

**EVALUACION DE UNA ARCILLA BENTONITICA MODIFICADA PARA
FLOCULAR ACEITES PRESENTES EN EFLUENTES INDUSTRIALES**

DAISY XIMENA SAAVEDRA BOLÍVAR

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUIMICA
BUCARAMANGA
2009**

**EVALUACION DE UNA ARCILLA BENTONITICA MODIFICADA PARA
FLOCULAR ACEITES PRESENTES EN EFLUENTES INDUSTRIALES**

DAISY XIMENA SAAVEDRA BOLÍVAR

**Trabajo de Grado presentado para optar al título de
Ingeniero Químico**

**Director:
Profesor Gustavo Neira Arenas, PhD
Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUIMICA
BUCARAMANGA
2009**

AGRADECIMIENTOS

La autora expresa sus agradecimientos a:

Su director el Doctor Gustavo Neira Arenas, por su permanente colaboración y orientación para el desarrollo del proyecto.

La Ingeniera Ludy Margarita Cáceres por su orientación y constante ayuda en la realización del proyecto.

La Empresa Palmas del Cesar por su colaboración en la realización del proyecto y especialmente al Ingeniero Carlos Fernández por la ayuda brindada.

El M.Sc Olger Mendoza por su Colaboración en el laboratorio.

Los miembros del Grupo de Investigación en Materiales Biohidrometalúrgia y Ambiente por su colaboración en el desarrollo del proyecto.

COLCIENCIAS por el apoyo financiero para el desarrollo del proyecto.

La Universidad Industrial de Santander por permitir hacerme una profesional con calidad académica, ética y humana.

A Dios por su constante compañía y protección
A mis padres por ser mis guías y
por el amor que siempre me han brindado.
A mis hermanas Yenny y Kathe y a mi hermano Jersiton
por ser mis amigos y mi constante apoyo.
A mi sobrina Dannita por ser la luz de mi vida y de mi familia.
A mis Abues a mi tía Gabi y a toda mi familia por su amor y ayuda
A todos mis amigos por su compañía y apoyo
A Germán por su cariño, apoyo y compañía.
Y a todos ellos doy gracias por estar en mi vida y acompañarme
a lograr todos mis propósitos.

Limena Saavedra

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	4
1.1 Características químicas y estructurales de la arcilla	4
1.2 Arcillas Modificadas	6
1.3 Floculación y tratamiento de efluentes industriales que contienen aceites	7
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	9
2.1 Caracterización Físicoquímica de la arcilla natural	10
2.2 Modificación orgánica de la arcilla	10
2.2.1 Procedimiento para la modificación orgánica de la arcilla bentonítica	10
2.2.2 Determinación del porcentaje de agente modificador	11
2.3 Caracterización de la arcilla modificada	11
2.3.1 Capacidad de intercambio catiónico	11
2.3.2 Potencial Zeta	12
2.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo	12
2.3.4 Difracción de Rayos X	12
2.4 Evaluación de la capacidad de floculación de la organoarcilla	13
2.4.1 Preparación de las mezclas oleosas	13
2.4.2 Determinación de las variables a evaluar	13
2.4.3 Ensayos de Floculación	14
2.4.4 Aplicación de la bentonita modificada para tratar efluentes reales	15
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	16
3.1 Caracterización de la arcilla natural	16
3.1.1 Capacidad de intercambio catiónico	16
3.1.2 Potencial Zeta	16
3.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo	17
3.2 Caracterización físicoquímica de las arcillas modificadas	17

3.2.1 Difracción de Rayos X	17
3.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo	18
3.2.3 Potencial Zeta	19
3.2.4 Capacidad de intercambio catiónico	19
3.3 Resultados de los ensayos de floculación	20
3.3.1 Determinación del porcentaje de aceite floculado por la arcilla modificada en mezclas aceite /agua.	20
3.3.2 Pruebas de floculación con arcillas modificadas en efluentes reales	24
4. CONCLUSIONES	27
5. RECOMENDACIONES	28
BIBLIOGRAFIA	29
ANEXOS	32

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Análisis Químico de la bentonita empleada (%en peso)	10
Tabla 2. Variables evaluadas y Diseños de experimentos para el proceso de floculación	13
Tabla 3. Enlaces y grupos funcionales de la arcilla natural	17
Tabla 4. Efecto de la modificación sobre el desplazamiento interlaminar de la bentonita	18
Tabla 5. Capacidad de Intercambio Catiónico para la arcilla a diferente porcentaje de modificador	20
Tabla 6. Relaciones g de arcilla/g de aceite removido para las mezclas aceite/agua y el efluente real	25

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Clasificación de las arcillas tipo esmectita	5
Figura 2. Estructura de una arcilla tipo esmectita	5
Figura 3. Cationes de intercambio presentes en las interlamina de la bentonita	6
Figura 4. Tipos de emulsiones	7
Figura 5. Diagrama de bloques de la metodología experimental empleada.	9

LISTA DE GRÁFICAS

	Pág.
Gráfica 1. Potencial zeta de la arcilla natural	6
Gráfica 2. Potencial Z de la arcilla modificada	19
Gráfica 3. Porcentaje de aceite floculado para el primer diseño de experimentos con respecto a (a) volumen de aceite (Inicial), (b) volumen de aceite (Réplica), (c) Cantidad de AM-ODA (inicial), (d) Cantidad de AM-ODA (Réplica)	21
Gráfica 4. Porcentaje de aceite floculado para el segundo diseño de experimentos con respecto a (a) volumen de aceite (Inicial), (b) volumen de aceite (Réplica), (c) Cantidad de AM-ODA (inicial), (d) Cantidad de AM-ODA (Réplica)	22
Gráfica 5. Porcentaje de aceite floculado para el tercer diseño de experimentos con respecto a (a) volumen de aceite (Inicial), (b) volumen de aceite (Réplica), (c) Cantidad de AM-ODA (inicial), (d) Cantidad de AM-ODA (Réplica)	23
Gráfica 6. Porcentaje de aceite floculado para (a) Mezcla aceite/agua (b) Efluente Real	26

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Difractogramas de las arcillas modificadas	33
Anexo B. Espectros de infrarrojo (IR)	36
Anexo C. Prueba gravimétrica de determinación de grasas y aceites (Standard Methods). Norma ASTM PS74-98	39
Anexo D. Norma ambiental para el vertimiento de efluentes en fuentes hídricas	41
Anexo E. Pruebas de floculación con arcillas en efluentes reales	42
Anexo F. Registro fotográfico de las pruebas de floculación	43

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE UNA ARCILLA BENTONITICA MODIFICADA PARA FLOCULAR ACEITES PRESENTES EN EL FUENTES INDUSTRIALES ¹

AUTORA: SAAVEDRA BOLÍVAR, Daisy Ximena ^{**}

PALABRAS CLAVES: Organoarcilla, Floculación, Aceite de Palma, Efluente Industrial.

Se realizó la modificación de una bentonita sódica con una amina cuaternaria de 18 carbonos (octadecilamina, $C_{18}H_{37}NH_2$) empleando porcentajes en solución de 15%, 20%, 25% y 33%. La bentonita natural y las arcillas modificadas fueron caracterizadas mediante Análisis de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo (IR), Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) y Potencial Z (ZPC), siendo posible establecer características tales como el espaciamiento interlaminar y el carácter organofílico de la arcilla, que determina su afinidad por la fase oleosa.

Se emplearon muestras sintéticas de mezclas aceite de palma/agua, al igual que muestras de efluentes reales de la industria del aceite de palma, con el fin de evaluar la capacidad de flocular aceites por parte de la arcilla modificada. Se plantearon tres diseños de experimentos para el tratamiento de las mezclas sintéticas, cuyas variables fueron el peso de la arcilla empleada, que en este caso fue la arcilla modificada al 33%, y el volumen de aceite empleado; la variable respuesta fue el porcentaje de aceite removido. En este tipo de muestras, los mejores resultados de remoción de aceite se lograron empleando una relación de 0.4g de arcilla/ml de aceite, con porcentajes por encima del 90% de aceite removido.

Luego, tomando como base la relación de 0.4g de arcilla/ml de aceite, se realizaron pruebas de floculación en muestras de efluente real y mezclas sintéticas, con arcilla modificada empleando diferentes porcentajes de octadecilamina. Así, con una arcilla modificada con octadecilamina al 15% se lograron también porcentajes de remoción de aceite de alrededor de 90% en las mezclas sintéticas, y aproximadamente un 60% de remoción en el caso de efluentes reales. En general, los resultados mostraron que es posible emplear la organoarcilla obtenida para la remoción de un alto porcentaje de aceite presente en este tipo de efluentes.

¹ Proyecto de Grado

^{**} Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Gustavo Neira Arenas, PhD.

