importante mantener estos límites de concentración en las aguas **[2]**.

Existe una gran variedad de alternativas para la remediación ambiental de la problemática de las aguas industriales tales como precipitación química, membrana de filtración, intercambio iónico y adsorción [3], pero algunas veces estos procesos consumen mucho tiempo y tienen costos elevados [4], lo cual ha llevado a buscar técnicas más sencillas y de bajo costo que permitan retirar y llegar a los límites establecidos por la normatividad ambiental. Por lo tanto, se hace necesario aplicar una técnica selectiva y económica capaz de retener las concentraciones de metales remanentes que sobrepasan el umbral de la normatividad ambiental.

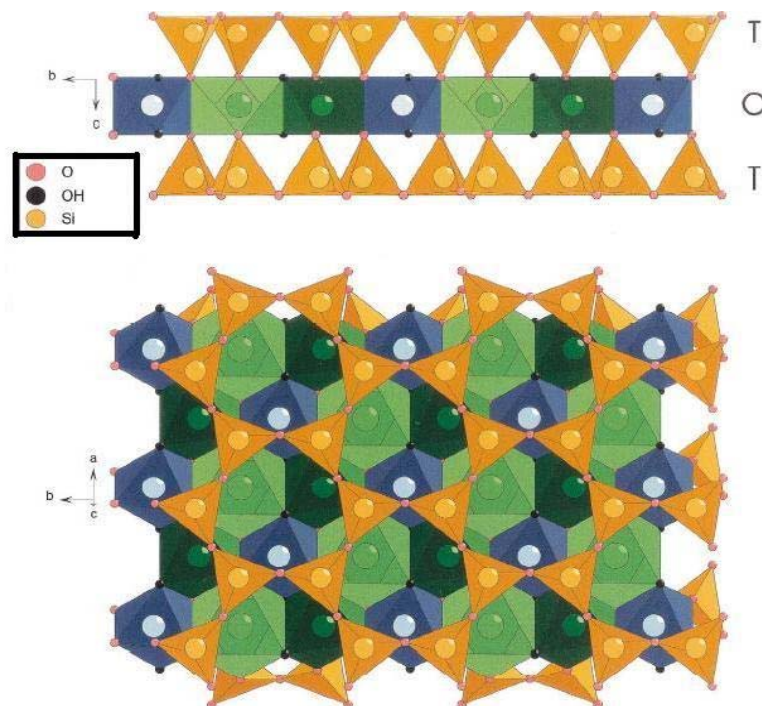
Estas necesidades han sido los motivos para desarrollar un sólido adsorbente de bajo costo capaz de satisfacer la necesidad planteada, empleando una técnica fundamentada en el fenómeno de adsorción, que implica la transferencia de una sustancia de una fase a la acumulación o concentración en la superficie de otra [5].

Desde la antigüedad, las arcillas han sido utilizadas como adsorbentes de tóxicos y contaminantes, y la bentonita ha sido la reina de las arcillas en este aspecto [6]. La propiedad de las arcillas minerales de adsorber cationes metálicos es importante en el contexto del incremento de la contaminación de medio ambientes acuáticos por desechos tóxicos. Estudios en laboratorio de adsorción de metales pesados sobre arcillas han sido desarrollados en su mayoría usando montmorillonitas e illitas [7].

En este trabajo se pretende contribuir analizando el comportamiento de una bentonita (comercialmente llamada Sonoita) en la adsorción de los iones metálicos  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  de soluciones acuosas mediante isoterma a temperatura ambiente ( $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ). Estos iones metálicos están presentes en las aguas residuales de la empresa de electrorecubrimientos FANTAXIAS LTDA.

La arcilla bentonita pertenece al grupo de las montmorillonitas (ver **Anexo B**) que son arcillas de capa 2:1, las cuales presentan estructura trilaminar (T:O:T), es decir, dos capas tetraédricas de extensión infinita y fórmula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$  que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos y una capa octaédrica de gibsita (**Figura 1**). La montmorillonita tiene una formación dioctaédrica porque sólo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante ( $\text{Al}^{3+}$  es el catión octaédrico dominante) [8]. Además presentan exceso de cargas negativas debido a la propagación de sustituciones isomorfas en las hojas tetraédricas y octaédricas [9].

**Figura 1.** Estructura de la bentonita tipo Montmorillonita [10]



Algunas bentonitas han sido utilizadas en trabajos anteriores para la adsorción de iones metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  debido a sus propiedades fisicoquímicas. Los autores de algunos de estos trabajos son: Mellah, et al. [3] y Kaya, A. et al. [4]

quienes utilizaron una bentonita natural de Algeria y Turquía respectivamente para adsorber Zn de soluciones acuosas, igualmente, Inel et al. [7] estudiaron la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en cuatro tipos de bentonitas provenientes de Turquía.

La eliminación de iones metálicos del agua mediante los procesos de adsorción sobre bentonitas requiere un conocimiento previo de las condiciones más favorables en las que se produce este fenómeno. Estas condiciones experimentales son: pH, concentraciones de metal y adsorbente, competencia con otros iones y tamaño de la partícula. También en los sistemas adsorbato-adsorbente es preciso determinar los principales parámetros que afectan al sistema tales como tiempo de equilibrio, efecto del pH, efecto de la concentración inicial de soluto, entre otros [5].

Para este trabajo se utilizarán concentraciones entre 50 y 250 ppm de iones metálicos para analizar la cantidad adsorbida por medio de la realización de isotermas de adsorción. Mellah, et al. [3] encontraron buenos resultados a altas concentraciones iniciales (300 ppm) y Kaya, A. et al. [4] demostraron que cuando ésta se incrementa, el grado de adsorción también lo hace hasta el punto de obtener una meseta en la isoterma de adsorción lo que indica saturación de la arcilla con los iones metálicos.

Uno de los factores más influyentes en la adsorción de iones metálicos sobre bentonitas es el pH el cual será estudiado en este trabajo. Abollino et al. [11] demostraron que la adsorción de iones metálicos sobre Na-Montmorillonita decrece con el pH, y que a pHs bajos se presenta el fenómeno de competición con el ión  $\text{H}^+$ . También Kaya, A. et al. [4] encontraron que los factores que afectan mayormente a este parámetro son la competición de  $\text{H}^+$  con los iones  $\text{Zn}^{+2}$  a pHs menores a 4, la adsorción y el intercambio catiónico a pHs entre 4 y 7 con  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , y la precipitación de algunos sobre bentonitas a pH 8.

Posteriormente se estudiará el efecto de la temperatura sobre la cantidad adsorbida. Con respecto a la temperatura Mellah, et al. [3] encontraron buenos resultados de adsorción a bajas temperaturas (20°C). Para el tiempo de contacto, de acuerdo a la bibliografía, Tahir, et al. [6] y Mellah, et al. [3] hallaron que el tiempo donde ocurre la mayor parte de la adsorción de iones metálicos sobre la arcilla es en los primeros 15 a 30 minutos.

Tahir, et al. [6] hicieron un trabajo acerca de la remoción de Fe (II) sobre arcillas bentoníticas en los residuos acuosos de una industria de manufactura de tubería galvanizada. Ellos analizaron la influencia de la concentración de los ácidos en la adsorción, donde concluyen que altas concentraciones de ácidos neutralizan parte de la carga negativa de la superficie de la arcilla pudiendo generar sitios cargados positivamente lo que hace más dificultosa la reacción con los cationes  $Al^{+3}$  y tiende a decrecer la adsorción.

A través del cálculo del área superficial y otras características de la arcilla se busca obtener información del mecanismo que gobierna la adsorción, no obstante Inel, et al. [7] concluyen que el área de superficie no puede ser considerada como un parámetro de predicción en la adsorción. Por otra parte Tahir, et al. [6], Abollino et al. [11], Inel, et al. [7] y Mellah, et al. [3] muestran valores comparables del área superficial para este tipo de arcilla.

Finalmente se estudiará el efecto de varios cationes en competición mediante un ensayo preliminar. Harvey et al. [9] demostraron que algunos cationes en competición son reprimidos por otros en soluciones acuosas y Tahir, et al. [6] encontraron un orden de adsorción así:  $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$ .

Al representar los resultados de los equilibrios entre la cantidad de metal adsorbido y la cantidad que queda en la solución, para unas determinadas condiciones, se obtiene la isoterma de equilibrio y su ecuación se puede

determinar utilizando distintos modelos. Una isoterma de adsorción es la representación de la cantidad de soluto adsorbido por unidad de adsorbente como una función de la concentración de equilibrio en el volumen de solución a temperatura constante [9].

Los dos modelos de isothermas de adsorción más utilizados para la recuperación de un único componente son los correspondientes a las ecuaciones de Langmuir (1915) y Freundlich (1939). Los dos modelos describen una amplia gama de equilibrios de adsorción y permiten una interpretación sencilla de cómo se producen las interrelaciones entre una sustancia adsorbida (adsorbato) y una fase que adsorbe (adsorbente) [5].

Uno de esos modelos es el desarrollado por Langmuir, el cual puede ser aplicable a sorción homogénea, donde la sorción de cada molécula de sorbato sobre la superficie tiene igual energía de activación de sorción [5, 12]

Para este modelo la expresión que permite calcular los mg de ión metálico adsorbido por g de arcilla es la siguiente [4]:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a C_e} \quad (1)$$

Donde:  $K_L$ : Constante de adsorción de Langmuir ( $l\ g^{-1}$ )  
 $C_e$ : Concentración de equilibrio ( $mg\ l^{-1}$ )  
 $a$ : Constante de Langmuir ( $l\ mg^{-1}$ )  
 $q_e$ : Cantidad de metal adsorbido por la arcilla ( $mg\ g^{-1}$ ).

La forma linealizada de esta ecuación es:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left( \frac{a}{K_L} \right) C_e \quad (2)$$

Por otra parte, el modelo desarrollado por Freundlich es empleado para describir sistemas heterogéneos y de adsorción reversible, y no está restringida a la formación de monocapas, donde  $K_f$  es la capacidad de adsorción del sistema la cual aumenta con el pH [5]. El valor de  $1/n$  es la intensidad de adsorción del sistema y es una medida de la desviación de la adsorción desde la linealidad [12]:

- Si  $1/n = 1$ , la adsorción es lineal. Esto significa que los sitios de adsorción son homogéneos (como en el modelo Langmuir) en energía y la interacción no toma lugar entre las especies adsorbidas.
- Si  $1/n < 1$ , refleja adsorción favorable, entonces la capacidad de sorción incrementa y ocurren nuevos sitios de adsorción.
- Si  $1/n > 1$ , los enlaces de adsorción llegan a ser débiles, y una desfavorable adsorción toma lugar dando como resultado una disminución en la capacidad de adsorción.

Para este modelo la expresión que permite calcular los mg de ión metálico adsorbido por g de arcilla es la siguiente [4]:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Donde:  $q_e$ : Cantidad de metal adsorbido por la arcilla ( $\text{mg g}^{-1}$ ).  
 $K_f$ : Constante de Freundlich ( $\text{l g}^{-1}$ ).  
 $C_e$ : Concentración en el equilibrio ( $\text{mg l}^{-1}$ ).  
 $n$ : Constante de Freundlich.

La forma linealizada de esta ecuación es:

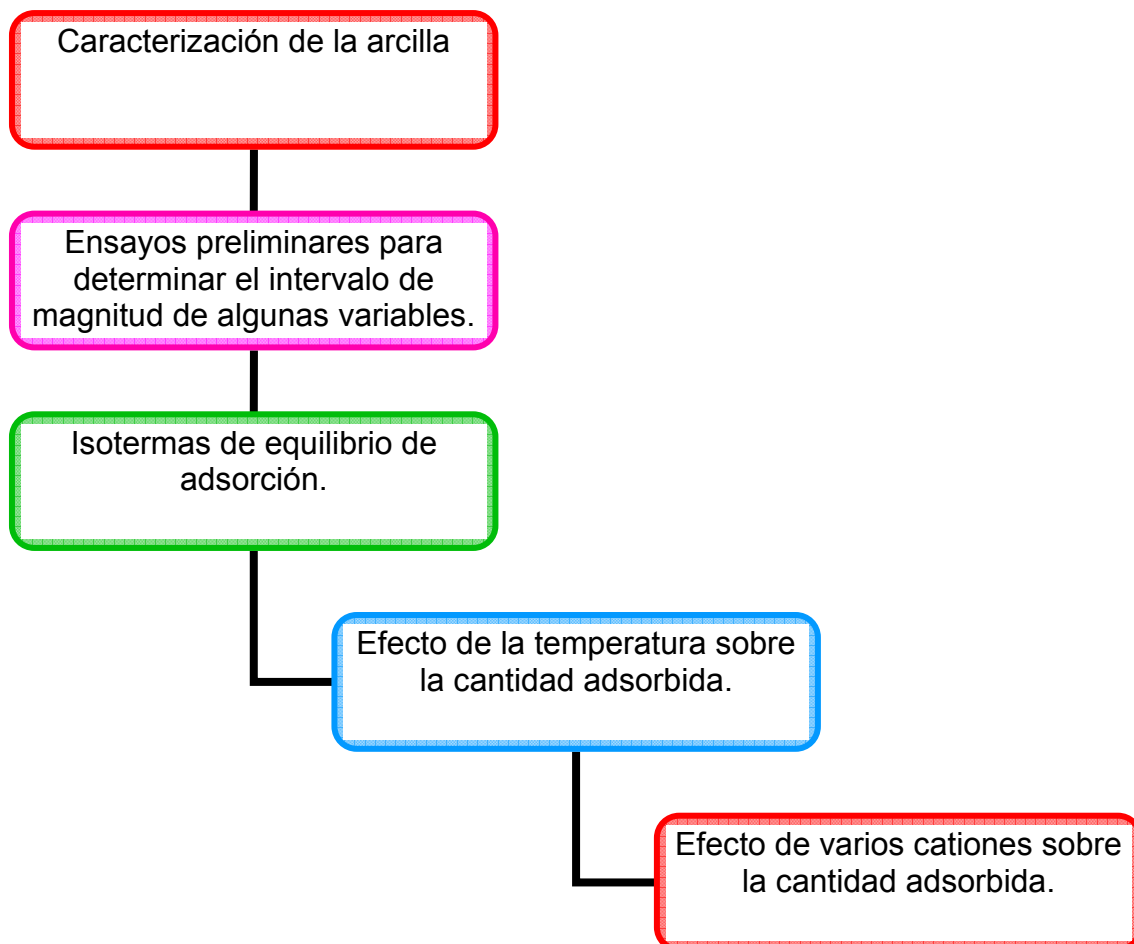
$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente se pretende encontrar altos valores de adsorción para concentraciones altas (250 ppm) de los iones metálicos a pH altos (5-7), temperaturas bajas (25°C) y en los primeros minutos del proceso (15-30). El orden de de adsorción de los iones en competición puede ser:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ .

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el análisis de los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  sobre bentonita tipo montmorillonita, en este capítulo se presenta la metodología, las condiciones y procedimientos seguidos a lo largo de esta investigación, se describen los procedimientos con los cuales se llevaron a cabo las pruebas experimentales para la elaboración de las isothermas de adsorción y efectos de algunas variables para su posterior análisis, se presentan igualmente las pruebas preliminares necesarias para la realización de este estudio. El esquema de la metodología de trabajo se presenta en la **Figura 2**.

**Figura 2.** Procedimiento general de la investigación



## 2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA BENTONITA

En el presente estudio se utiliza una arcilla tipo bentonita proveniente de la empresa Bentocol. S.A. conocida con el nombre comercial de Sonoita, a la cual se le realizó la respectiva caracterización. Los procedimientos de la caracterización de la arcilla se presentan en el **Anexo C**.

## 2.2. ENSAYOS PRELIMINARES PARA DETERMINAR EL INTERVALO DE MAGNITUD DE ALGUNAS VARIABLES

Estos ensayos se realizaron con el fin de determinar los intervalos de algunas variables con las cuales se desarrollaron las isotermas de adsorción. Dichas variables son: relación arcilla-solución, velocidad de agitación, tiempo de contacto, pHs y condiciones del tipo de agitación.

**2.2.1. Determinación de la relación arcilla-solución y la velocidad de agitación.** En un vaso de precipitado de 100 ml se colocó en contacto una cantidad de arcilla y 50 ml solución de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Se tomaron para este ensayo dos niveles de magnitud para cada variable: cantidad arcilla, velocidad de agitación (rpm) y concentraciones, las cuales se variaron como se muestra en el **Anexo D**. Se midió el pH natural de la mezcla hasta que éste se mantuviera constante mediante un pHmetro (METROHM) registrando el tiempo respectivo.

Se escogieron los ensayos 5 y 6 (ver **Anexo D**) ya que los tiempos registrados fueron tiempos promedio (15-30 min) para la realización de las isotermas de adsorción. Estos valores son: velocidad de agitación de **200-300 rpm** para el agitador con barra magnética y **0.5 g de arcilla**, para concentraciones trabajadas (20 y 600 ppm). Con esta cantidad de arcilla se obtuvo una relación arcilla/solución de **10 g/l**. Este valor ha sido utilizado en otros trabajos similares [3, 4, 7, 14].

**2.2.2. Determinación del tiempo de estabilización del pH natural.** Se prepararon soluciones de 50, 100, 150, 200 y 250 ppm para cada ión  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  a partir de las sales precursoras  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ZnCl}_2$

respectivamente. Se colocó en contacto la arcilla con la solución manteniendo una relación de 10g/l y se ajustó a una velocidad de agitación de 200-300 rpm, los experimentos se desarrollaron a temperatura ambiente ( $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ). Durante el ensayo se hizo un seguimiento de la temperatura y el pH. El proceso finalizó al alcanzar un pH constante registrando el tiempo respectivo.

De acuerdo a los resultados obtenidos (ver **Anexo D**) el tiempo de estabilización del pH natural se encontró en los primeros 10 minutos. La temperatura se mantuvo constante. Como el tiempo de estabilización del pH es una medida indirecta de la adsorción, se propuso un tiempo de **1 hora** de acuerdo a los resultados de esta prueba y con base en el trabajo de Safa et al. [12] para realizar las isotermas de adsorción.

**2.2.3. Curvas de solubilidad a temperatura constante.** Se prepararon soluciones iónicas de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  de concentración 250 ppm. Se tomó 20 ml de una solución iónica y se ajustó a un determinado pH de acuerdo al **Anexo D** a temperatura ambiente ( $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ). Este procedimiento se repitió para las demás soluciones iónicas y para los pHs respectivos, las concentraciones inicial y final fueron leídas en el equipo de Absorción Atómica (A.A.) Perkin-Elmer con el fin de conocer el pH en el cual precipita cada ión.

Se encontró precipitación para el  $\text{Cu}^{2+}$  a pHs por encima de 6; para el  $\text{Ni}^{2+}$  a pHs por encima de 8, resultados análogos fueron obtenidos por Echeverría, et al. [15]; para el  $\text{Zn}^{2+}$  a pHs por encima de 7, trabajos de Mellah et al. y [3] Kaya et al. [4] muestran resultados similares. De acuerdo a estos resultados se escogió el intervalo de pHs (**Tabla 1**) para las isotermas de adsorción de cada ión metálico.

**2.2.4. Determinación de las condiciones del tipo de agitación.** Se prepararon soluciones de 250 ppm para cada ión  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  a partir de las sales precursoras  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ZnCl}_2$  respectivamente. Se colocó en contacto la arcilla con la solución manteniendo una relación de 10g/l a temperatura ambiente ( $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) con el fin de comparar la cantidad adsorbida para ambos tipos de agitación (barra magnética a 200-300 rpm y movimiento

ondulado a 25% en un Shaker) y asegurar el mismo régimen de flujo al cambiarlo.

Se obtuvieron cantidades similares de iones metálicos adsorbidos utilizando cualquiera de los dos tipos de agitación para las condiciones anteriormente mencionadas.

### 2.3. ISOTERMAS DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción son de fundamental importancia en la determinación de la capacidad de adsorción de los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  sobre bentonita natural y para determinar la naturaleza de la adsorción. Estas se construyeron a temperatura ambiente ( $25\pm 2^\circ\text{C}$ ) graficando los mg de ión metálico adsorbido por g de arcilla ( $q_e$ ) contra la concentración de equilibrio ( $C_e$ ) para cada ión y pH ajustado. Luego se compararon con los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich descritos en el capítulo anterior. Este procedimiento también se utilizó para analizar el efecto del pH en la cantidad adsorbida y establecer un pH de trabajo para cada ión, en el cual no se esté próximo a la precipitación pero se obtengan altos valores de adsorción.

Se prepararon soluciones de 50, 100, 150, 200 y 250 ppm para cada ión  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  a partir de las sales precursoras  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ZnCl}_2$  respectivamente. Se colocó en contacto la arcilla con la solución manteniendo una relación de 10g/l, a una velocidad de agitación de 200-300 rpm, temperatura ambiente ( $25\pm 2^\circ\text{C}$ ) y un tiempo de 1 hora. Al terminar el tiempo de contacto se realizó la separación mediante centrifugación o filtración en papel filtro cuantitativo (franja azul) almacenando el líquido claro. Las concentraciones de las muestras líquidas fueron leídas en A.A. con previa calibración del equipo utilizando patrones de cada metal absorbido, los cuales se relacionan en el **Anexo E**.

El procedimiento anterior se realizó de igual forma a diferentes pHs (**Tabla 1**). Esta variable se modificó con soluciones de HCl 1M y NaOH 0,5M directamente en la mezcla arcilla-solución con un pHmetro (METROHM) al comienzo de cada ensayo.

**Tabla 1.** pHs modificados para las isotermas de adsorción

Ion	pHs
Cu	2 - 3 - 4 - 5 - 6
Ni	2 - 3 - 5 - 6 - 8 - 9
Zn	2 - 3 - 5 - 6 - 7

El mecanismo de adsorción se analizó mediante lavados de la arcilla utilizando agua destilada (ajustada a pHs neutro, 2.5 y 11) después de estar en contacto con la solución iónica durante 1 hora, se centrifugó después de cada lavado y se leyeron sus concentraciones mediante A.A.

#### **2.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CANTIDAD ADSORBIDA**

Se prepararon soluciones de 250 ppm para cada ión  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  a partir de las sales precursoras  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ZnCl}_2$  respectivamente. Se colocó en contacto la arcilla con la solución manteniendo una relación de 10g/l. El pH utilizado fue: pH 5 para el  $\text{Cu}^{2+}$ , pH 5 para el  $\text{Zn}^{2+}$  y pH 7 para el  $\text{Ni}^{2+}$  y una agitación con movimiento ondulado (Shaker 25%). Las temperaturas que se estudiaron fueron de 25, 40 y  $60 \pm 2^\circ\text{C}$  para ensayos a diferentes tiempos, así: 3, 6, 10, 15, 35, 60, 90, 120 min. Al terminar el tiempo de contacto de cada ensayo se realizó la separación mediante centrifugación o filtración en papel filtro cuantitativo (franja azul) almacenando el líquido. Las concentraciones de las muestras líquidas fueron leídas mediante Absorción Atómica.

Para estos experimentos se calcularon los mg de ión metálico adsorbido por g de arcilla ( $q_e$ ) para cada tiempo y temperatura utilizando la ecuación (5). Éste se graficó en función del tiempo con el propósito de conocer el efecto de la temperatura sobre la cantidad adsorbida.

#### **2.5. EFECTO DE VARIOS CATIONES SOBRE LA CANTIDAD ADSORBIDA**

Se peso para cada ión  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  la cantidad correspondiente a una concentración de 250 ppm partir de las sales precursoras  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

y  $ZnCl_2$  respectivamente. Se mezclaron en un recipiente las tres soluciones metálicas a un pH de 5, tiempo de contacto de 30 minutos, relación arcilla/solución de 10 g/L, agitación con movimiento ondulado (shaker 25%) y una temperatura de  $25\pm 2^\circ C$  con el fin de analizar el efecto de varios cationes en solución sobre la cantidad adsorbida.

## 2.6. EXPRESIÓN DE RESULTADOS

Las cantidades de iones metálicos adsorbidos sobre bentonita tipo montmorillonita fueron calculados por un balance de masa que consiste en la diferencia entre la concentración inicial y la concentración del metal remanente en la solución, así [16]:

$$q_e = \left( \frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad (5)$$

Donde:  $C_0$ : Concentración inicial de la fase líquida (ppm)  
 $C_e$ : Concentración de equilibrio de la fase líquida (ppm)  
 $q_e$ : mg ión metálico/g arcilla  
 $V$ : Volumen de solución (l)  
 $m$ : masa de arcilla (g)

El porcentaje de adsorción fue calculado con la ecuación (6), y luego fue graficado en función de la concentración inicial a los diferentes pHs.

$$\% \text{ Adsorción} = \left( \frac{C_o - C_e}{C_o} \right) * 100 \quad (6)$$

Donde  $C_o$ : Concentración Inicial  
 $C_e$ : Concentración en el equilibrio

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las pruebas mencionadas en el capítulo anterior, así como el análisis del comportamiento de la bentonita tipo montmorillonita en la adsorción de los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

#### 3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA

Las principales características de la arcilla bentonítica se muestran en la **Tabla 2**.

**Tabla 2.** Características fisicoquímicas de la arcilla bentonítica

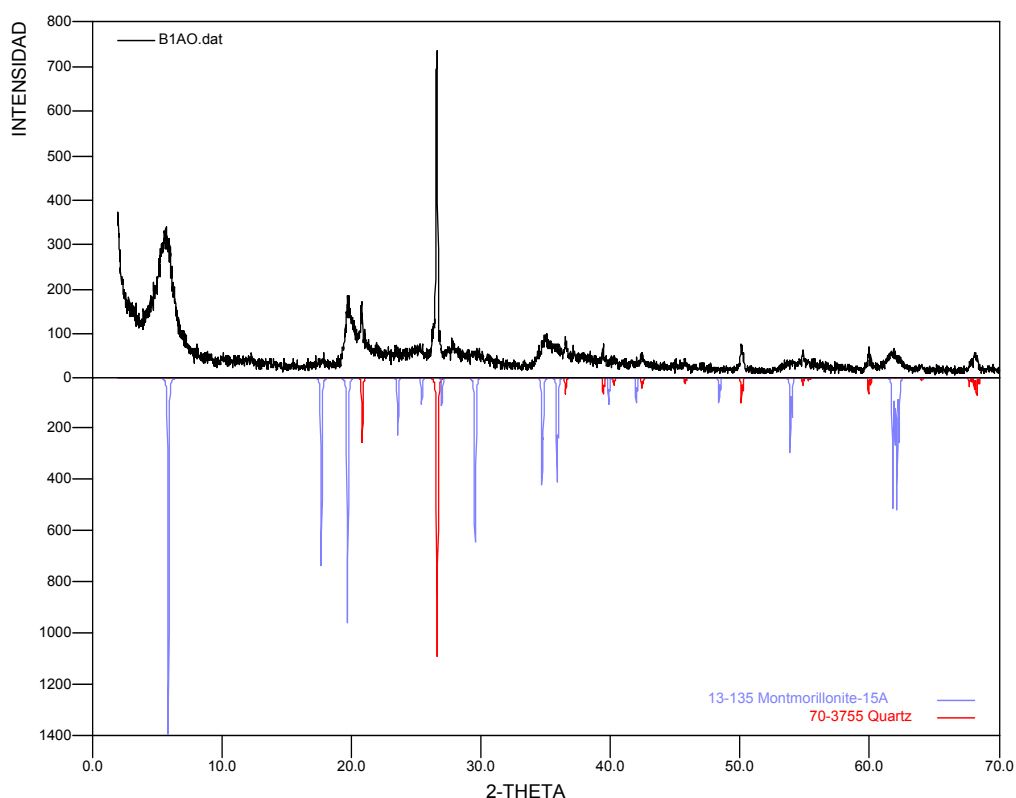
PARÁMETRO	VALOR
% Humedad*	7
pH de la arcilla	9.42
Capacidad de intercambio catiónico (meq cationes intercambiables /100 g)	65
Punto isoeléctrico ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ )	2
Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	65.48
Volumen total de poro ( $\cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ )	66.03

\*Obtenido mediante el análisis TGA (**Anexo F**)

**3.1.1. Análisis por difracción de rayos X (DRX).** El difractograma se presenta en la **Figura 3**. Los patrones se encuentran en la parte inferior de la figura y cuya fórmula se muestra en la **Tabla 3**. Para la muestra de bentonita ubicada en la parte superior de la gráfica se encuentran tres picos característicos comparados con el patrón de montmorillonita a  $2\theta =$

6.5°, 20°, 63°. Además, contiene picos característicos a  $2\theta = 26^\circ, 50^\circ, 59^\circ, 68^\circ$  que de acuerdo al patrón indican la presencia de cuarzo. La bentonita presenta una estructura expandible (algo amorfa) debido al ensanchamiento de los picos de esta arcilla.

**Figura 3.** Difractograma de la arcilla bentonítica



**Tabla 3.** Patrones de comparación para el análisis DRX

**A Quartz**

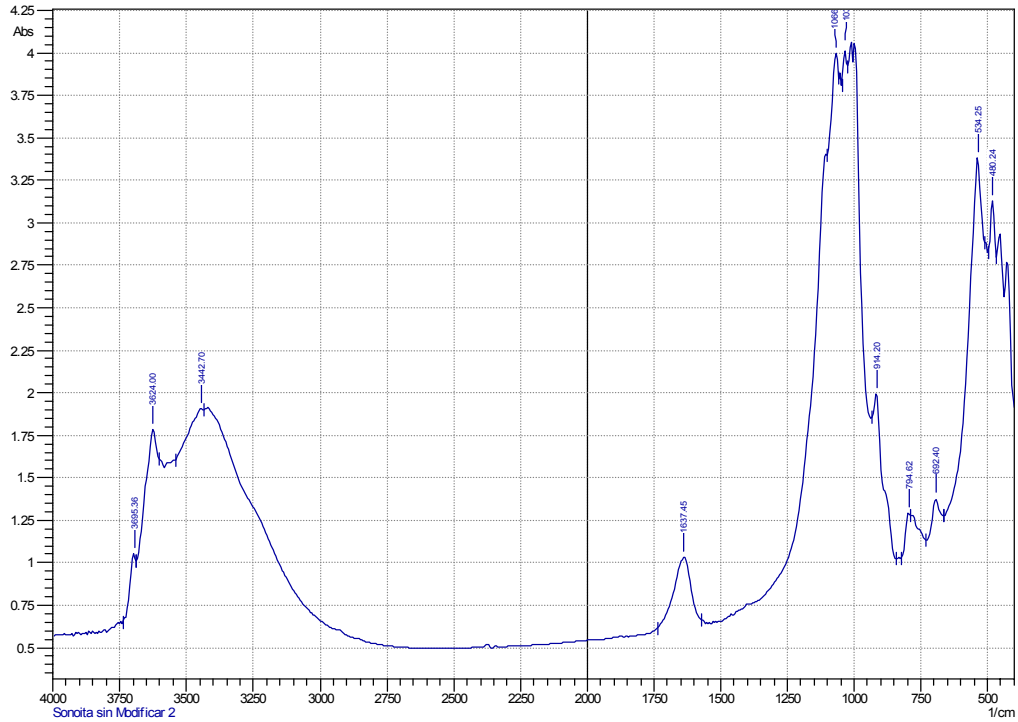
Formula	Si O <sub>2</sub>
Pdf Number	70-3755

**B Montmorillonite-15A**

Formula	Ca <sub>0.2</sub> ( Al , Mg ) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ( O H ) <sub>2</sub> !4 H <sub>2</sub> O
Pdf Number	13-135