SUMMARY

TITLE: EVALUATION OF A MODIFIED BENTONITIC CLAY FOR THE FLOCCULATION OF OIL IN INDUSTRIAL EFFLUENTS *

AUTHOR: SAAVEDRA BOLÍVAR, Daisy Ximena **

KEYWORDS: Organoclay, Flocculation, palm oil, Industrial Effluents

The modification of a sodium bentonite was carried out using solutions of a quaternary amine of 18 carbons (Octadecylamine, $C_{18}H_{37}NH_2$), at percentages of 15, 20 25 and 33%. Natural and modified clay were characterized by means of X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR), Cation Exchange Capacity (CEC), and Z Potential (ZPC), being possible to determine characteristics such as interlayer spacing and organophilic nature of the clay, which determines its affinity for the oily phase.

Synthetic samples of palm oil/water mixtures, and also samples of real effluents from that industry, were used to evaluate the capacity of the modified clay to flocculate the oil. Three experimental designs were applied to the treatment of the synthetic mixtures, and the variables were the weight of clay, this being modified with a solution of 33%, and the volume of oil; the output variable was the percentage of removed oil. In these samples, the best results of oil removal were achieved using a ratio of 0.4 g of clay/ml of oil, with over 90% of oil removed.

Then, taking a ratio of 0.4 g of clay/ml of oil, flocculation tests were performed on samples of real effluent and synthetic mixtures, using a clay modified with different percentages of octadecylamine. Thus, with a modified clay at a 15%, it was achieved a removal percentage of 90% in the synthetic mixtures, and approximately 60% in the case of real effluents. In general, the results showed that it is possible to use the prepared organoclay for the removal of oil in these type of effluents.

*B. Sc. Thesis

** physical -chemical engineering faculty. Chemical Engineering School. Director: Gustavo Neira Arenas, PhD

INTRODUCCIÓN

Actualmente las emisiones de gases y los efluentes industriales, por la gran carga de materia nociva que liberan, constituyen los principales causantes del deterioro ambiental, reflejándose en el calentamiento global, la lluvia ácida, la pérdida de los suelos fértiles y el efecto invernadero. Entre los efluentes líquidos, aquellos que contienen grasas y aceites en suspensión constituyen un gran motivo de preocupación, debido a que la separación agua/aceite no es fácil, y las normas ambientales que las regulan son especialmente permisivas.

Un caso particularmente difícil es el del caso de los efluentes agroindustriales que contiene aceites, o las fuentes de agua que reciben ese tipo de residuos. Cuando un efluente contiene materia orgánica que flota en su superficie la remoción de este material contaminante es simple; mientras que si esta materia orgánica se encuentra íntimamente ligada al efluente, como el caso de los aceites en emulsión, se requiere de un proceso físico-químico que promueva su separación, la cual ocurre después de largos periodos de tiempo por estratificación, sedimentación y separación mecánica.

Una de las industrias que genera efluentes de este tipo es particularmente la productora de aceite de palma, cuyas descargas tienen carácter tóxico para el medio ambiente y poco amable con los organismos acuáticos, ya que disminuye la presencia de oxígeno necesaria para su supervivencia. Este efecto nocivo es el más regulado en este tipo de industrias, debido al daño que hace la emisión de efluentes al agua y por esto existe una norma ambiental, Decreto 1594 del 26 de junio de 1984, que regula las emisiones de este tipo de contaminantes. Esta norma, sin embargo, no especifica a que condiciones de concentración del efluente realmente se debe aplicar la norma, haciendo que en ocasiones las propias industrias contaminen mas agua, diluyendo el efluente, para disminuir la concentración y cumplir así con los requerimientos, que fundamentalmente consisten en garantizar un 80% de disminución del contenido de aceite en la descarga.

En Colombia solo en el 2008 y en menos de cuatro meses^[1] se presentaron dos grandes derrames de aceite de palma en la costa Atlántica. En uno de ellos, la gran mayoría del aceite crudo cayó al mar contaminando gran parte de la costa y destruyendo metros cuadrados de coral y vida marina. Este tipo de desastres ecológicos obliga a buscar un método que permita remediar problemas de este tipo donde lo más importante sea garantizar la continuación del ciclo de vida de las especies que conviven y dependen de estas fuentes, potencialmente receptoras de contaminación por imprudencia y falta de control y tratamiento de las emisiones.

En años recientes un amplio trabajo de investigación se ha desarrollado con el fin de establecer la posibilidad de aplicar arcillas, especialmente las de mayor capacidad de hincharse e intercambiar iones con el medio, al tratamiento de una variedad de efluentes industriales. En la Universidad Industrial de Santander el Grupo de Investigación en Minerales Biohidrometalurgia y Ambiente han llevado a cabo un extenso trabajo en este tema y ha logrado establecer métodos apropiados para modificar las características superficiales de las arcillas con varios tratamientos (ácido, térmico^[2], orgánico^[3]), aplicando, estos minerales modificados al tratamiento de fluentes contaminados con metales pesados.

El proceso de modificación de la arcilla ^[4,5,6,7], generalmente bentonita, permite aumentar su carga superficial para adsorber iones presentes en solución que poseen una carga específica, catiónica ó aniónica. La arcilla adquiere esta polaridad, debido al reactivo con el que es modificada y a su capacidad de intercambio catiónico que es la que le permite intercambiar las cargas con el medio en que se pueda encontrar. Normalmente, se usan reactivos polares o sales de alquil-amonio, en este ultimo caso son los iones Nitrógeno los que se posicionan en las interlamina de la arcilla modificándola^[8]. Estudios reportan que si la cadena del reactivo, especialmente en el caso de las aminas cuaternarias, es de 18 carbonos^[9] como la octadecilamina, reactivo a emplear en la presente investigación, pueden lograrse propiedades muy favorables para la adsorción de material contaminante como es el espaciamiento entre las interlamina de la estructura de la bentonita.

Teniendo en cuenta que, si una arcilla se modifica con un reactivo orgánico apropiado es posible obtener un material modificado llamado “organoarcilla”, cuya característica principal es su naturaleza netamente hidrofóbica y a la vez organofílica, es posible suponer que sea potencialmente útil para lograr al coalescencia y/o floculación de sustancias presentes en una matriz acuosa, promoviendo su separación. El presente proyecto, por lo tanto, se orientó para evaluar la posibilidad de utilizar una arcilla orgánicamente modificada en el tratamiento de efluentes provenientes de la industria productora de aceite de palma, determinando su capacidad de remoción en términos de cantidad relativa de aceite: agua y aceite:arcilla, como a establecer las condiciones, bajo las cuales esta organoarcilla genera los mejores porcentajes de remoción de aceite presente. Inicialmente este trabajo de investigación se desarrolló un método de modificación orgánica con una sal cuaternaria (octadecilamina), cuya efectividad fue establecida mediante diferentes técnicas de análisis (DRX, FT-IR, ZPC). Una vez obtenida la organoarcilla se ejecutaron pruebas de floculación/separación en laboratorio con mezclas aceite/agua sintéticas y también con efluentes de una empresa productora de aceite de palma, lográndose establecer las condiciones propicias de separación.

Este trabajo se ejecutó en el Grupo de Investigación en Materiales Biohidrometalurgia y Ambiente, y fue financiado a través del proyecto Colciencias-UIS titulado “Desarrollo y aplicación de organoarcillas bentoníticas colombianas para la obtención de nuevos materiales poliméricos y filtros cerámicos”. Código 1102-332-18536.

1. FUNDAMENTO TEORICO

1.1 Características químicas y estructurales de las arcillas

Las arcillas y en especial las bentoníticas, recientemente han reportado resultados que benefician tanto la creación de nuevos materiales y refuerzos de los mismos, como la remediación de problemas ambientales, creando nuevas alternativas para combatir estos problemas. Con este fin, las investigaciones se han orientado a mejorar sus características naturales, especialmente su capacidad de intercambio, realizando modificaciones orgánicas a diversas condiciones, para ser aplicadas en diferentes situaciones. Estas nuevas aplicaciones de las arcillas se fundamentan en la aplicación de ciertos tratamientos de modificación, particularmente de estructura y comportamiento químico, a las arcillas naturales.

Existen varios usos para las arcillas, los cuales están ligados a sus características estructurales y se pueden dividir en dos clases. La primera comprende las arcillas cerámicas, empleadas para la fabricación de materiales para la construcción, y que se componen de dos o más minerales arcillosos, junto con otro tipo de minerales accesorios. La segunda clase la conforman arcillas como la bentonita las cuales poseen una sola fracción arcillosa. La montmorillonita es el principal mineral de la bentonita y hace parte del grupo de las esmectitas; la cual se destaca por su alta capacidad para intercambiar iones. La bentonita es clasificada industrialmente en dos grupos de acuerdo con su capacidad de hinchamiento en agua^[3], el primer grupo son las altamente hinchables en agua o sódicas y el segundo las poco hinchables o cálcicas (Ver Figura 1).

En su estructura, las arcillas poseen varios grupos de minerales, en su mayoría filosilicatos. En general las arcillas poseen tamaños muy finos y algunas fuentes reportan que puede estar alrededor de los 2 μm ^[9,3].

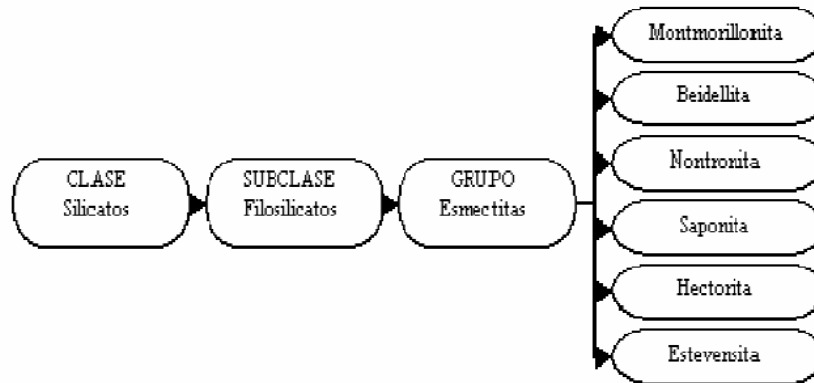


Figura 1. Clasificación de las arcillas tipo esmectita^[2,11]

Las arcillas presentan una estructura basada en el asocio de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Están compuestas principalmente de silicio, aluminio, oxígeno e hidrógeno arreglados en unidades tetraédricas u octaédricas. Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas, En las cuales pueden existir algunos átomos de Al^{3+} o Mg^{2+} , que están ubicados en el centro de la estructura y por grupos $(OH)^-$ que se encuentran en las esquinas. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros, y por grupos $(OH)^-$ de los octaedros de forma que, en este plano, quede un grupo $(OH)^-$ en el centro de cada hexágono.

Los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: una tetraédrica más una octaédrica y se denominan bilaminares (1:1). Por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares (2:1). Una lamina es la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas^[2,10,11].

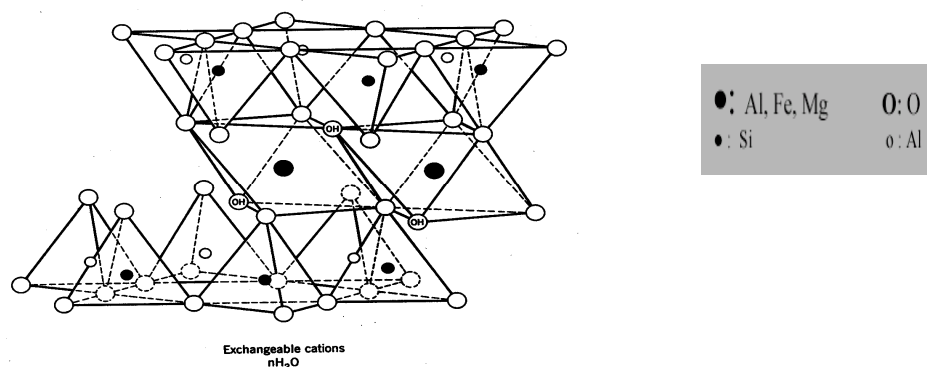


Figura 2. Estructura de una arcilla tipo esmectita^[11]

1.2 Arcillas modificadas

La capacidad de intercambio catiónico es una característica que poseen los filosilicatos. La bentonita posee una CIC de entre 60-90 meq/100g, que resalta su particular afinidad al agua y a partículas inorgánicas. Esta propiedad permite que la bentonita pueda ser tratada con sustancias que penetran en la estructura y puedan llegar a cambiar sus propiedades y características naturales. Por ejemplo si la arcilla es tratada con un reactivo orgánico apropiado, es posible modificar su comportamiento natural hidrofílico y tornarla organofílica.

Existen diversas formas para modificar las arcillas, pero la orgánica es la más empleada para remediar efluentes con presencia de agentes contaminantes orgánicos, donde la arcilla es tratada con sales de amonio. Estas sales al ingresar en la estructura producen una hinchazón de la misma debido a que sus cationes de intercambio se posan en las interlamina de la arcilla^[8,12] desplazando a los que naturalmente posee la bentonita. En la Figura 3 se muestra la sustitución de los cationes naturales de la arcilla (verdes) por los cationes de una sal de amonio (rojos).

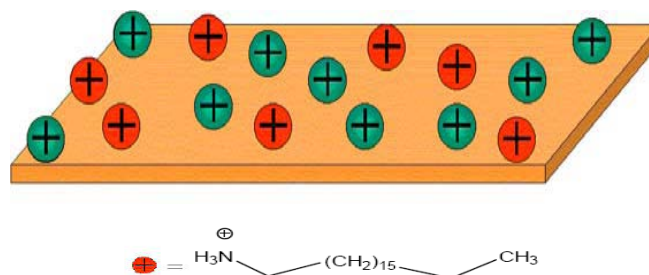


Figura 3. Cationes de intercambio presentes en las interlamina de la bentonita^[9]

Los principales factores que definen el grado de modificación en una arcilla son el tamaño del catión que se posa en la interlamina, la densidad de carga y el tamaño de la cadena de la sal de amonio empleada^[13,14]; generando diversos espaciamientos basales. Estas características indican la afinidad que puede llegar a tener la organoarcilla a la materia orgánica presente, debido a que expresan la capacidad de la misma para adsorberla y retenerla en su estructura modificada.

1.3 Floculación y tratamiento de efluentes industriales que contienen aceites.

Los efluentes que se generan de las empresas productoras de aceite de palma, tiene la particularidad de encontrarse algunas veces en emulsión. Una emulsión es una mezcla de al menos dos líquidos no miscibles, donde uno de ellos, se dispersa en forma de pequeñas gotas (fase dispersa) en el otro líquido (fase continua)^[15]. Existen dos tipos de emulsiones, la primera es la emulsión agua/aceite donde la fase dispersa es el agua y la continua el aceite. La segunda es la emulsión aceite/agua en la cual el aceite es la fase dispersa y el agua la fase continua. Esta última, es el tipo de emulsión en la que se encuentran clasificados los efluentes de aceite de palma tratados en este proyecto (Ver Figura 4).

Industrialmente se emplean reactivos de carácter líquido para tratar y eliminar la materia orgánica presente en el agua, como por ejemplo, el sulfato de aluminio. Sustancias que generalmente son poco selectivos cuando de grasas y aceites se trata, a la vez que pueden adicionar, otras sustancias contaminantes a los efluentes (Al^+ , Fe^+). Existen también formas mecánicas de separación de grasas y aceites, empleando equipos como: las trampas de aceite, separadores de placas y tanques gravimétricos, cuyo rendimiento suele ser insuficiente para el cumplimiento de la normatividad legal de vertimiento.

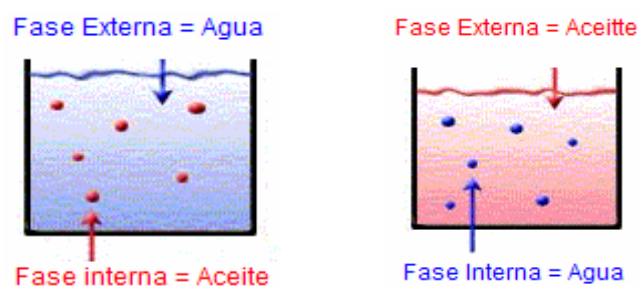


Figura 4. Tipos de emulsiones

En referencias bibliográficas se ha encontrado aplicaciones de arcillas como materiales adsorbentes de agentes contaminantes, las cuales han logrado reportar resultados de remoción de aproximadamente el 50%^[16] en efluentes con contenidos de aceite y concentraciones entre 60-80mg/L^[2,15]. Recientemente se realizaron

estudios en el Grupo de Investigación en Minerales Biohidrometalurgia y Ambiente de la UIS empleando una amina de 16 carbonos como agente modificador de arcillas bentoníticas para el tratamiento de efluentes industriales con contenidos importantes de metales pesados, cuyos resultados fueron bastante halagadores^[2]. En esta investigación, se empleó una arcilla modificada con octadecilamina ($C_{18}H_{37}NH_2$), una sal de amonio de 18 carbonos para comprobar el efecto de esta cadena en la estructura de la arcilla y su efectividad en la remoción de aceites en emulsión presentes en efluentes de la industria del aceite de palma.

La coagulación y la floculación^[17] son dos fenómenos que se llevan a cabo casi al mismo tiempo, cuando el principal interés es tratar un efluente contaminado por materia orgánica, y son realizados por la adición de un agente coagulante, en este caso la organoarcilla, a una emulsión o al agua. En teoría, la arcilla de esta forma permite retirar la materia orgánica (aceite) presente mediante la neutralización de las fuerzas de interface, todo esto con ayuda de la agitación en un proceso llamado coagulación, posteriormente se presentó la floculación, que es cuando esa masa coagulada que esta siendo agitada, se aglomera formando flóculos, donde el aumento del tamaño y del peso se convierten en un factor importante para que estos sedimenten con facilidad.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este trabajo de investigación se orientó a establecer el posible efecto floculante de la arcilla modificada orgánicamente con Octadecilamina grado analítico, $C_{18}H_{37}NH_2$, (ODA) una sal de amonio, cuando se encuentra en contacto con materia oleosa en agua. Este comportamiento fue probado en un efluente industrial de aceite de palma. A continuación se muestra el diagrama de la metodología experimental empleada.