**3.1.2. Análisis infrarrojo (IR).** En el espectro IR (**Figura 4**) se encontraron las siguientes características:

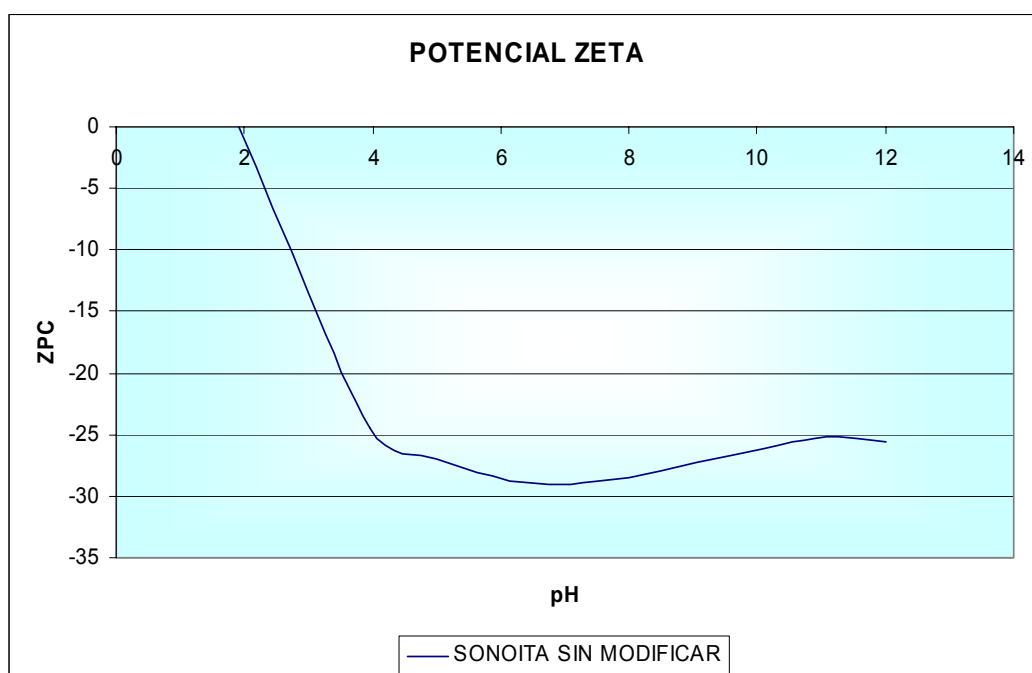
**Figura 4.** Espectro infrarrojo de la arcilla bentonítica



- ✓ La banda  $3624\text{ cm}^{-1}$  indica vibraciones del grupo OH
- ✓ La banda  $3442\text{ cm}^{-1}$  se debe a las vibraciones H-O-H
- ✓ Las bandas  $1300 - 400\text{ cm}^{-1}$  indican interacciones Si-O;
- ✓ La banda a  $914.2\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración Al-AL-OH.
- ✓ La banda a  $534.25\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración del Si-O-Al
- ✓ La banda a  $480.24\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de Si-O-Si.

**3.1.3. Determinación del punto isoeléctrico.** La **Figura 5** presenta el potencial de carga cero ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) para la arcilla tipo bentonita. El valor obtenido fue de 2.0. Un valor similar fue encontrado por Tahir et al. [17] para una bentonita comercial localizada en Pakistán.

**Figura 5.** Medida de la carga electrostática de la arcilla bentonita (ZPC)



Con el valor del área superficial reportado en la **Tabla 2** y el área que ocupa cada ión, se estimó el número de iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  necesarios para formar una monocapa sobre la superficie específica de la arcilla utilizando el radio iónico libre de agua de cada uno (**Tabla 4**).

**Tabla 4.** Iones necesarios para formar una monocapa sobre la superficie de la arcilla.

Ión metálico	Radio iónico [7] (Å)	Nº iones / g arcilla	mg metal / g arcilla
Cu	0.71	$4.135 \times 10^{21}$	436.2
Ni	0.72	$4.02 \times 10^{21}$	391.7
Zn	0.74	$3.81 \times 10^{21}$	413.8

Con base en la caracterización de la arcilla bentonita se deduce que:

- La bentonita es de tipo montmorillonita, cuya capa octaédrica esta formada por Gibbsita, es decir, constituida por  $\text{Al}^{3+}$ , de baja capacidad de intercambio catiónico comparada con los valores reportados por García et al. [8]

- Debido a la baja capacidad de intercambio catiónico (65 meq/100g de arcilla) se espera un escaso intercambio de iones metálicos.
- El ZPC es una medida de la carga electrostática de la superficie de la arcilla. Como se observa en la **Figura 5**, para valores superiores a pH 2, esta presenta una carga superficial negativa por lo cual, la adsorción de iones metálicos sobre bentonita se favorece a pHs por encima de 2 debido a la atracción de cargas y es mayor a pHs por encima de 4.
- La banda  $3624\text{ cm}^{-1}$  del espectro IR indica la presencia de grupos OH presentes en la capa octaédrica.
- La banda  $3442\text{ cm}^{-1}$  del espectro IR indica la presencia de agua adsorbida. Esto es característico de todas las montmorillonitas, ya que son arcillas higroscópicas
- La banda  $1030\text{ cm}^{-1}$  es característica de las arcillas tipo montmorillonita de acuerdo a Salerno et al. [18]. Para esta arcilla esta banda se encuentra a  $1033.77\text{ cm}^{-1}$

### 3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas a temperatura ambiente ( $25\pm 2^\circ\text{C}$ ) para el  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  se presentan en las **Figuras 6, 7 y 8** respectivamente para los pHs naturales y los ajustados (**Tabla 1**).

Las isotermas a pH natural presentan un comportamiento similar a isotermas de pH ajustado, es decir, los siguientes pHs naturales: pH 5,15 para el  $\text{Cu}^{2+}$ , pH 5,69 para el  $\text{Ni}^{2+}$  y pH 5,68 para  $\text{Zn}^{2+}$  se identifican con los pHs ajustados entre 5-6. Como se observa en las **Figuras 6, 7 y 8**, a pHs bajos (pH 2) las isotermas tienen una pendiente inicial que es independiente de la concentración de equilibrio, y presentan bajos valores de cantidad adsorbida  $q_e$  debido a que para este pH, el potencial de carga (ZPC) de esta arcilla se encuentra cercano a cero, razón por la cual la atracción electrostática adsorbato-adsorbente es mínima.

A pHs intermedios (3-5) las isothermas de las **Figuras 6 y 8** correspondientes al  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  presentan una pendiente inicial positiva, la cual, tiende a cero a medida que la concentración de equilibrio ( $C_e$ ) se incrementa. Para el caso del Ni, **Figura 7**, éste comportamiento se observa hasta pH 6 debido a que la precipitación de este ión metálico es mas alta (pH 8-9) que para el  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

Las isothermas a pHs por encima de pH 5 para el caso del  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  y mayor a pH 6 para el  $\text{Ni}^{2+}$  presentan una pendiente inicial alta en la cual casi todo el metal es adsorbido, esto refleja una alta afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. Sin embargo, la cantidad adsorbida de iones metálicos ( $q_e$ ) sobre bentonita es baja con respecto a los valores encontrados por Kaya et al. [4] debido a la baja capacidad de intercambio catiónico (65 meq/100mg) y a la baja área superficial (65.48  $\text{m}^2/\text{g}$ ) presentados en la caracterización. Como el área superficial específica es la suma del área de la superficie interna mas el área de la superficie externa de las partículas constituyentes por unidad de masa [8], los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  tienen menos sitios para llevar a cabo intercambio catiónico.

Finalmente las isothermas a pH 6 para el Cu, pH: 9 para el Ni, y pH: 7 para el Zn **Figuras 6, 7 y 8** respectivamente, presentan una línea casi vertical que de acuerdo con Echeverría et al. [15], son curvas características de precipitación. Estos resultados concuerdan con los ensayos preeliminares de curvas de solubilidad descritos en el capítulo anterior.

Comparando los resultados obtenidos de las **Figuras 6, 7 y 8** para la cantidad adsorbida de los tres iones metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  sobre bentonita, con respecto a los valores de iones libres de agua estimados para formar una monocapa sobre la superficie de la arcilla (**Tabla 4**), se deduce que los mg adsorbidos son mucho menores que los mg que se requerirían para la formación de esta, por lo tanto, se podría pensar que la adsorción se realiza en sitios específicos de la arcilla y esto indicaría un mecanismo de adsorción química.

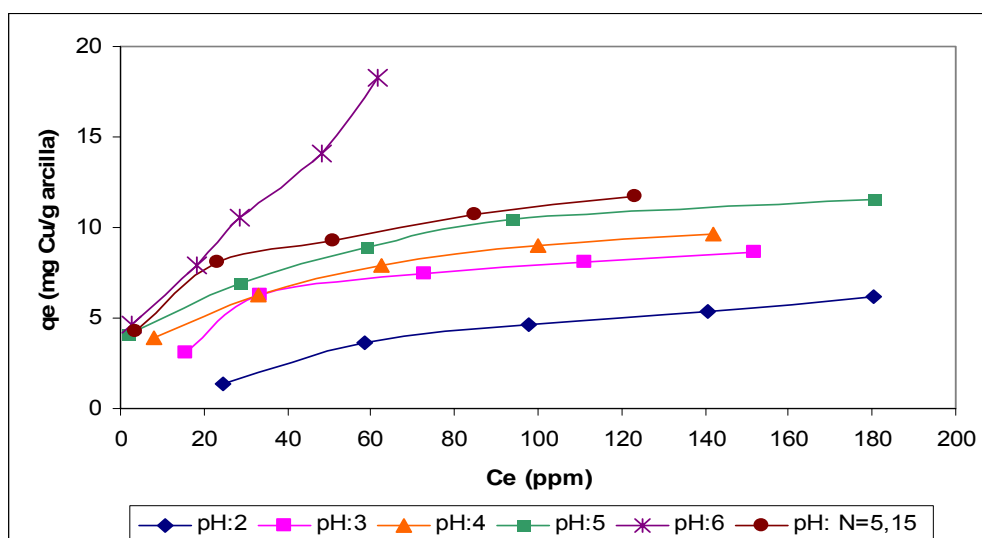
El mecanismo de adsorción analizado a través de los lavados de la arcilla con agua destilada a pH neutro no presentó desorción de los iones metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , no obstante, los pHs ajustados (2.5 y 11) presentaron desorción de los iones

metálicos. Para el caso del pH 2.5 (ajustado con HCl) los  $H^+$  compiten con los sitios de adsorción ocupados por los iones metálicos, y para el caso del pH 11 (ajustado con NaOH) el catión  $Na^+$  desplaza a los iones metálicos para formar parte de la estructura de la arcilla.

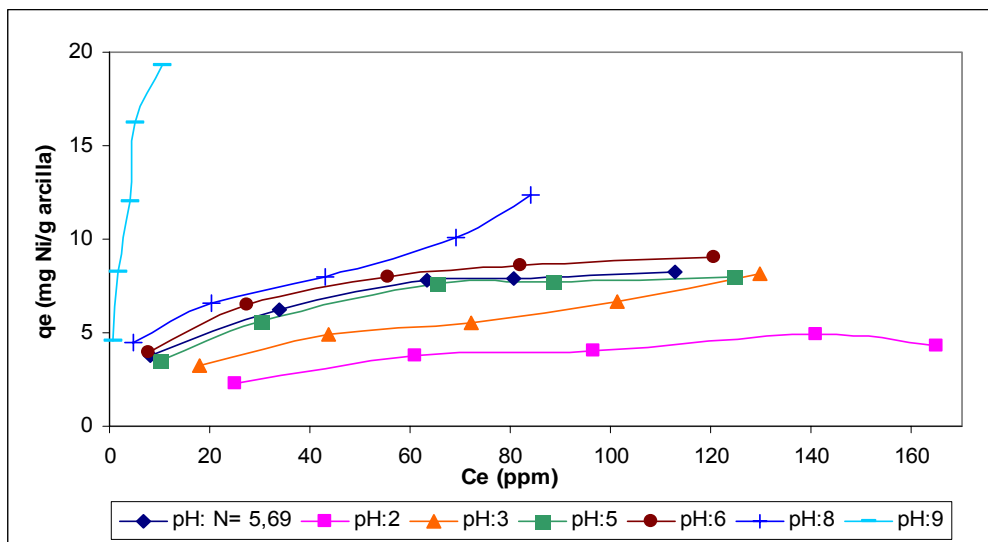
Con base en los resultados de la **Tabla 4** y al ensayo anteriormente descrito, se podría afirmar que los iones metálicos se adsorben en sitios específicos de la arcilla y formarían enlaces fuertes. Estas características son propias de un mecanismo de adsorción química.

En la **Tabla 5** se muestran los parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para las isotermas de las **Figuras 6, 7 y 8**, la correlación estimada para todos los modelos están entre 0.8194 – 0.9978, lo que indica un buen ajuste. Otros estudios muestran que los resultados experimentales de la adsorción de metales pesados sobre bentonitas se relacionan bien con estos dos modelos de isotermas, como es el caso de Mellah et al. [3]. En el **Anexo G** se presentan las isotermas individuales ajustadas a dichos modelos.

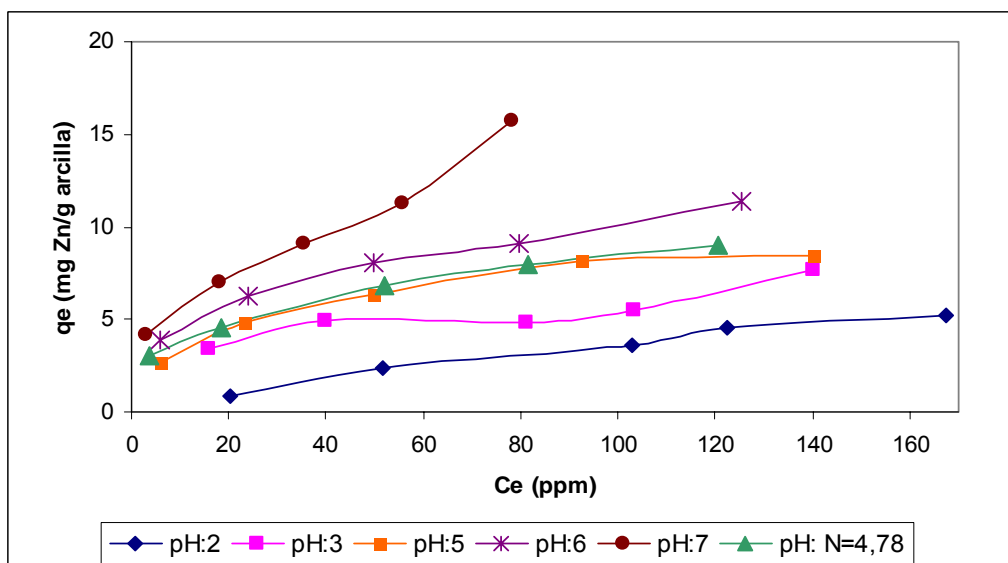
**Figura 6.** Isotermas de adsorción para el ión  $Cu^{2+}$  sobre bentonita. Condiciones experimentales:  $T=25\pm 2^\circ C$ ; relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación 200-300rpm.



**Figura 7.** Isotermas de adsorción para el ión  $\text{Ni}^{2+}$  sobre bentonita. Condiciones experimentales:  $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ; relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación 200-300rpm



**Figura 8.** Isotermas de adsorción para el ión  $\text{Zn}^{2+}$  sobre bentonita. Condiciones experimentales:  $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ; relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación 200-300rpm.



Los parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para las isotermas de las Figuras 6, 7 y 8 se presentan en el **Tabla 5**.

**Tabla 5.** Constantes de Langmuir y Freundlich para la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  de soluciones acuosas sobre bentonita.