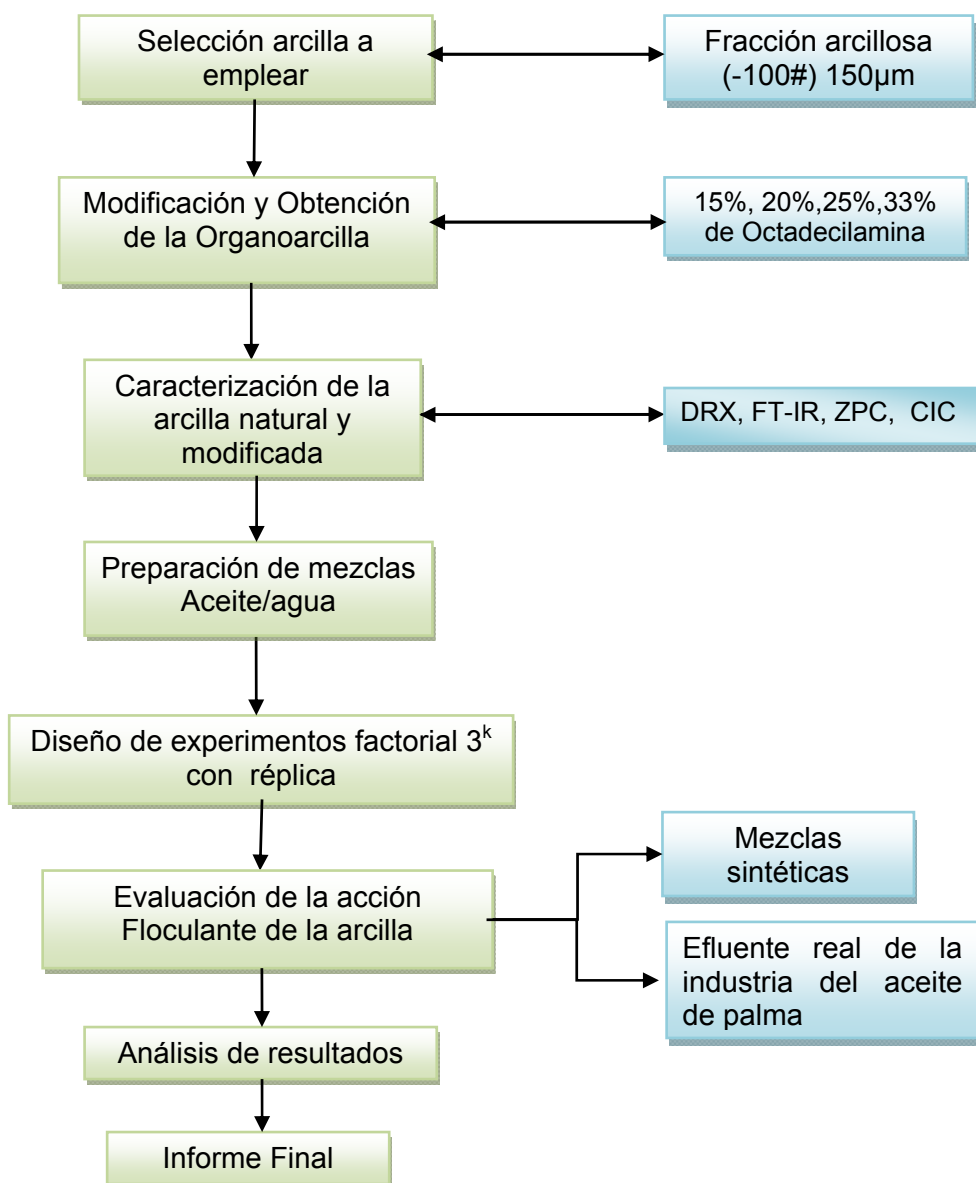


Figura 5. Diagrama de bloques de la metodología experimental empleada.

2.1 Caracterización Físicoquímica de la arcilla natural

Se empleó una muestra de bentonita sódica de nombre comercial ARSIL proveniente del Valle del Cauca y suministrada por la empresa Bentocol Ltda. La caracterización físicoquímica consistió en realizar a la muestra análisis de la Capacidad de Intercambio Catiónico, Potencial Zeta, Espectroscopia de infrarrojo y Difracción de rayos X.

En la Tabla 1 se muestra la composición química de la arcilla bentonítica empleada, el cual corresponde a una arcilla típica posiblemente con un nivel medio de iones Mg, Na, K en la estructura así como cantidades marginales de Ca.

Tabla 1 . Análisis Químico de la bentonita empleada (%en peso)

Grupo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	Ti ₂ O	K ₂ O	LOI
%	47,80	19,47	10,16	2,36	3,33	0,98	1,01	2,47	12.35

2.2 Modificación orgánica de la arcilla

2.2.1 Procedimiento para la modificación orgánica de la arcilla bentonítica

Para la modificación de la bentonita, primero se llevo a cabo una separación granulométrica en malla Tyler 100. Del pasante de la malla (-100) o fracción arcillosa^[10,3], se tomaron 50g que se dispersaron en 500 ml de agua destilada caliente agitándola constantemente. Se preparó una disolución con 7 mililitros de solución de HCl 1.1M y 100 ml de agua destilada, por cada 10 gramos de ODA empleada; la cual finalmente fue agregada a la solución de arcilla. Dicha mezcla se mantuvo en agitación y temperatura constante durante dos horas. Transcurrido el tiempo de modificación, se dejó reposar por 12 horas para después ser centrifugada y llevada a 50 °C por 12 horas con el fin de remover la humedad presente. Finalmente la muestra seca se maceró y se tamizó en malla Tyler 100 para homogenizar el tamaño de partícula.

2.2.2 Determinación del porcentaje de agente modificador

El porcentaje de agente modificador escogido para la modificación fué del 33% con respecto a la cantidad de arcilla empleada, debido a resultados óptimos reportados en trabajos previos de investigación, donde se empleó una sal de amonio^[9] como modificante. No obstante, se realizó una modificación de la bentonita a porcentajes del 15%, 20% y 25% de ODA, para comparar el efecto de ésta, en la arcilla a proporciones distintas a la ya tomada como patrón. Para mostrar la efectividad de la modificación se realizaron análisis de Difracción de Rayos X y Espectroscopia de Infrarrojo en las muestras modificadas.

2.3 Caracterización de la arcilla modificada

Las arcillas modificadas se llevaron a análisis de Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), Potencial Zeta (ZPC), Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) y Difracción de Rayos X (DRX). Los resultados de estos análisis se compararon con los de la arcilla natural, para establecer los cambios sufridos en esta durante el tratamiento de modificación.

2.3.1 Capacidad de intercambio catiónico

Este análisis se efectuó para determinar la capacidad de la bentonita de intercambiar sus cationes interlaminares con otros compuestos y el efecto que tuvo la octadecilamina al momento de la modificación. Se empleó el método gravimétrico, tomando 5g de cada muestra de arcilla, dispersándola en acetato de amonio 1N, dejando en reposo durante 12 horas, con el fin de suministrar cationes en solución que desplacen a los iones intercambiables que la arcilla posee hasta llegar al equilibrio. Una vez se filtró, el precipitado obtenido se lavó varias veces con etanol del 95% para eliminar los excesos de sal de amonio, y luego con NaCl sin dejar secar mientras se realiza la adición. Finalmente se tituló con NaOH.

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

$$\text{CIC (meq/100g)} = \frac{(V*N)\text{soda}*100}{W}$$

Donde:

V = Volumen de Soda [ml]

N = Normalidad de la Soda

w = peso de la muestra [g]

2.3.2 Potencial Zeta

Para evaluar el potencial Zeta de las muestras de arcilla natural y arcillas modificadas, se prepararon suspensiones de concentración 0.1M de arcilla en agua destilada a diferente pH. Se realizaron mediciones desde pH 2 hasta pH 10, los cuales se ajustaron con HCl 0.1M y NaOH 0.1M, manteniendo la agitación constante para estabilizar el pH. Se empleó un equipo Zeta-Meter 3.0+ para realizar las mediciones.

2.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo

Una muestra de relación 1% bentonita y 99% KBr, se llevó a un pastillero y se le aplicó presión hasta obtener una pastilla con las condiciones adecuadas para medir el espectro infrarrojo (IR). En un equipo FTIR 8400S SHIMADSU con un rango de 500 a 4000cm⁻¹.

2.3.4 Difracción de Rayos X

La muestra de arcilla fue pulverizada en un mortero de ágata y llevada a un tamaño de 38 µm (malla 400). El espécimen seleccionado de la muestra fue montado en un portamuestra de aluminio mediante la técnica de llenado lateral. El análisis se realizó en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB con rango de medición 2-20° 2theta. Los perfiles de difracción se realizaron para cada muestra de arcilla modificada y se compararon con la arcilla natural para observar el respectivo desplazamiento interlaminar.

2.4 Evaluación de la capacidad de floculación de la organoarcilla

2.4.1 Preparación de las mezclas oleosas

Se prepararon mezclas de aceite de palma y agua destilada, manteniendo el volumen de agua constante en 200ml y variando los volúmenes de aceite en 1,2 y 3 mililitros, con el fin de obtener mezclas de diversas concentraciones.