Metal	pH	Langmuir				Freundlich		
		$K_L$ (l/g)	a (l/mg)	$KL/a$ (mg/g)	$R^2$	$K_f$ (l/g)	1/n	$R^2$
Cu	2	0,0735	0,0062	11,9332	0,8989	0,1498	0,7325	0,9465
	3	0,3570	0,0347	10,2775	0,9913	1,1668	0,4118	0,8704
	4	0,5546	0,0515	10,7759	0,9952	2,0031	0,3237	0,9936
	5	0,8032	0,0653	12,3001	0,9864	3,5075	0,2331	0,9828
	6	0,9661	0,0437	22,1239	0,8256	2,8933	0,4107	0,9358
	5.15*	1,0477	0,0839	12,4844	0,9913	3,0598	0,2811	0,9876
Ni	2	0,1840	0,0343	5,3677	0,9656	0,7603	0,3616	0,8845
	3	0,2123	0,0203	10,4384	0,9411	0,9047	0,4395	0,9808
	5	0,5506	0,0604	9,1158	0,9975	1,6417	0,6091	0,9588
	6	0,6454	0,0643	10,0301	0,9869	2,2346	0,4475	0,9690
	8	0,7190	0,0528	13,6240	0,9244	2,5521	0,3300	0,9546
	9	7,6511	0,3060	25,0000	0,9665	6,7982	0,5009	0,9325
	5.69*	0,7058	0,0769	9,1743	0,9978	1,7266	0,3059	0,9791
Zn	2	0,0493	0,0033	14,9394	0,8266	0,0735	0,8465	0,9813
	3	0,2508	0,0307	8,1694	0,8635	1,5125	0,2961	0,8194
	5	0,4843	0,0505	9,5901	0,9938	1,4669	0,3664	0,9876
	6	0,5648	0,0451	12,5233	0,9704	2,1380	0,3388	0,9963
	7	0,7775	0,0435	17,8736	0,8664	2,5468	0,3846	0,9545
	4.78*	0,5807	0,0585	9,9265	0,9817	1,9646	0,3195	0,9903

\*pH Natural de la mezcla arcilla-solución

En el modelo de Langmuir  $K_L$  es un indicador de la energía de adsorción y  $K_L/a$  representa la capacidad de adsorción. En la **Tabla 5** se observa que  $K_L/a$  aumenta con el pH, es decir que existe mayor capacidad de retención de iones metálicos a medida que aumenta con éste. Sin embargo, existe un incremento mucho mayor de  $K_L/a$  a pH 6 para el Cu, pH 9 para el Ni, y pH 7 para el Zn lo que indica la precipitación de los metales a estos pHs.

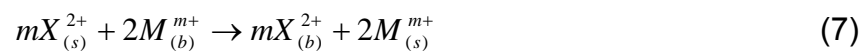
De acuerdo a los valores de 1/n mostrados en la **Tabla 5** existe una adsorción favorable para todos los ensayos de los tres iones metálicos sobre la arcilla. Las correlaciones de los modelos de Langmuir y Freundlich indican que los datos experimentales se pueden comparar bien con ellos. Sin embargo se ajustan más al

modelo de Langmuir, por lo tanto, se asume que la retención ocurre en puntos localizados.

En la **Figura 9** se presenta el efecto del pH sobre la cantidad adsorbida para  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Como se observa la adsorción es altamente dependiente del pH de la solución.

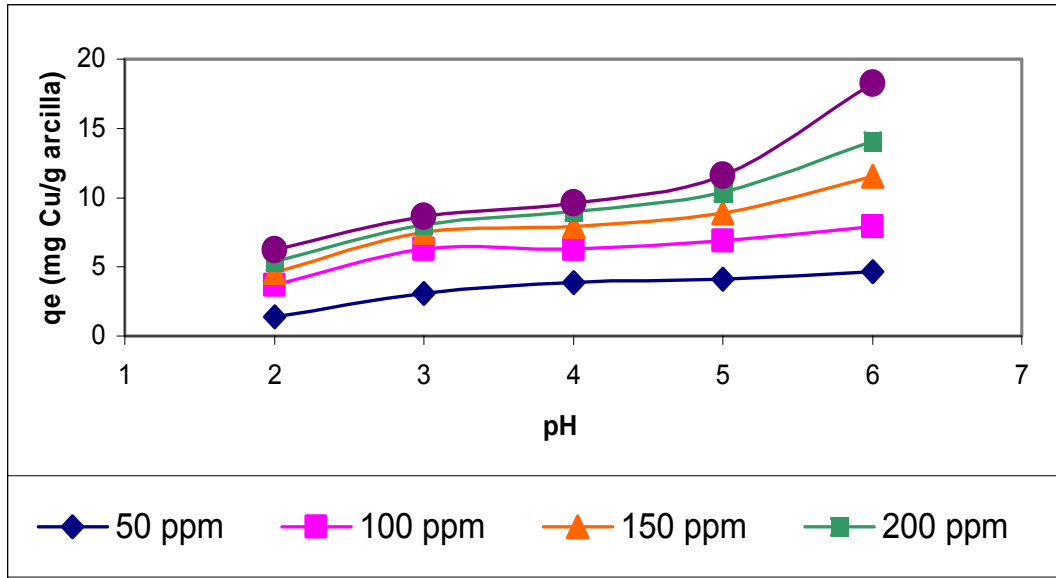
A bajos pHs se obtienen bajas cantidades adsorbidas de iones metálicos, esto puede ser debido al incremento en la competición de sitios de adsorción con iones  $\text{H}^+$ .

A pHs intermedios (3-5 para el  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , 3-6 para el  $\text{Ni}^{2+}$ ) se observa en la **Figura 9** una meseta en donde hay una diferencia insignificante en la cantidad adsorbida entre estos pHs. El mecanismo básico que gobierna la adsorción sobre bentonitas a estos pHs podría ser adsorción en sitios específicos e intercambio catiónico, en donde los cationes tales como  $\text{Na}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+2}$ , y  $\text{Mg}^{+2}$  son intercambiados por los iones metálicos de la solución. La ecuación que representa la cantidad de iones metálicos adsorbidos en el equilibrio es **[4]**:

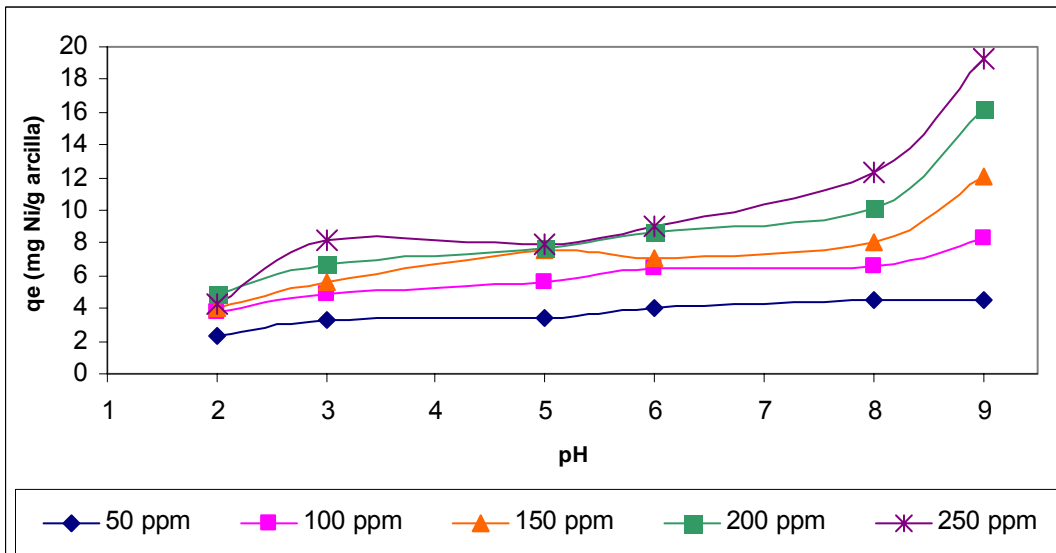


Donde m es la valencia del catión intercambiable M ( $\text{Na}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+2}$ , y  $\text{Mg}^{+2}$ ), (s) y (b) denotan las fases en solución y sólida (bentonita), respectivamente, y X es el ion metálico ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ ).

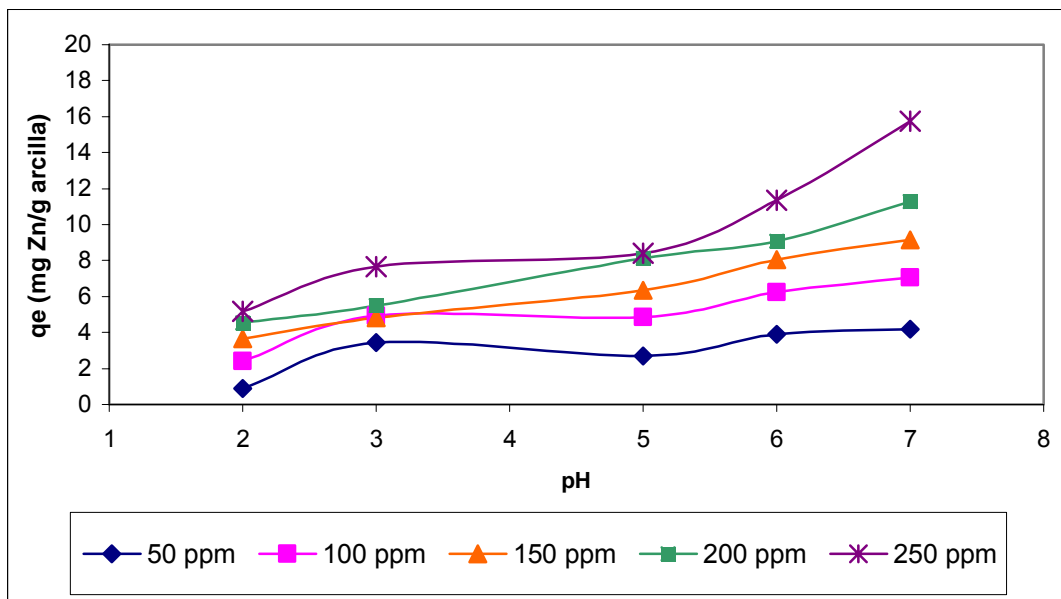
**Figura 9.** Efecto del pH sobre cantidad adsorbida. Condiciones experimentales:  $T=25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ; relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación 200-300rpm. a)  $\text{Cu}^{2+}$ , b)  $\text{Ni}^{2+}$ , c)  $\text{Zn}^{2+}$ .



a)



b)

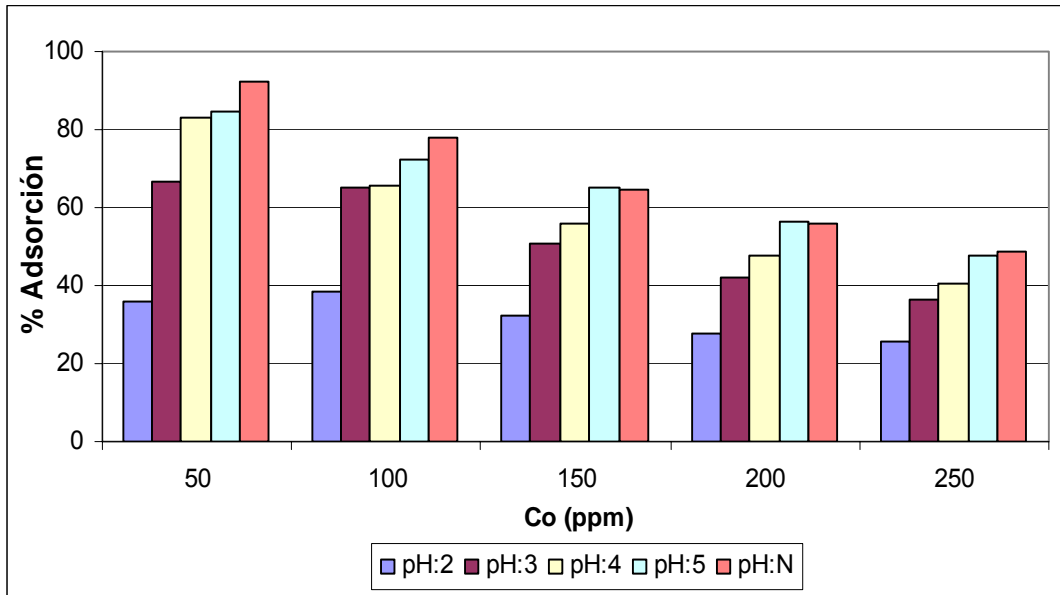


c)

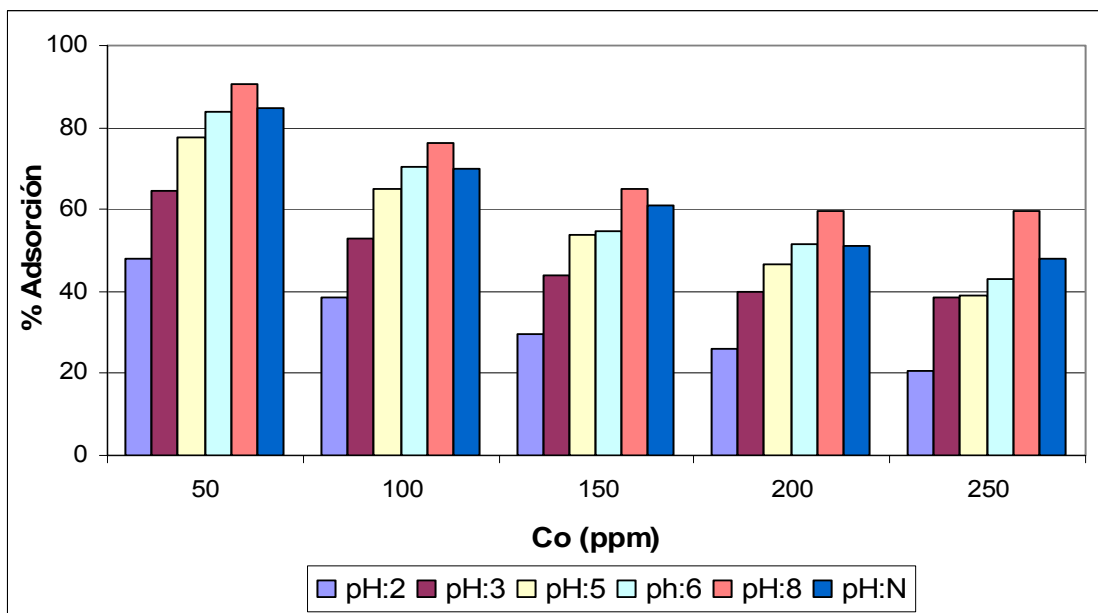
Finalmente, el incremento en la cantidad adsorbida a pHs altos (5-6 para el Cu, 8-9 para el Ni, 6-7 para el Zn de la **Figura 9**) se debe al inicio de la precipitación de los iones metálicos en solución.

En la **Figura 10** se presentan los porcentajes de adsorción para los iones metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en función de la concentración inicial ( $C_0$ ). Estas tres gráficas muestran que para los tres iones metálicos el porcentaje de adsorción aumenta con el pH de la mezcla, esto puede deberse a que la adsorción es fuertemente dependiente del pH tal como se describió con las isotermas de adsorción y lo presentan en su trabajo Safa et al. [12]. Para un pH de 5, y concentración de 250 ppm el porcentaje (%) de adsorción del  $\text{Cu}^{2+}$  (47.7%) es mayor comparados con los de Ni (39.0%) y Zn (37.5%), esto puede deberse a una mayor afinidad de la arcilla por el ion  $\text{Cu}^{2+}$ , el cual presenta mayor energía libre de hidratación tal como lo presenta Cooper et al. [16]

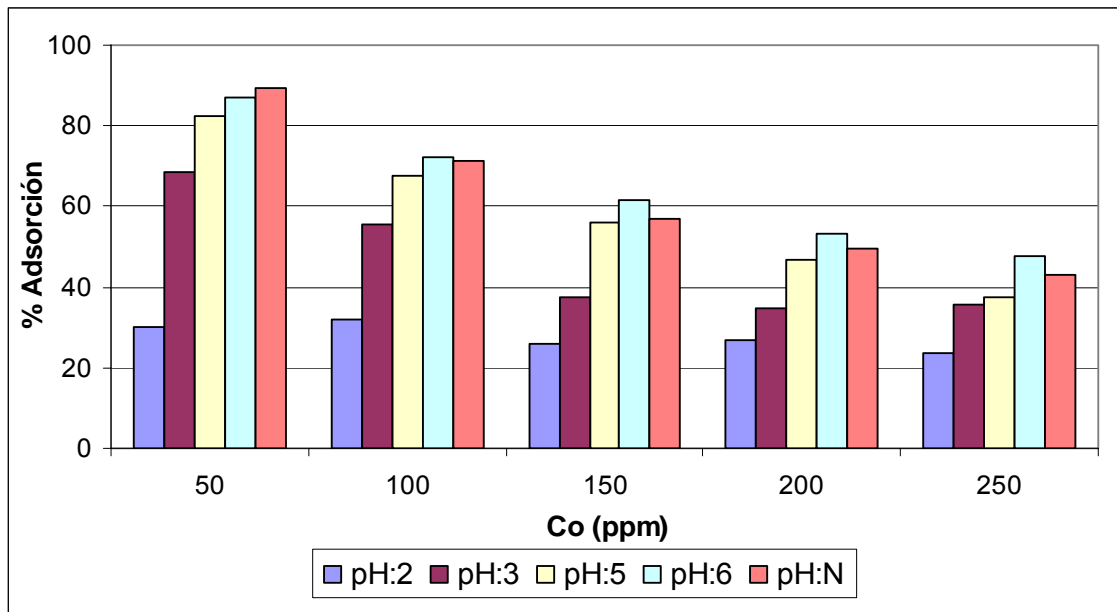
**Figura 10.** Influencia del pH en la adsorción de iones metálicos sobre bentonita en función de la concentración inicial de la solución (Co). Condiciones experimentales: T=25±2°C; relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación 200-300rpm. a) Cu<sup>2+</sup>, b) Ni<sup>2+</sup>, c) Zn<sup>2+</sup>.



a)



b)

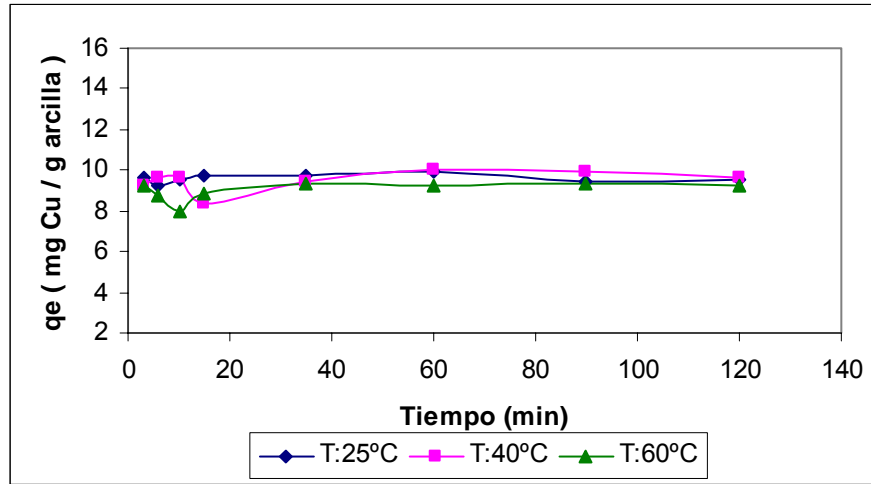


c)

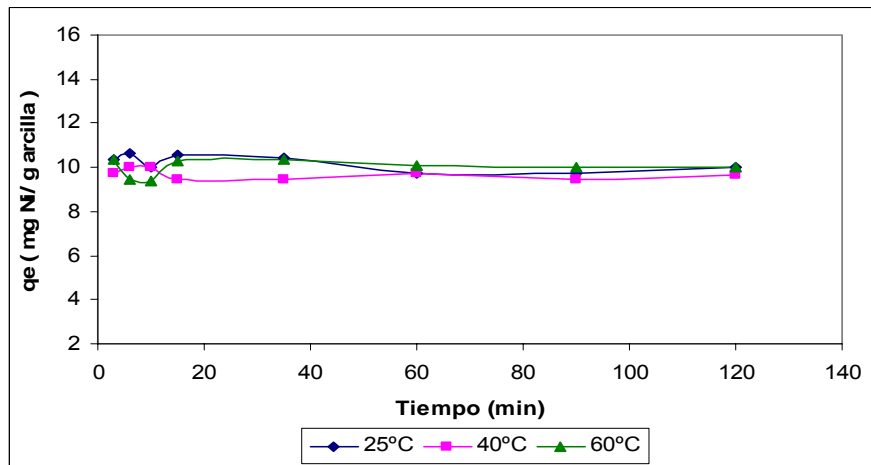
### 3.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CANTIDAD ADSORBIDA

El efecto de la temperatura sobre la cantidad adsorbida durante el tiempo evaluado puede ser observado en la **Figura 11**, la cual indica que los iones metálicos fueron adsorbidos sobre la arcilla rápidamente en los primeros minutos, esto es debido a la escasa sustitución de metales alcalinos y alcalinotérreos con los iones metálicos, producto de una baja capacidad de intercambio catiónico (65 meq/100g) de esta arcilla tal como lo describen Kaya et al. [4] y a la pequeña área de superficie de ésta (65.48 m<sup>2</sup>/g). Como se observa en la **Figura 11** la temperatura no influye en la cantidad adsorbida para las condiciones de pH y concentración utilizadas en esta prueba. Las variaciones de los primeros minutos son producto de la rápida adsorción y de errores experimentales.

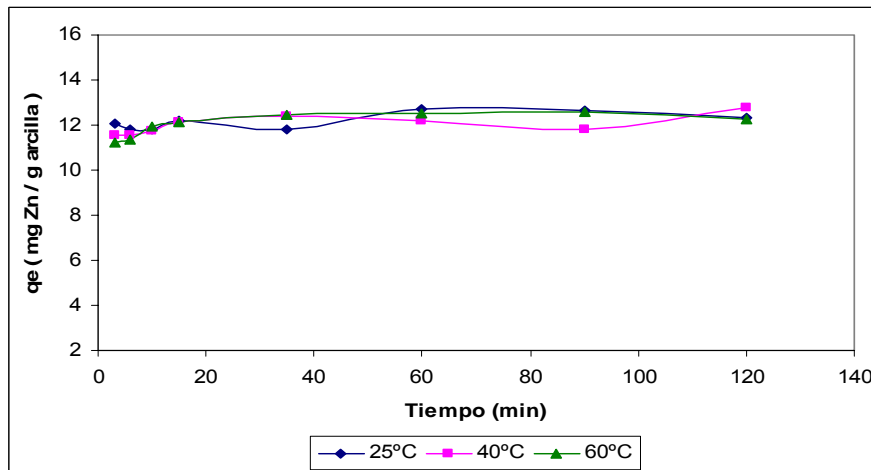
**Figura 11.** Efecto de la temperatura sobre la cantidad adsorbida. Condiciones experimentales: pH 5 para Cu y Zn, pH: 7 para Ni; concentración 250 ppm relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación 25% (Shaker). a)  $\text{Cu}^{2+}$ , b)  $\text{Ni}^{2+}$ , c)  $\text{Zn}^{2+}$ .



a)



b)

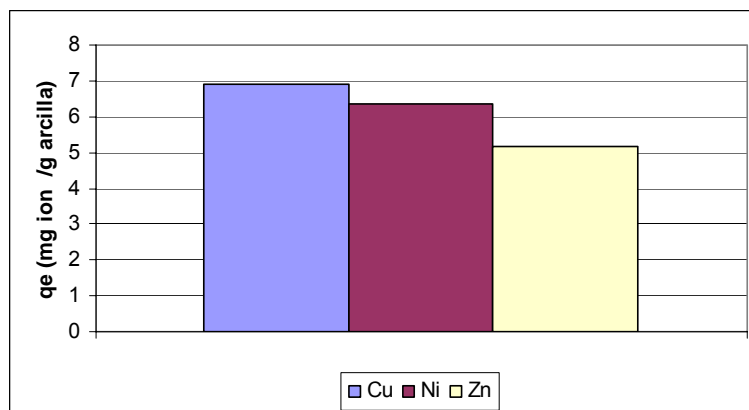


c)

### 3.4. EFECTO DE VARIOS CATIONES

El efecto de los tres cationes en solución sobre la cantidad adsorbida (cobre, níquel y zinc) se observa en la **Figura 12**, el orden en la adsorción es así:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ , comportamiento similar al observado de forma individual mostrado en la **Figura 9**, aunque la cantidad adsorbida en este experimento fue menor debido a la competición de los tres iones por los sitios de adsorción. La afinidad por el cobre es más alta que para el níquel y el zinc, es decir tiene preferencia al ser adsorbido sobre los sitios activos, lo que reduce el número de sitios disponibles para la adsorción de Níquel y Zinc. Esto es debido a que el  $\text{Cu}^{2+}$  presenta mayor energía libre de hidratación que el  $\text{Ni}^{2+}$  y el  $\text{Zn}^{2+}$  tal como lo reporta Cooper et al. [16]. La energía libre de hidratación es la capacidad que tiene un ión para ser rodeado por moléculas de agua. El  $\text{Cu}^{2+}$  al presentar este valor más alto, forma un acuación el cual le facilita ocupar los sitios de adsorción sobre la arcilla. En el **Anexo H** se presenta el porcentaje de adsorción para los iones metálicos en competición.

**Figura 12.** Efecto de varios cationes en la cantidad adsorbida



Los resultados de este capítulo muestran que la adsorción ocurre rápidamente en los primeros 15 minutos. Se obtuvieron altas cantidades de adsorción a pH 5 para  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , pH: 7 para  $\text{Ni}^{2+}$ ; con una relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación de 200-300 rpm a temperaturas de 25, 40 y  $60 \pm 2^\circ\text{C}$  para las concentraciones trabajadas. La cantidad adsorbida de iones metálicos sobre la arcilla bentonítica aumenta con el pH al aumentar la concentración inicial. Los resultados experimentales ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich

presentan muy buenas correlaciones ( $R^2=0.8194 - 0.9978$ ), sin embargo, se ajustan más al modelo de Langmuir, por lo tanto, se asume que la retención ocurre en puntos localizados. La adsorción de iones metálicos en forma individual y en competición mostró el mismo orden, así:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . La temperatura no es una variable influyente sobre la cantidad adsorbida de iones metálicos.

#### 4. CONCLUSIONES

La arcilla según la caracterización es de tipo montmorillonita, cuya capa octaédrica está formada por Gibbsita, es decir, constituida por  $\text{Al}^{3+}$ . Además, presenta un punto isoelectrico cercano a pH 2 por lo que favorece la adsorción de cationes por encima de este pH.

La adsorción de los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  sobre bentonita tipo montmorillonita es altamente dependiente del pH de la mezcla, demostrada en las isothermas de equilibrio y con base en el punto isoelectrico de la arcilla.

Los resultados experimentales se ajustan muy bien a los modelos de Langmuir y Freundlich presentando correlaciones entre 0.8194 – 0.9978, sin embargo, se ajustan más al modelo de Langmuir, por lo tanto, se asume que la retención ocurre en puntos localizados.

La adsorción de iones metálicos en forma individual y en competición sobre la bentonita para las condiciones trabajadas, presentó el mismo orden, así:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  influenciada por la afinidad de la arcilla por el  $\text{Cu}^{2+}$  debido a su alta energía de hidratación.

## **RECOMENDACIONES**

Realizar el análisis de la bentonita tipo montmorillonita para la adsorción de otros iones metálicos que también están presentes en los vertimientos de las empresas de electrorecubrimientos como FANTAXIAS LTDA.

Modificar la arcilla utilizando compuestos orgánicos, surfactantes, compuestos inorgánicos, la pilarización, etc., para mejorar la capacidad de captación de los metales pesados.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Decreto 1594 de 1984, Usos del agua y residuos líquidos. (on line) [www.minambiente.gov.co/juridica/Sector%20Ambiente/Decretos%](http://www.minambiente.gov.co/juridica/Sector%20Ambiente/Decretos%20).
- [2] (World Health Organization, Water Sanitation and Health, Guidelines for Drinking-Water Quality. Segunda edición. Volumen 2. Geneva, 1996. (on line) [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq2v1/en/index1.html](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq2v1/en/index1.html)
- [3] A. Mellah, S. Chegrouche, The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite, *Water Res.* 31 (3) (1997) 621–629.
- [4] A. Kaya, A. H. Ören. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite, *J. Hazardous Materials.* B125 (2005) 183–189.
- [5] Hidalgo H, Soraya. Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos (on line). ( Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona- España) 2004. p 22, 23 [http://biblioteca.upc.es/PFC/mostrar\\_dades\\_PFC.asp?id=31244](http://biblioteca.upc.es/PFC/mostrar_dades_PFC.asp?id=31244)
- [6] S.S. Tahir, N. Rauf. Removal of Fe(II) from de wastewater of a galvanizad pipe manufacturing industry by adsorption onto bentonite clay, *J. Environ. Manag.* 73 (2004) 285–292.
- [7] O. Inel, F. Albayrak, A. Askin, Cu and Pb Adsorption on Some Bentonitic Clays, *Turk J. Chem.* 22 (1998) 243-252.
- [8] E. García, M. Suárez. Las arcillas: Propiedades y usos, (2004).[on line]. <http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/Arcillas.htm>
- [9] N. W. Harvey, V. Chantawong. Adsorption of Heavy Metals by Ballclay: their Competition and Selectivity (on line). Tokyo university of information sciences (東京情報大学研究論集) 5 (1) (2001.8) 79-86. <http://www.iic.tuis.ac.jp/edoc/journal/ron/r5-1-9/r5-1-9f.html>
- [10] R Dahn, A. M. Scheidegger, A. Manceau, M. L. Schlegel, B. Baeyens, M. H. Bradbury, D. Chateigner, Structural evidence for the sorption of Ni(II) atoms on the edges of montmorillonite clay minerals: A polarized X-ray absorption fine structure study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (1) (2003) 1–15.

- [11] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, E. Mentasti, Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Research*. 37 (2003) 1619–1627.
- [12] A. Safa Özcan, B. Erdem, A. Özcan. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite, *J. of Colloid and Interface Science*. 280 (2004) 44–54.
- [13] BOTTIA RAMIREZ, Hernando, ZAMBRANO CONTRERAS, Sandra Milena. Desarrollo de un adsorbente con base en un material autoctono para la remoción de cromo en aguas poco contaminadas. Bucaramanga 2005, 24-25 p. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Ingeniería Química.
- [14] M. Cox, J.R. Rus-Romero, T.S. Sheriff. The application of montmorillonite clays impregnated with organic extractants for the removal of metals from aqueous solution. Part II. The preparation of clays impregnated with commercial solvent extraction reagents and their use for the removal of copper(II), *Reac. & Funct. Polymers*. 60 (2004) 215–222.
- [15] J. Echeverría, J. Indurain, E. Churio, J. Garrido. Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 218 (2003) 175-187
- [16] C. Cooper, J.Q. Jiang, S. Ouki, Preliminary evaluation of polymeric Faith - and Al-modified clays ace adsorbents for heavy metal removal in water treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 77 (2002) 546-551.
- [17] Tahir S.S. y Rauf N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonita clay. *Chemosphere* 63 (2006) 1842-1848.
- [18] Salerno, P., Asenjo M.B. Influence of preparation method on therman stability and acidity of Al-PILCs. *Thermochimica acta* 379 (2001) 101-109.