2.4.2 Determinación de las variables a evaluar

Se realizó un diseño de experimentos 3^k cuyas variables fueron la cantidad de bentonita modificada a emplear y el volumen de aceite presente en las mezclas, cada una con tres niveles para relacionar, y como variable respuesta el porcentaje de aceite floculado en cada prueba. Se efectuaron tres variaciones en los niveles de arcilla modificada, dando como resultado tres diseños experimentales diferentes, esto con el fin de obtener las condiciones máximas a las cuales la arcilla logra remover la mayor cantidad de aceite. La concentración de aceite se mantuvo constante para los tres diseños experimentales. La tabla 2 muestra los niveles de las diferentes variables empleadas para cada diseño de experimentos elaborado.

Tabla 2. Variables evaluadas y Diseños de experimentos para el proceso de floculación

PROCESO DE FLOCULACIÓN				
VARIABLES		ALTA	MEDIA	BAJA
Volumen de aceite		3ml	2ml	1ml
Diseño Experimentos 1	Peso de arcilla modificada al 33%	3g	2g	1g
Diseño Experimentos 2		0.3g	0.2g	0.1g
Diseño Experimentos 3		1g	0.8g	0.6g

2.4.3 Ensayos de Floculación

El procedimiento realizado para evaluar la capacidad de flocular aceites por parte de la bentonita modificada se efectuó de dos formas, así:

- **Proceso de floculación**

Se pesó una muestra de bentonita de acuerdo con el nivel del diseño de experimentos. La mezcla de agua/aceite se sometió a agitación de 600rpm, empleando un agitador magnético, y temperatura de 26°C, segundos antes de ser agregada la arcilla modificada al 33%. La adición fue paulatina para evitar aglomeraciones de la muestra y aumentar la capacidad para flocular aceite. Posteriormente, se dejó reposar por unos minutos hasta tener apariencia firme. Luego, el agua fue trasvasada a un vaso de precipitados evitando que el floculo pasara nuevamente al agua.

- **Cálculo del porcentaje de Aceite floculado por parte de la organoarcilla**

A la muestra de agua obtenida después de haberse retirado el floculo, se le practico una prueba gravimétrica de determinación de grasas y aceites SM 5520 B. contemplada en el standard methods, (Ver Anexo C) norma ASTM PS74-98, empleando Hexano como agente extractor de la fase oleosa. Para determinar la cantidad de aceite floculado por la arcilla modificada y de acuerdo a los resultados arrojados por la prueba gravimétrica, se efectuó un balance de masa que consistió en la diferencia entre la cantidad de aceite inicial y la cantidad final después de practicada la prueba mencionada, así:

$$W_f = ((V_0 * \rho)_{\text{aceite}} - W_f), \text{ [g de aceite floculado]}$$

Donde:

V_0 = Volumen inicial de aceite en la mezcla [ml]

ρ = Densidad del aceite a 25°C (0.9203g/ml) [g/ml]

W_f = Peso Final del aceite [g]

El cálculo del porcentaje de aceite floculado se realizó de la siguiente forma:

$$\% \text{ A. F.} = (W_r / (V_0 * \rho)_{\text{aceite}}) * 100, [\% \text{ aceite floculado}]$$

Los resultados obtenidos mediante este método fueron en muchos casos confirmados mediante el mismo análisis gravimétrico, esta vez realizados por el laboratorio de Sistemas Hidráulicos y Sanitarios (SIHSA) de la ciudad de Bucaramanga Santander, para las pruebas del tercer diseño de experimentos y en la aplicación de las arcillas a diferentes porcentajes de reactivo modificador en mezclas aceite/agua y Efluente real de aceite de palma.

2.4.4 Aplicación de la bentonita modificada para tratar efluentes reales

Se tomaron muestras de efluente real proporcionadas por una empresa productora de aceite de palma. Se empleó un embudo de decantación para retirar la turbidez creada por la presencia de materia orgánica, tomando el líquido sobrenadante, el cual se trató con arcilla modificada de la misma forma que con las mezclas de laboratorio. Se empleó la mejor relación del diseño de experimentos donde se logró la mayor remoción de aceite, empleando no solo la arcilla modificada al 33% ODA, sino también la arcilla modificada al 15%, 20% y 25% de octadecilamina, evaluando la capacidad de adsorción de aceite por parte de cada una de ellas. Para realizar una comparación, se efectuó el mismo procedimiento descrito anteriormente con las mezclas aceite/agua.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA NATURAL

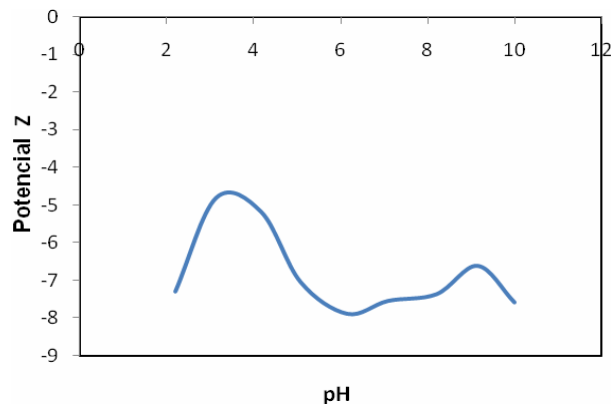
A continuación se muestran los resultados de la caracterización de la arcilla empleada para este estudio.

3.1.1 Capacidad de intercambio catiónico

La muestra de arcilla natural arrojó un valor de capacidad de intercambio catiónico de 60 meq/100g, valor cercano al que usualmente posee una bentonita de este tipo^[3,8,18,19,] con las mejores características .

3.1.2 Potencial zeta

El resultado del potencial zeta medido a la muestra de arcilla en función del pH se ve en la Gráfica 1.



Gráfica 1. Potencial zeta de la arcilla natural

En la gráfica se observa que los valores de potencial zeta a medida que aumenta el pH, son ligeramente más negativos. Esta es una característica natural de este tipo de arcilla, ya que su carga neta superficial es negativa.

3.1.3 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

La Tabla 3 presenta la frecuencia (cm^{-1}) de las vibraciones de los grupos funcionales representados en picos que se presentan en el espectro de IR para la bentonita natural (Ver Anexo B, Figura 1), correspondiente a este tipo de minerales.

Tabla 3. Enlaces y grupos funcionales de la arcilla natural

FRECUENCIA (cm^{-1})	GRUPOS FUNCIONALES
3675	Vibración Grupo -OH
3450	Vibración característica de las arcillas que se agrupan como montmorillonitas
1638	Deformación del agua interlamina, H-O-H
1042 ,1466 y 930	Tensión de los grupos Si-O
690	Cuarzo
530	Vibraciones Si-O-Al

3.2 Caracterización fisicoquímica de las arcillas modificadas

3.2.1 Difracción de Rayos X

La arcilla natural fue incluida en el difractograma de cada arcilla modificada como patrón de comparación para analizar los desplazamientos interlaminares atribuidos a la modificación orgánica (Anexo A). La Tabla 4 contiene los resultados del tratamiento con octadecilamina. El pico ubicado en $2\theta = 6.6^\circ$ característico de la bentonita natural, es posible apreciarlo aun, en los difractogramas de las arcillas modificadas con un ángulo de difracción 2θ entre 5.7 y 5.9; desplazamiento que se debe al efecto de la sal de amonio en la superficie interlamina.

Como se observa en la Figura 1 del Anexo A, para la arcilla modificada al 15% de ODA se obtiene un espaciado interlamina representado en dos picos diferentes a 14.9977° y 35.3381° . El pico de 35.3381° es el mayor espaciado basal que logro la arcilla al momento de la modificación. Esta elevada separación de las láminas de la arcilla, es una característica que la hace apta para adsorber materia

orgánica en un alto grado, siempre y cuando se presente simultáneamente una conformación organofílica en su superficie. El mismo comportamiento se observó en las bentonitas modificadas al 20% y 33% de ocatadecilamina aunque los desplazamientos interlaminares medidos fueron menores para estos casos. No obstante, esto no quiere decir que sus capacidades para atraer fase oleica no sean buenas, sino que lo haría con mayor efectividad la arcilla modificada al 15% octadecilamina debido al gran espacio interlaminares que tiene su estructura.

Tabla 4. Efecto de la modificación sobre el desplazamiento interlaminares de la bentonita.

% AGENTE MODIFICADOR	ÁNGULO DE DIFRACCIÓN (2 θ)	DISTANCIA (A°)
Arcilla natural	6.6	13.1582
15	5.9	14.9977
	2.5	35.3381
20	5.8	15.3573
	2.8	32.6464
25	5.9	15.1754
33	5.7	15.6068
	2.8	32.6464

En cuanto a la arcilla modificada al 25% solo reportó un pico de intercalación cercano al pico de la arcilla natural, esto quiere decir que posee un espaciado menor a las otras organoarcillas y posiblemente su afinidad a la materia orgánica también esté disminuida.