## ANEXOS

### ANEXO A. Artículo 74, decreto 1594 del 26 de Junio de 1984 sobre las concentraciones para el control de la carga de las sustancias de interés sanitario

METAL	CONC. PERMISIBLE mg/L	METAL	CONC. PERMISIBLE mg/L
As	0.5	Ni	2.0
Ba	5.0	Ag	0.5
Cd	0.1	Pb	0.5
<b>Cu</b>	<b>3.0</b>	Se	0.5
Cr+6	0.5	Zn	5.0

### ANEXO B. Clasificación de las arcillas

GRUPO DE ARCILLAS	FORMACIÓN Mg <sup>2+</sup> / Al <sup>3+</sup>	FORMACIÓN Si <sup>4+</sup> / Al <sup>3+</sup>	CATIONES INTERLAMINARES
Grupo Caolín (Caolinita, Nacrita, Anauxita, etc.)	TRIOCTAEDRAL	1:1 Si - Al (Isoelectricas)	Alta en magnesio Bajo en potasio
Grupo Zeolitas (Clinoptilolitas, Aragonitas, etc.)	TECTOSILICATOS / DIOCTAEDRAL	1:2 Si - Al - Al (Polar, Expandible)	Alto en calcio y/o sodio
Grupo Montmorillonitas (Esméctica, Bentonitas, Beidelita, etc.)	DIOCTAEDRAL	2:1 Si -Al - Si (Polar, Expandible)	Alto en calcio y/o sodio
Grupo Micas – Hidratadas (Sepiolitas, Vermiculitas, Atapulguita)	DIOCTAEDRAL Y/O TRIOCTAEDRAL	2:1 Si -Al - Si (Polar y/o Dipolares) (Expandible)	Alto en potasio Bajo en magnesio
Grupo Micas– No Hidratadas (Illitas, Cloritas)	TRIOCTAEDRAL	2:1:1 Si - Al - Si - Al (Dipolares, No expandible)	Alto en magnesio Bajo en potasio

## **ANEXO C. Normas y procedimientos utilizados en la caracterización de la arcilla**

- 1. Determinación del pH de la arcilla.** Este análisis se realizó siguiendo la norma ASTM 11 D 4972-89 denominada, determinación de pH de suelos.
- 2. Capacidad de intercambio catiónico (CIC):** Para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) se pesaron 2.5 g de arcilla en un erlenmeyer, 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. 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 último se leyeron por absorción atómica los cationes desplazados [13].
- 3. Análisis por difracción de rayos X (DRX):** 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. Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata y llevadas a un tamaño de 25  $\mu\text{m}$  [13].
- 4. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (DSC):** El equipo utilizado fue un TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer. Se pesaron aproximadamente 16 mg de muestra y se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) en un rango de temperatura de 30 - 950°C, con una velocidad de calentamiento de 7°C/min.
- 5. Análisis infrarrojo (IR):** En el equipo FTIR-8400S SHIMADSU utilizando un rango de 500 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  se realizó esta prueba preparando una pastilla con una relación arcilla- KBr de 1:4.

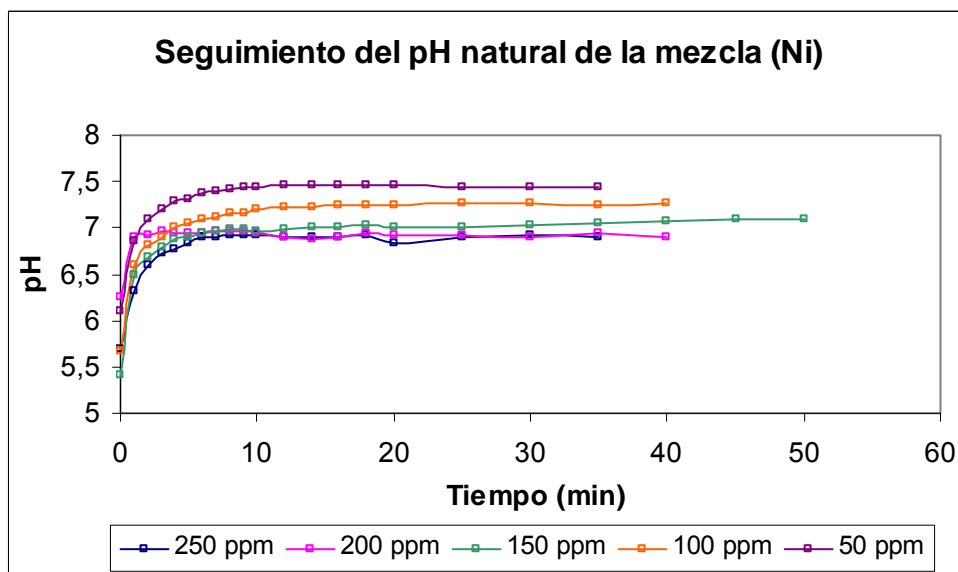
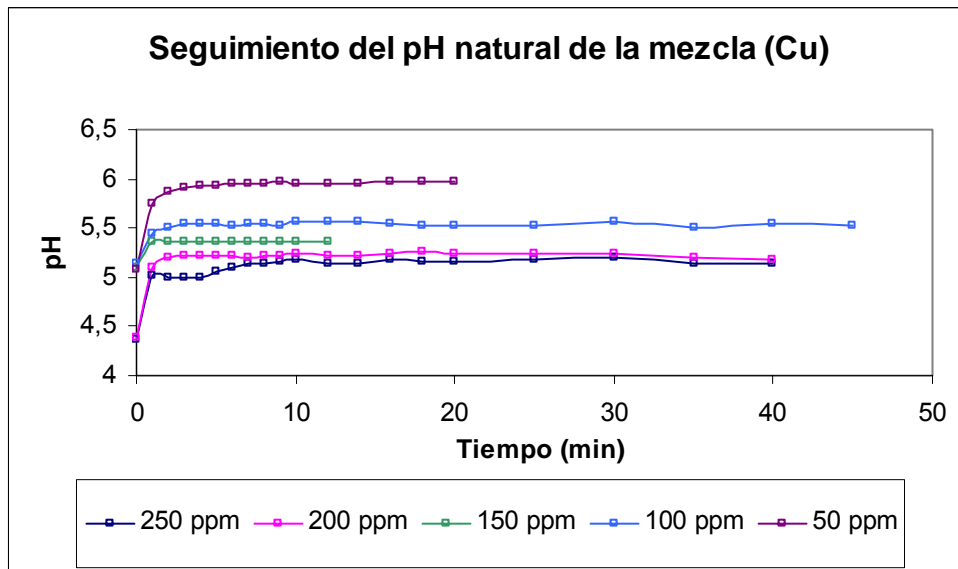
- 6. Determinación del potencial Z:** Se prepararon varias soluciones acuosas de las arcillas con un contenido de 0.01% de sólidos y en un rango de pH de 2 a 10 aproximadamente y se determinó su carga superficial en un equipo Z-Meter 3.0 el cual da el valor de la carga superficial de las partículas midiendo su movilidad electroforética.
- 7. Determinación del área superficial.** La muestra fue analizada en el equipo Nova 1200 High Speed Gas Sorption Analyzer donde se obtuvo el área superficial y el volumen de poro según el método de BET. Se pesaron 0.2458 g de arcilla en un portamuestras, el cual se desgasificó por 12 horas para retirar los adsorbatos (gases entre los poros). Con el valor obtenido se calculó el número de iones de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  necesarios para formar una monocapa en toda la superficie de la arcilla con el propósito de compararlo con la cantidad adsorbida en los experimentos.

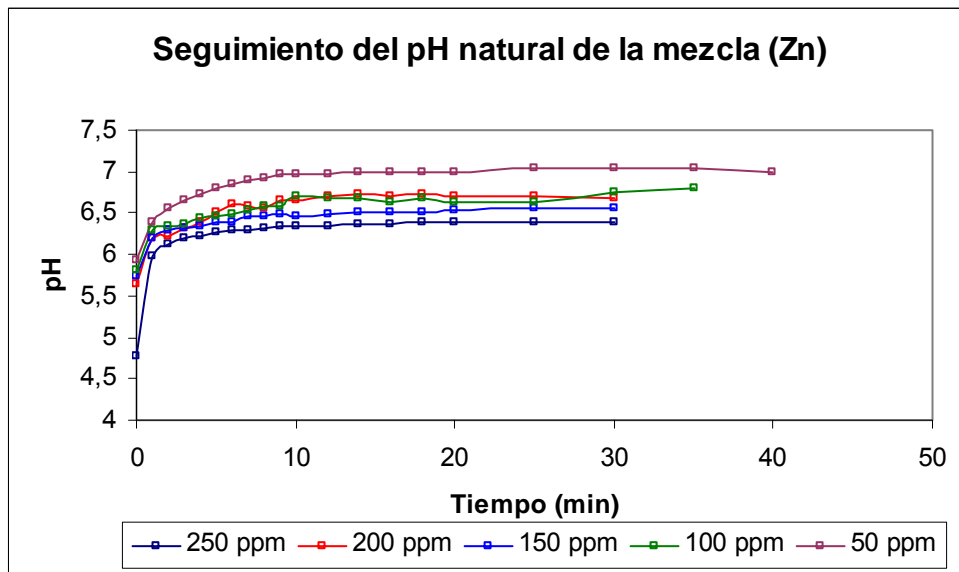
**ANEXO D. Ensayos preliminares para determinar el intervalo de magnitud de algunas variables.**

1. Variables en el estudio de la determinación de la magnitud de la relación arcilla-solución y velocidad de agitación.

<i>Ensayo</i>	<i>Conc. (ppm)</i>	<i>Masa de arcilla</i>	<i>Velocidad agitación (rpm)</i>	<i>Tiempo estab. (min)</i>
1	20	0,5	100-200	35
2	600	0,5	100-200	40
3	20	1,0	100-200	16
4	600	1,0	100-200	24
<b>5</b>	<b>20</b>	<b>0,5</b>	<b>200-300</b>	<b>16</b>
<b>6</b>	<b>600</b>	<b>0,5</b>	<b>200-300</b>	<b>30</b>
7	20	1,0	200-300	10
8	600	1,0	200-300	12

## 2. Gráficas de seguimiento del pH natural de la mezcla



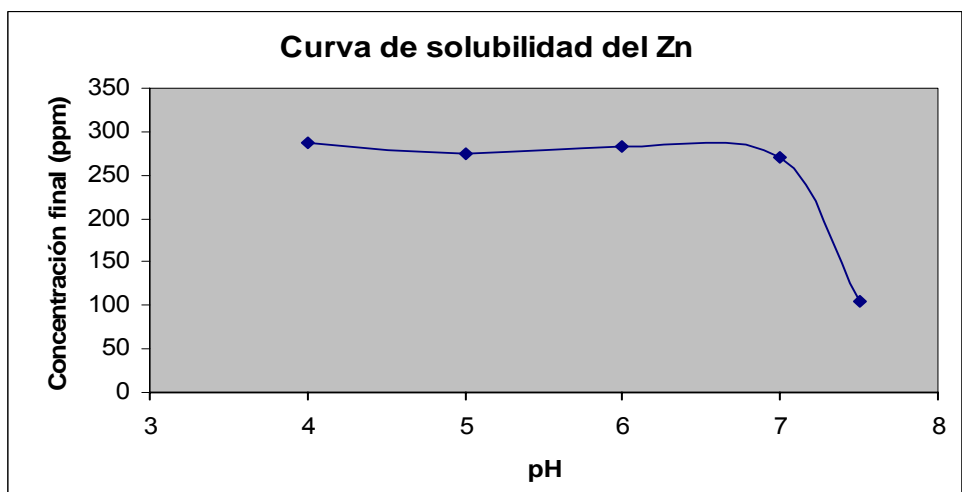
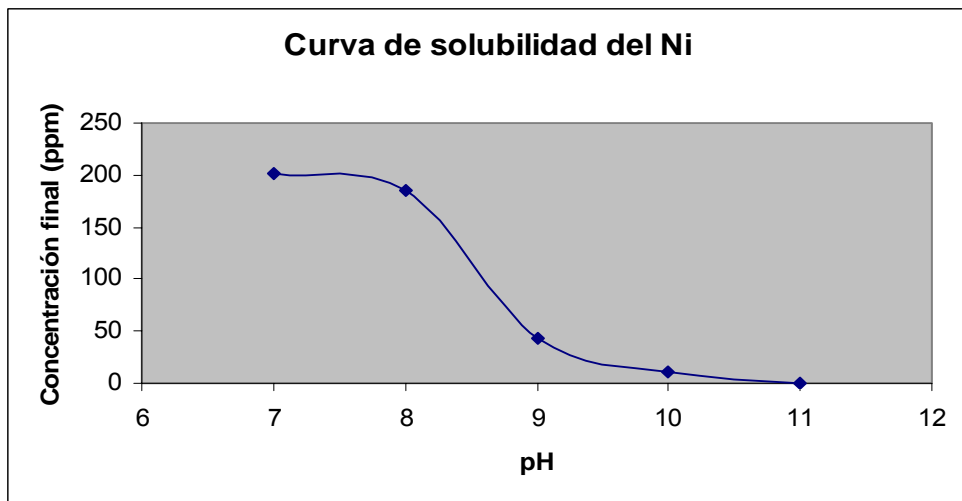
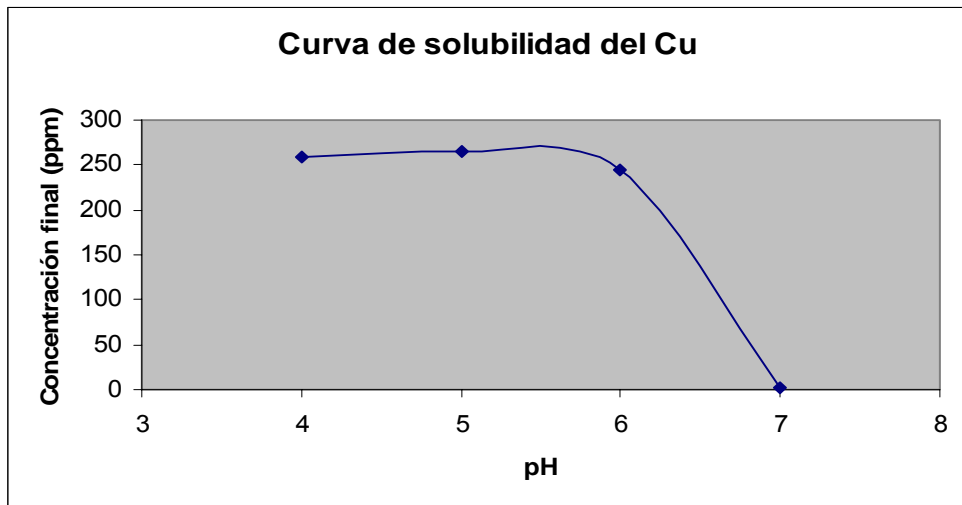


**3. Curvas de solubilidad**

a) pHs ajustados para las curvas de solubilidad

<i>Metal</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>
<b>pHs ajustados</b>	<b>4 - 5 - 6 - 7</b>	<b>7 - 8 - 9 - 10 - 11</b>	<b>4 - 5 - 6 - 7</b>