3.2.2. Espectroscopia de Infrarrojo

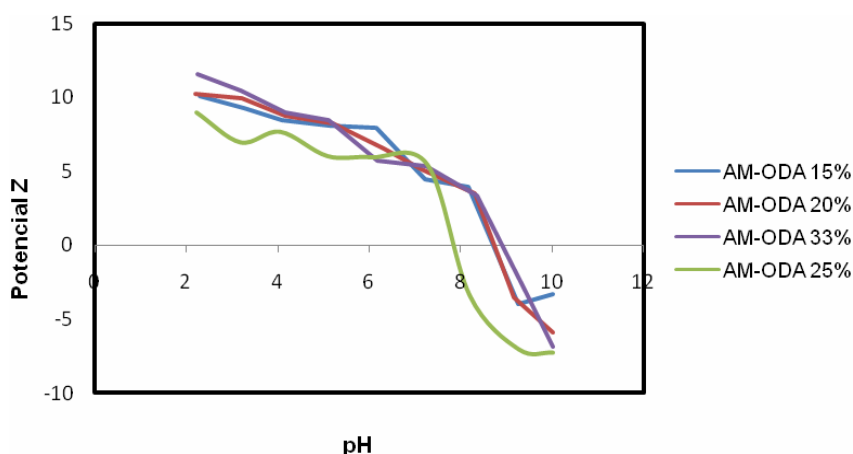
En el Anexo B se presentan los espectros de Infrarrojo para las cuatro muestras de bentonita modificada. Se observa que los cambios son pequeños en comparación a las vibraciones del espectro IR de la bentonita natural. Se presentan picos nuevos en 2930 y en 2870 cm^{-1} , correspondientes posiblemente a los enlaces C-H y a tensiones hidroxílicas debidas quizá a pérdidas de agua^[20]. Se observa también en

1640 cm^{-1} un aumento en la tensión por el grupo NH^{2+} y 1466 cm^{-1} un pequeño aumento en las tensiones debidas a los grupos Si-O.

3.2.3 Potencial Zeta (ZPC)

La Gráfica 2 presenta los valores del potencial Z para las cuatro arcillas modificadas con octadecilamina.

A las suspensiones preparadas de cada arcilla modificada, antes de realizarle el cambio en el pH y la medición del potencial Zeta, le fue medido el pH natural en suspensión, el cual, para todas las arcillas estuvo por el orden de 6.75 - 6.80.



Gráfica 2. Potencial Z de las arcillas modificadas

Como se observa en la gráfica, todas las muestras presentan un Potencial Zeta positivo a valores cercanos al pH natural, lo cual indica un cambio en la carga superficial de la arcilla en comparación con la carga negativa que posee la bentonita natural, debido al proceso de modificación con octadecilamina. Se puede apreciar que la mayor carga (en mV) se encuentra cuando el pH es cercano a 2, y que hay un cambio en la carga superficial a valores de pH cercanos a 8 y 9, lo cual indica la existencia de un punto isoeléctrico para todas las arcillas modificadas en ese intervalo de pH.

3.2.4 Capacidad de Intercambio Catiónico

La Tabla 5 muestra los valores de la Capacidad de Intercambio Catiónico obtenida para cada una de las arcillas modificadas.

Tabla 5. Capacidad de Intercambio Catiónico para las arcillas modificadas

ARCILLAS	AM-ODA 15%	AM-ODA 20%	AM-ODA 25%	AM-ODA 33%
CIC(meq/100g)	9.8	9.2	6.6	7.2

Las arcillas AM-ODA 15% y AM-ODA 20%, son las que mayor capacidad de intercambio catiónico tienen, lo cual indica que el reemplazo interlaminar de los cationes de cambio por cationes de amina protonada fue menor que en las arcillas tratadas con mayor concentración de octadecilamina, aun así se destaca que todas las arcillas fueron modificadas. Seguramente y de manera similar al efecto modificante de otros reactivos como la hexadecilamina, se efectuó una reacción de intercambio catiónico donde la amina protonada (NH_3^+) desplazó los cationes interlaminares de la arcilla para posicionarse en este lugar, reemplazándolos.

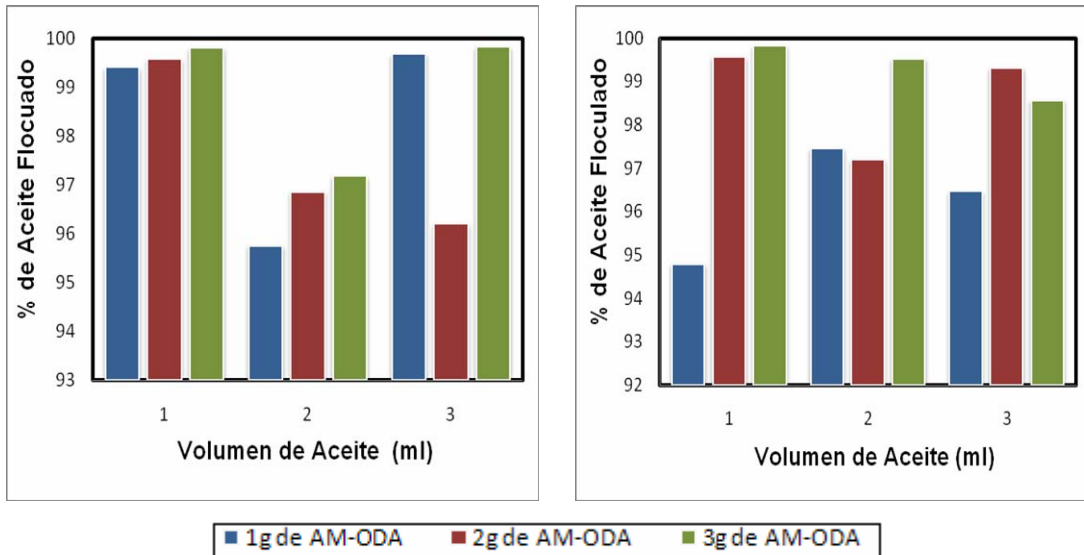
Estos resultados concuerdan con el aumento observado en la distancia interlaminar mediante DRX, según el cual el empleo aún de soluciones de modificación al 15% o 20% de octadecilamina, ya se logran desplazamientos hasta mas de 30 Å; así mismo, la CIC de la arcilla natural se disminuye de 60 meq/100g hasta valores mucho mas bajos (de entre 6.6 y 9.8).

3.3 Resultados de los ensayos de floculación

3.3.1 Determinación del porcentaje de aceite floculado por la arcilla modificada en mezclas aceite /agua

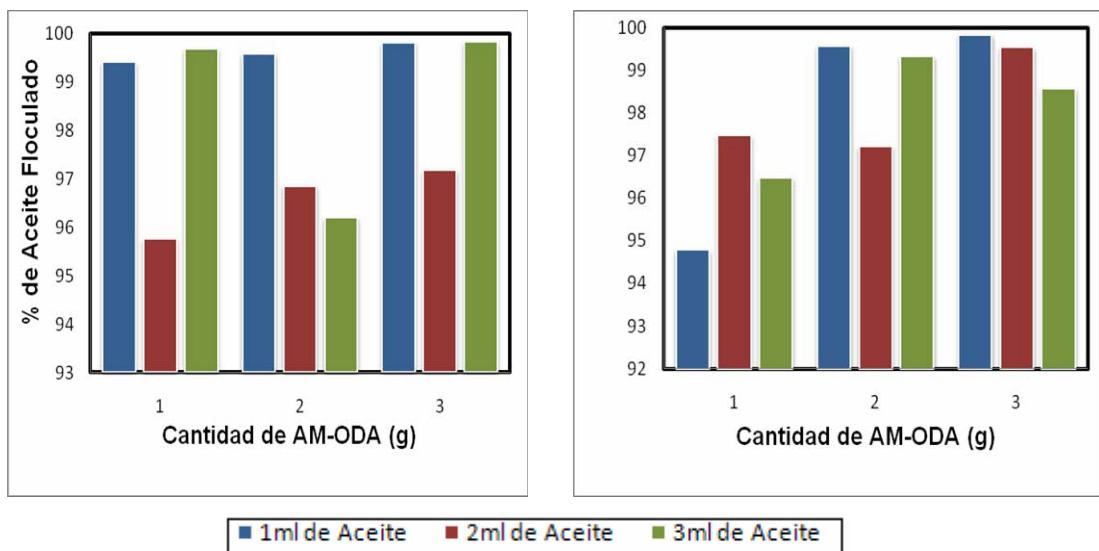
Como se especificó en la descripción experimental, la arcilla empleada para realizar las diferentes pruebas de floculación fue la arcilla modificada con 33% de ODA debido a resultados reportados en otro trabajo de investigación, queriéndose comprobar su efecto a dicha concentración empleando una sal de amonio con cadena carbonada mayor. Aunque se realizaron otras tres modificaciones a diferentes porcentajes de Octadecilamina, estas se emplearon como forma de comparación cuyos resultados hacen parte del análisis de futuras sugerencias para

mejora del producto final, que en este caso es una arcilla modificada que proporcione las mejores condiciones para su aplicación. Los resultados obtenidos en los ensayos de floculación practicados siguiendo las combinaciones de los diferentes diseños de experimentos se reportan en la las siguientes gráficas:



(a) Volumen de aceite (inicial)

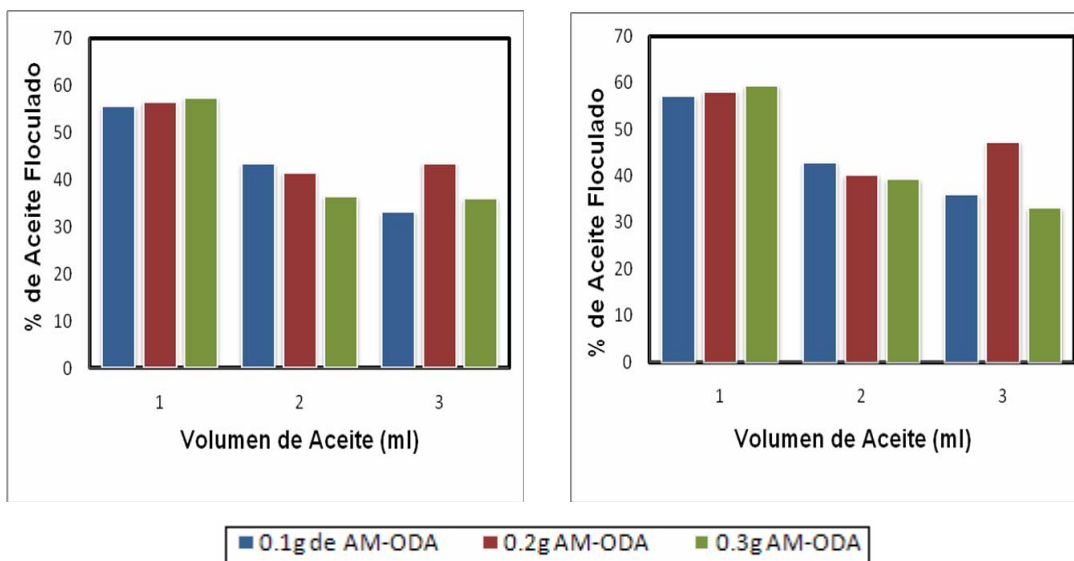
(b) Volumen de Aceite (Réplica)



(c) Cantidad de AM-ODA (Inicial)

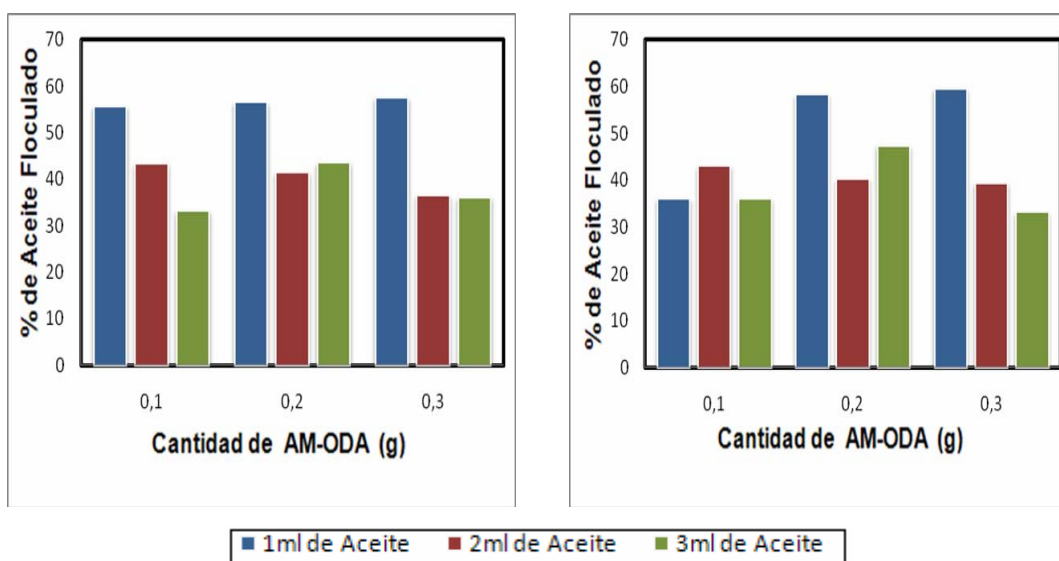
(d) Cantidad de AM-ODA (Réplica)

Gráfica 3. Porcentaje de aceite floculado para el primer diseño de experimentos con respecto a (a) volumen de aceite (Inicial), (b) volumen de aceite (Réplica), (c) Cantidad de AM-ODA (inicial), (d) Cantidad de AM-ODA (Réplica)



(a) Volumen de aceite (inicial)

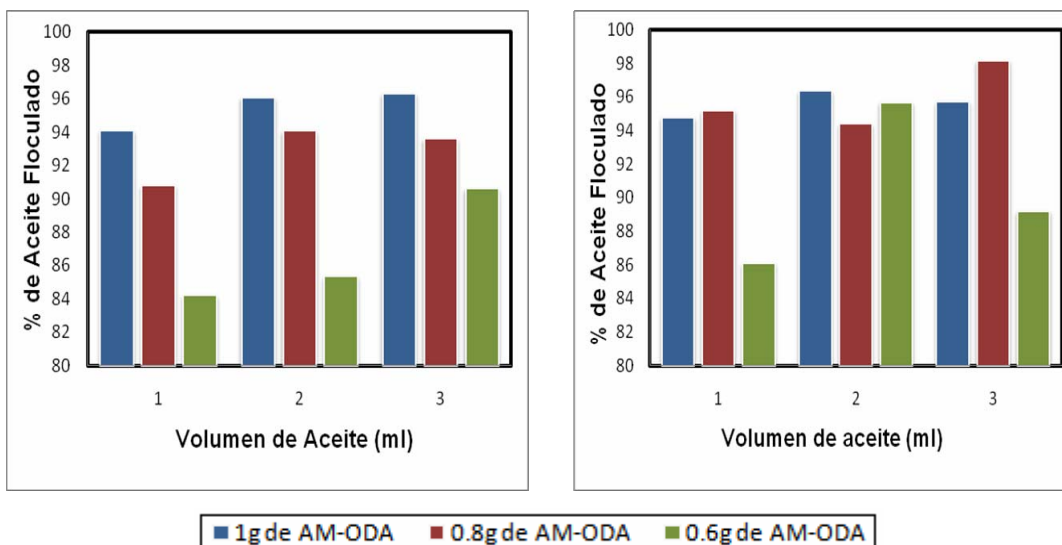
(b) Volumen de Aceite (Réplica)



(c) Cantidad de AM-ODA (Inicial)

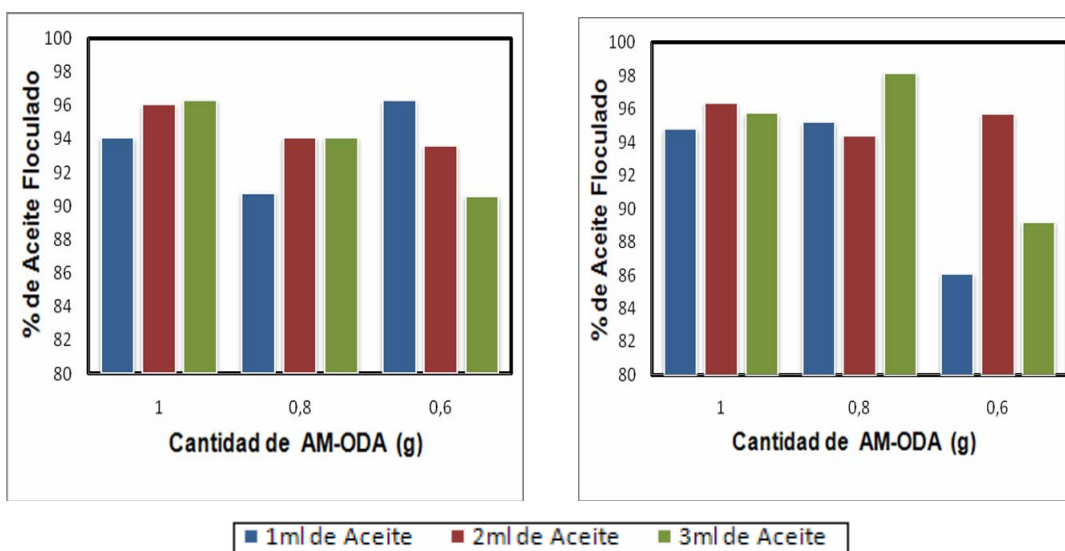
(d) Cantidad de AM-ODA (Réplica)

Gráfica 4 .Porcentaje de aceite floculado para el Segundo diseño de experimentos con respecto a (a) volumen de aceite (Inicial), (b) volumen de aceite (Réplica), (c) Cantidad de AM-ODA (inicial), (d) Cantidad de AM-ODA (Réplica)



(a) Volumen de aceite (inicial)

(b) Volumen de Aceite (Réplica)



(c) Cantidad de AM-ODA (Inicial)

(d) Cantidad de AM-ODA (Réplica)