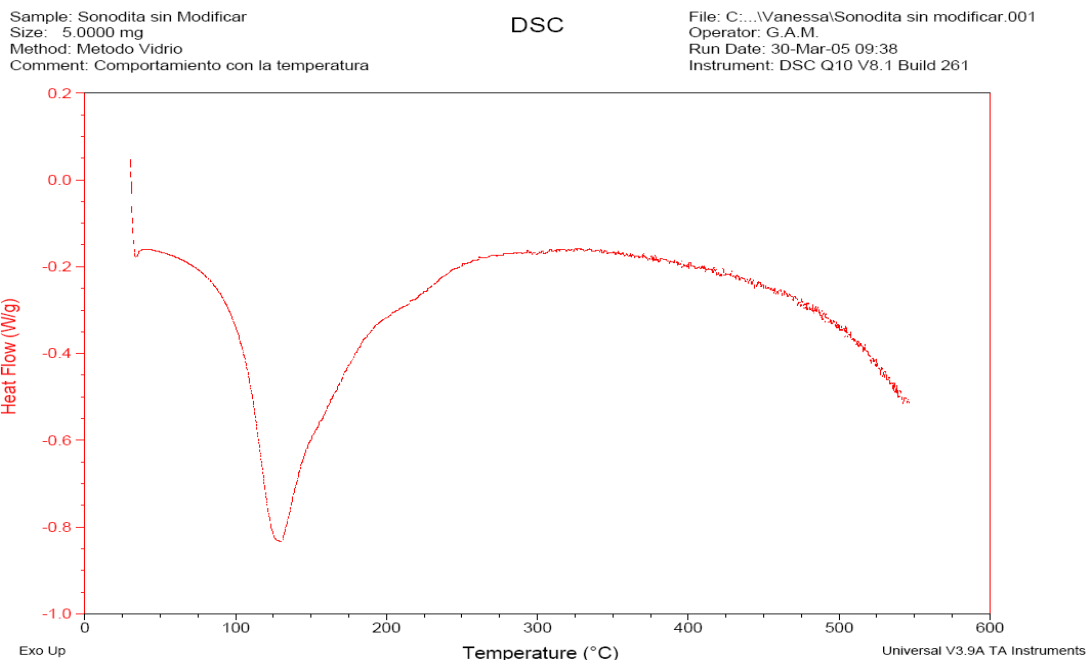
b) Curvas de solubilidad



## ANEXO E. Patrones de Calibración para el Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer.

<i>Iones</i>	<i>Patrones (ppm)</i>		
Cu	5,0	2,5	1,0
Ni	2,0	1,0	0,5
Zn	1,0	0,6	0,3

## ANEXO F. Análisis termogravimétrico y Calorimetría diferencial de barrido DSC.



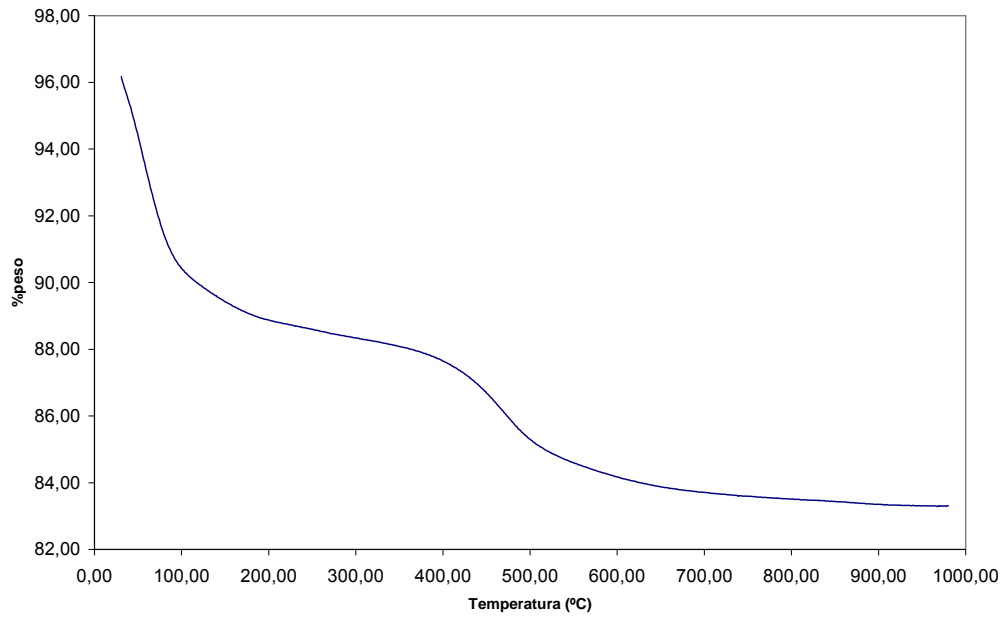
Muestra: sonoita sin modificar

Tamaño: 16.6660 mg

Metodo : caolín

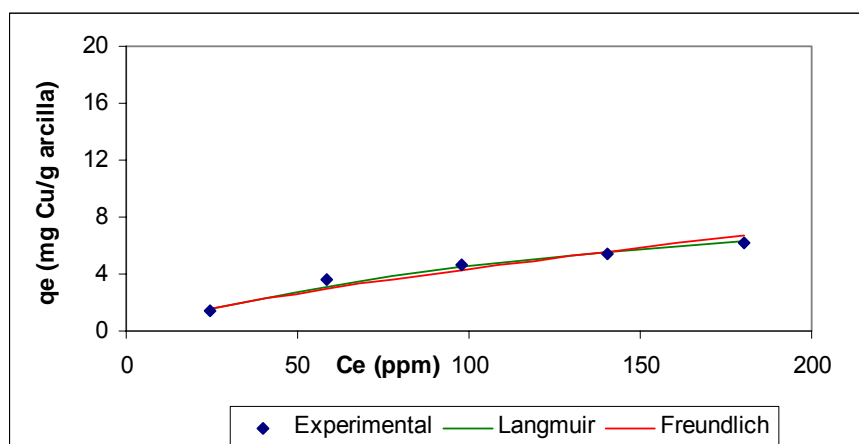
En presencia de nitrógeno

TGA SONOITA SIN MODIFICAR

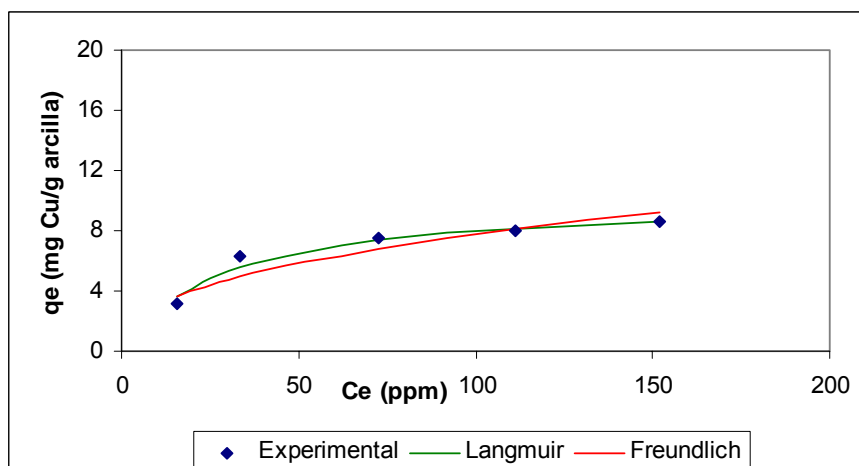


## ANEXO G. Isotermas de adsorción comparadas con los modelos de Langmuir y Freundlich

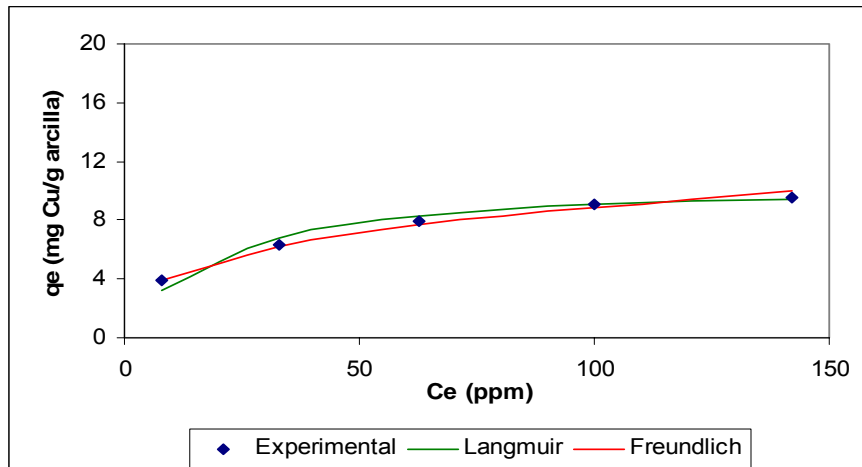
1. Isotermas de adsorción para el ión  $\text{Cu}^{2+}$  sobre bentonita. Condiciones experimentales:  $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ; relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación 200-300rpm. a)pH:2, b)pH:3, c)pH:4, d)pH:5, e)pH:6, f)pH: Natural (N = 5,15)



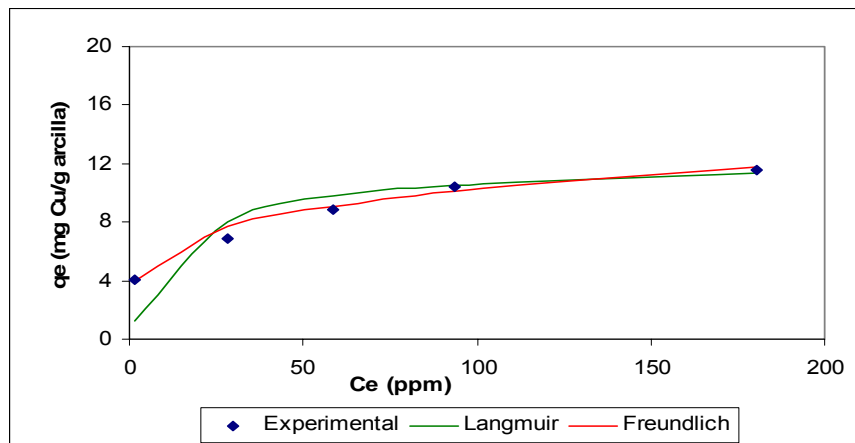
a)



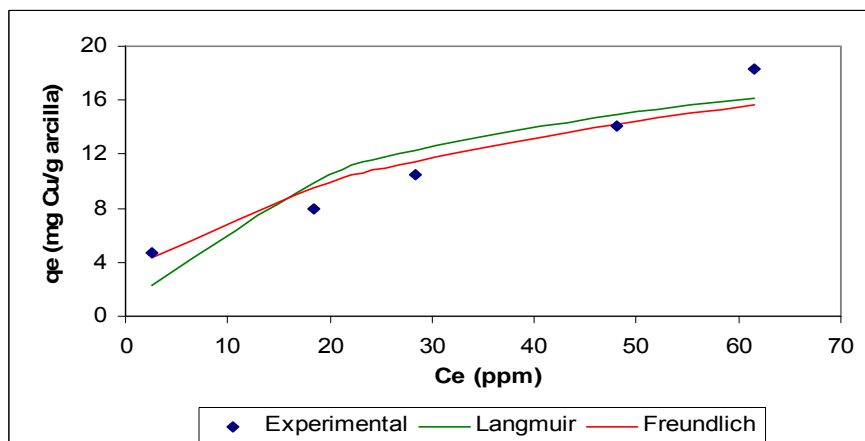
b)



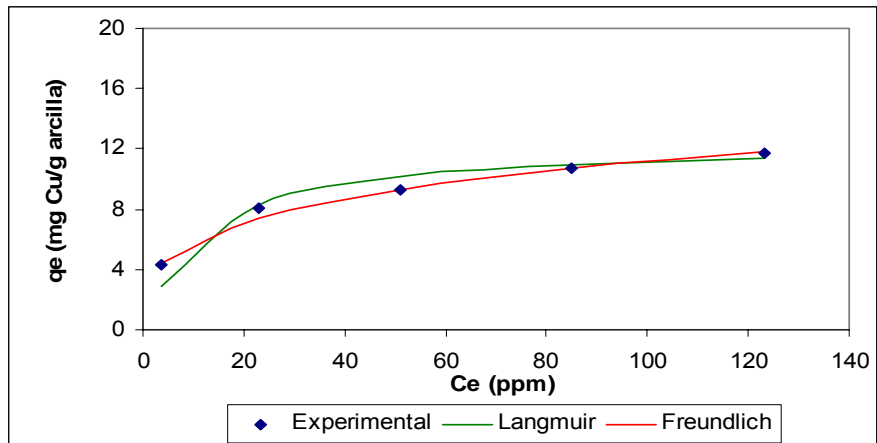
c)



d)

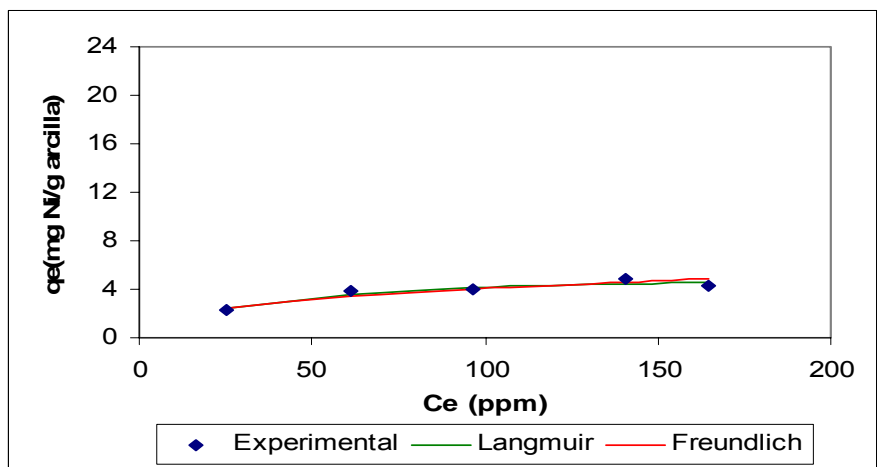


e)

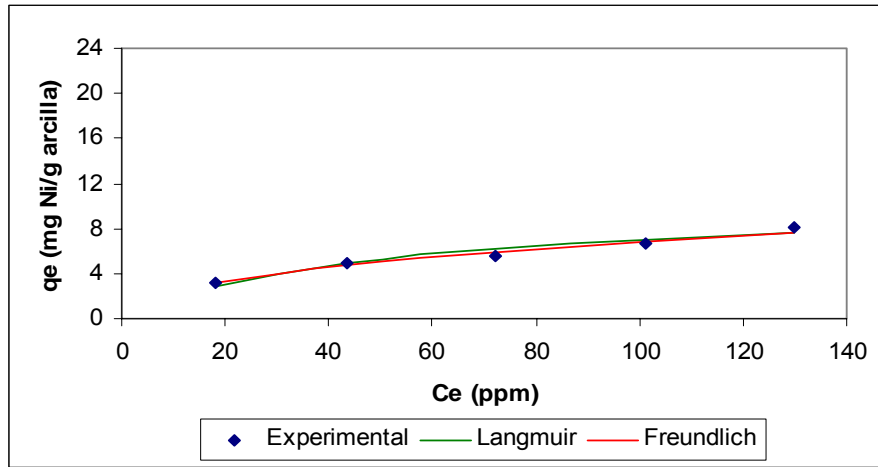


f)

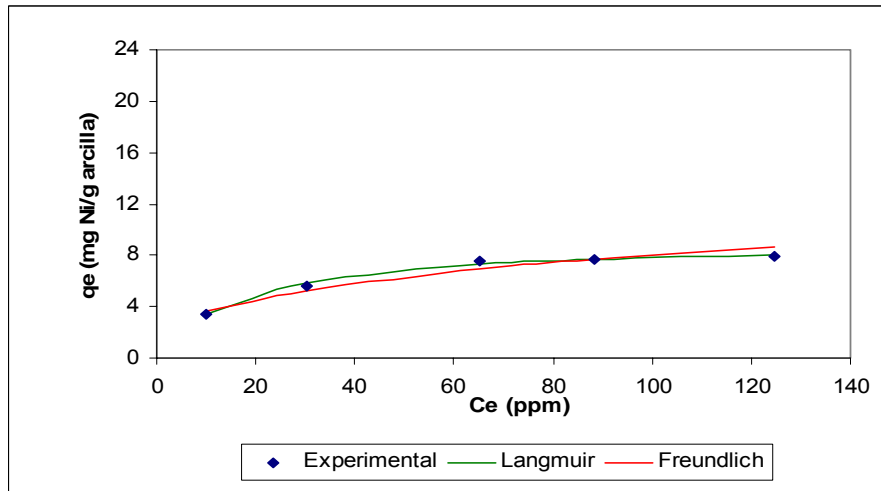
2. Isothermas de adsorción para el ión  $Ni^{2+}$  sobre bentonita. Condiciones experimentales:  $T=25\pm 2^{\circ}C$ ; relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación 200-300rpm. a)pH:2, b)pH:3, c)pH:5, d)pH:6, e)pH:8, f)pH:9, g)pH: Natural (N = 5,69)



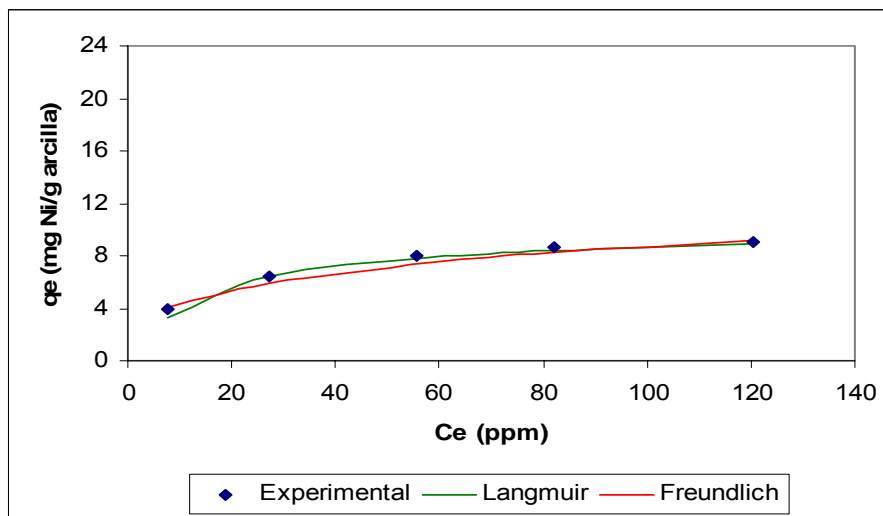
a)



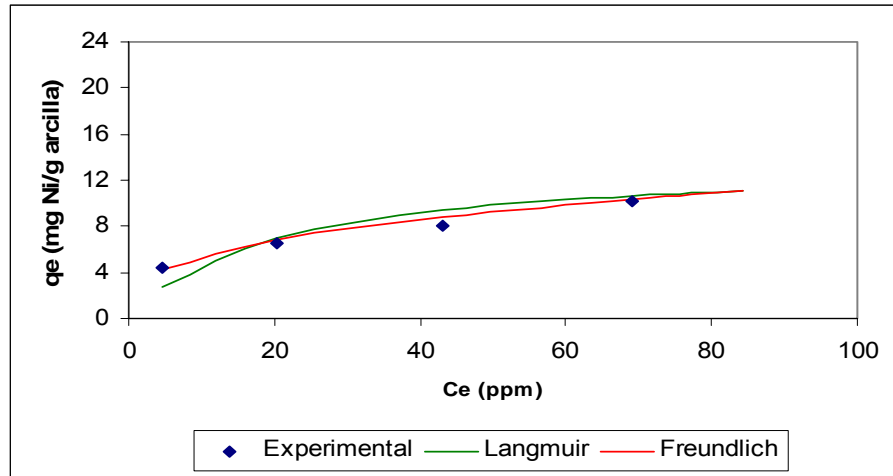
b)



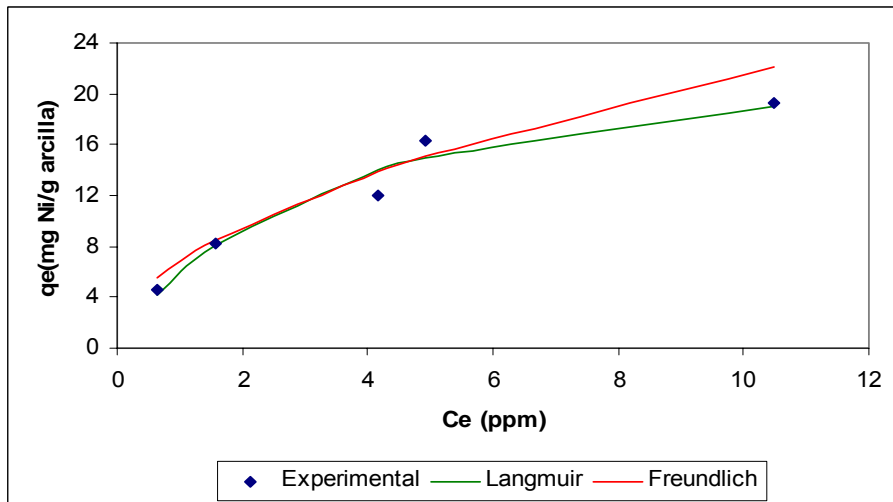
c)



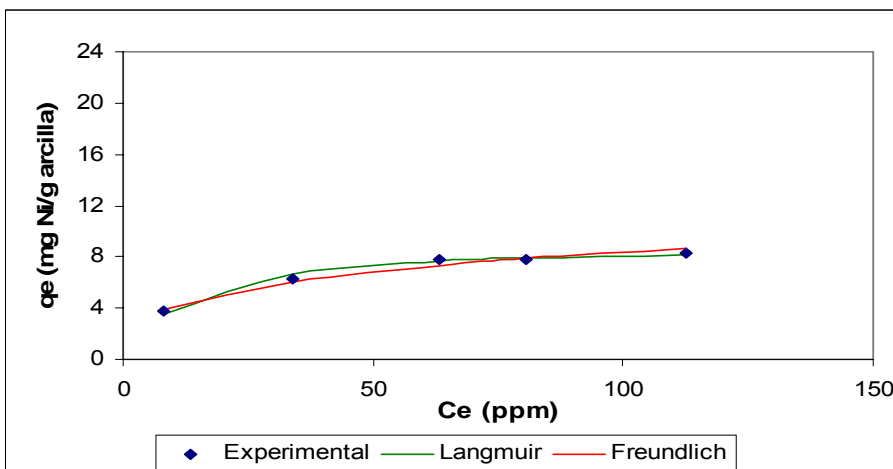
d)



e)

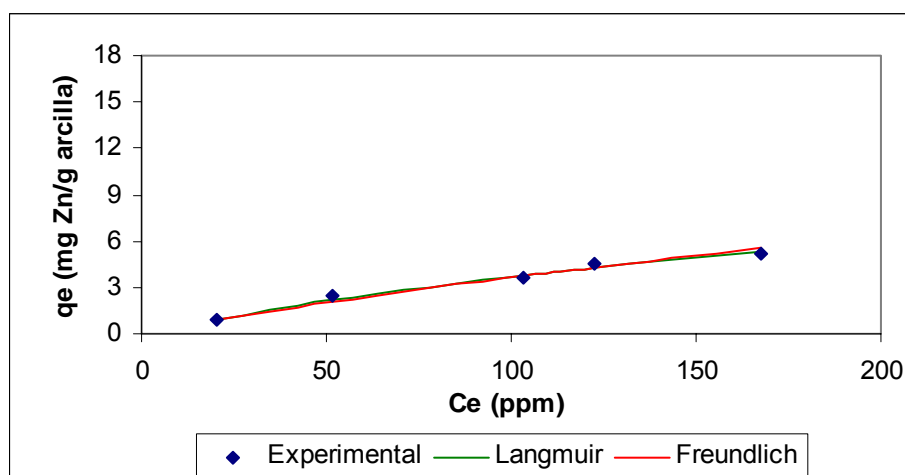


f)

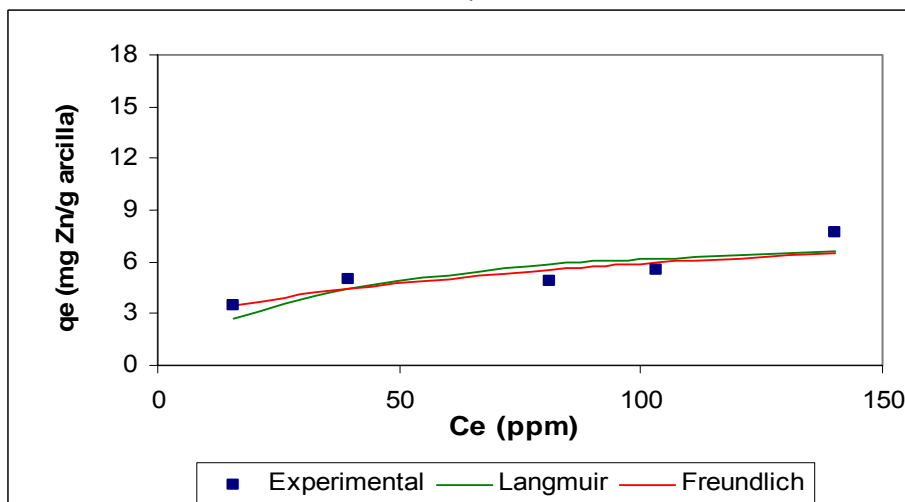


g)

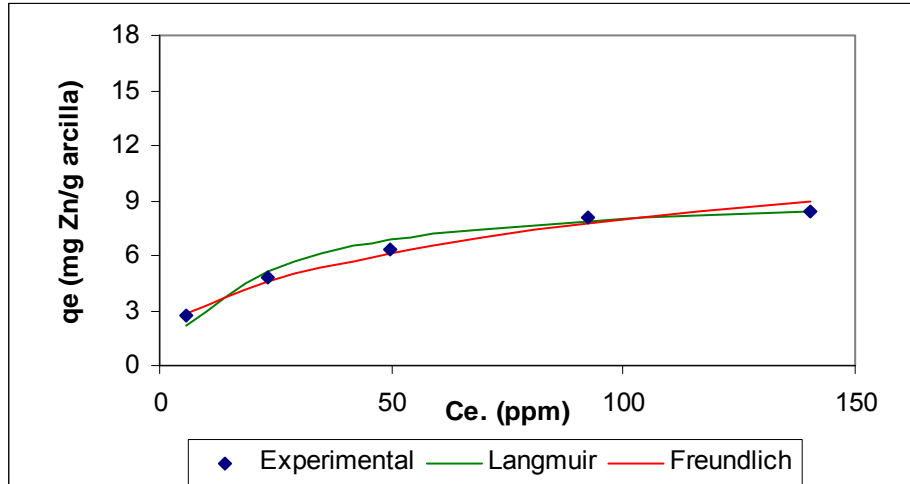
3. Isothermas de adsorción para el ión  $Zn^{2+}$  sobre bentonita. Condiciones experimentales:  $T=25\pm 2^{\circ}C$ ; relación arcilla/solución 10g/l; velocidad de agitación 200-300rpm. a)pH:2, b)pH:3, c)pH:5, d)pH:6, e)pH:7, f)pH: Natural (N = 4,78)



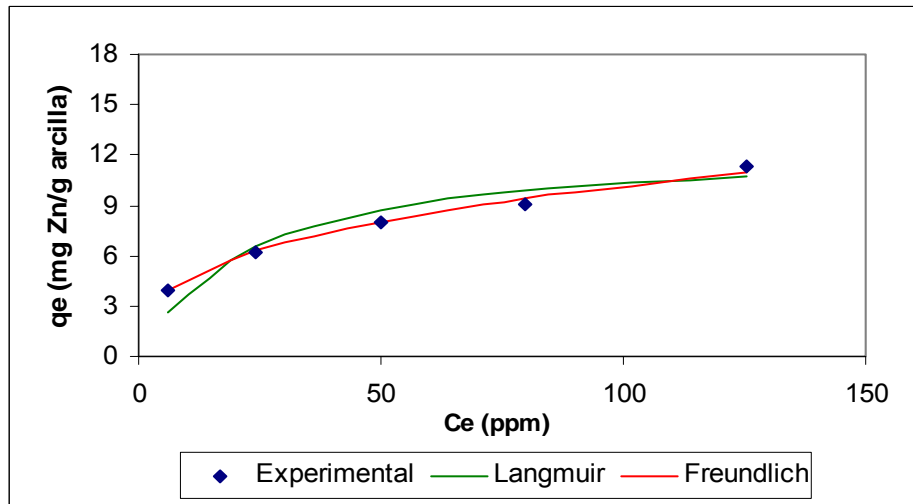
a)



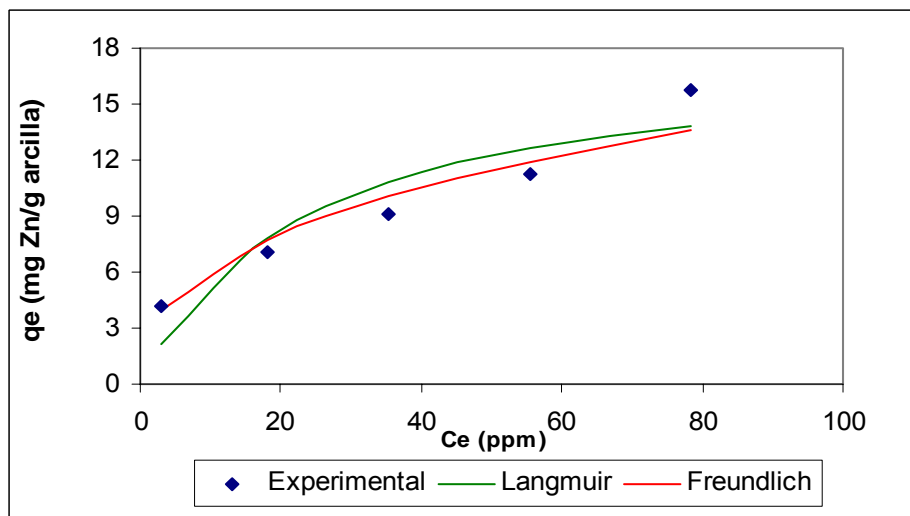
b)



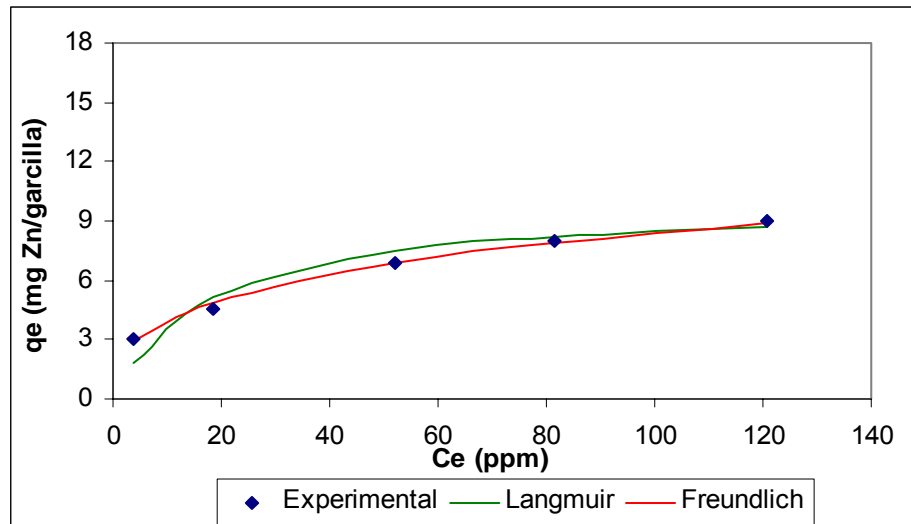
c)



d)



e)



f)

**ANEXO H. Efecto de varios cationes en el porcentaje de adsorción**