Gráfica 5. Porcentaje de aceite floculado para el tercer diseño de experimentos con respecto a (a) volumen de aceite (Inicial), (b) volumen de aceite (Réplica), (c) Cantidad de AM-ODA (inicial), (d) Cantidad de AM-ODA (Réplica)

De las gráficas del primer diseño de experimentos se observa una alta remoción por parte de todos los niveles de arcilla con porcentajes por encima del 90%, en comparación con el segundo diseño. En este caso, se puede observar que la cantidad de arcilla empleada es muy baja y no logra remover aceite a los niveles

logrados con 1-3g de arcilla. Aun así, no se puede descartar que a pesar de ser tan poca la cantidad de arcilla presente, se remueve un importante porcentaje de aceite (cercano al 50% en la mayoría de los casos). En el tercer diseño de experimentos se puede apreciar la mejor relación de arcilla y el volumen de aceite al cual se logra la mayor remoción; 0.8g de arcilla modificada con octadecilamina y 2ml de aceite. Estos valores comparados con el primer diseño de experimentos, logran una remoción por encima del 92%, siendo esta relación de 0.8g y 2ml la que posee las mejores características de floculación en su nivel, produciendo floculos mucho mas estables. Esto la hace fácil de tratar y se produce menos error en la determinación del aceite presente. Lo anterior permite afirmar que la arcilla puede tener gran eficacia de remoción cuando la cantidad que se emplea es moderada, ya que los valores de 1,2,3 g de arcilla modificada podrían representar un desperdicio de material ya que el porcentaje de remoción no varía significativamente.

Se puede destacar también, que la arcilla modificada al 33% resulta efectiva en la remoción de aceite, pero no se descartó que pudiera existir una relación de arcilla y agente modificador en menor proporción que fuera efectiva para el tratamiento de efluentes con presencia de aceites. Por este motivo, se realizaron pruebas con arcillas a diferente porcentaje de modificador para establecer una mejor relación a emplear, como se presenta a continuación.

En el Anexo F se encuentra el registro fotográfico del procedimiento seguido para las pruebas de floculación.

3.3.2 Pruebas de floculación con arcillas modificadas en efluentes reales.

Para este análisis se trabajó con la relación 0.8g de arcilla modificada y 2ml de aceite que se determinó con anterioridad en el caso de las mezclas. Con base en esta relación se determinó la cantidad de arcilla a emplear para el tratamiento de los efluentes industriales. Para el efluente real se realizó un blanco de la muestra que arrojó un resultado de 70.6mg/L en 500 ml de muestra correspondiente a aproximadamente 0.026ml de aceite, este volumen de aceite se estimó como patrón

para todas las muestras de efluente real. Sin embargo, se tuvo en cuenta que las relaciones de aceite y los porcentajes de remoción de los dos tipos de muestras (Mezclas y Efluente real) eran muy diferentes, por lo que fue de gran importancia analizar si la arcilla llegaba a saturarse. Se realizó una relación entre los gramos de arcilla empleados y los gramos de aceite removido (g Arcilla empleados / g Aceite removido) como se consignan en la Tabla 6, que junto con los porcentajes de aceite floculado para los dos tipos de muestra permitieron establecer si existía la posibilidad o no, de haber saturación por parte de la arcilla (Ver Anexo E) al igual que permitió establecer las cantidades de arcilla a emplear según la concentración de aceite en el efluente.

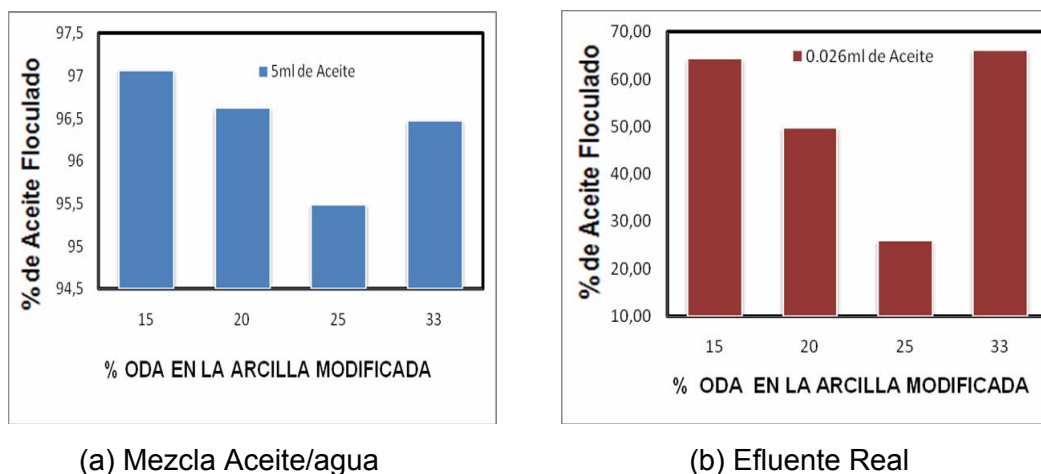
Tabla 6. Relaciones g de arcilla/g de aceite removido para las mezclas aceite/agua y el efluente real

Mezclas Aceite/Agua			Efluente Real de Aceite de Palma		
Arcilla Modificada	g arcilla /g Aceite removido	% Aceite Floculado	Arcilla Modificada	g arcilla /g Aceite removido	% Aceite Floculado
15%ODA	0,45	97,1	15%ODA	0,46	64,31
20%ODA	0,45	96,6	20%ODA	0,59	49,72
25%ODA	0,45	95,5	25%ODA	1,14	25,92
33%ODA	0,45	96,5	33%ODA	0,45	66,15

Se observó que las relaciones son similares para casi todas las arcillas y al representar estos resultados en una relación g de arcilla/ ml de aceite removido, se pudo decir, que el mayor porcentaje de remoción se logró a una relación 0.41g de arcilla/ ml de aceite removido.

Se ensayó la arcilla modificada a cuatro diferentes porcentaje de octadecilamina (15, 20, 25 y 33%) para identificar a cual porcentaje de reactivo modificador se observan las mayores propiedades para flocular aceite. Los resultados obtenidos se muestran en la Gráfica 6.

Estas pruebas se realizaron con un volumen de solución para el efluente real de 500ml e igual volumen se empleó para las mezclas, debido a que inicialmente las pruebas se trabajaron a 200ml de agua, en este caso, al variar este volumen cambió también la cantidad de aceite presente, dicha cantidad se determinó de acuerdo a la relación de 2ml de aceite/200ml de agua de el nivel del diseño de experimentos seleccionado como mas efectivo y se mantuvo constante en todas las pruebas.



Gráfica 6. Porcentaje de aceite floculado para (a) Mezcla aceite/agua (b) Efluente Real

A partir de estos resultados se puede decir que la arcilla modificada al 15% de octadecilamina, es la que logra la mayor remoción de aceite en las mezclas aceite/agua con un valor de 97.1%. La arcilla modificada al 20-33% octadecilamina también logró valores de remoción por encima del 90%. Se observó no obstante, que los porcentajes de floculación del efluente real varían sustancialmente en comparación con las mezclas sintéticas ya que el mayor porcentaje de remoción fue 66.15% para el caso de la arcilla modificada al 33% octadecilamina y del 64.31% para la arcilla modificada al 15% ODA. Se observan entonces cambios en este aspecto con respecto a las mezclas ya que los porcentajes habían sido mucho mayores. No se puede decir, sin embargo, que son resultados no favorables, ya que aun así se logra una gran disminución en la concentración de aceite en el efluente aproximadamente 47.4mg/L. Es posible que el comportamiento de la arcilla modificada, a diferente porcentaje de reactivo modificador, en los efluentes reales se haya presentado de esta forma debido a que la muestra posee gran cantidad de materia orgánica y producción de líquido sobrenadante; que es el empleado para la realización de las pruebas. Posiblemente, esta materia orgánica torna la muestra poco uniforme, presentando materia orgánica que no se separa, aumentando la cantidad de aceite del efluente, complicando el análisis. Aun así, se resalta que la capacidad de la arcilla para flocular aceites en este tipo de efluentes es bastante efectiva pero no suficiente para el cumplimiento de la norma ambiental.

4. CONCLUSIONES

A partir de las pruebas realizadas en los tres diseños de experimentos, los resultados más efectivos de remoción de aceite se lograron con un nivel de 0.8g de Arcilla modificada con octadecilamina al 33%, con 2ml de aceite inicial, que correspondió a un porcentaje de floculación superior al 90%.

Se encontró que para mezclas aceite/agua, la arcilla modificada al 15% de octadecilamina, presentó la mayor remoción de aceite, determinándose un requerimiento aproximado de 0.45 g de arcilla/ g aceite removido (0.41g de arcilla/ml de aceite removido), alcanzándose un porcentaje de 97,1%de remoción.

Para el tratamiento de las muestras de efluente real con concentraciones iniciales de aceite de 70,6 mg/l, la arcilla modificada que presentó mayores niveles de remoción, fue la modificada al 15% y 33%, presentando remociones de aceite del 64,31% y 66,15% respectivamente.

El tratamiento de efluentes reales mostró que es posible lograr remociones de aceite superiores al 60% empleando arcilla modificada al 15 y 33% de octadecilamina, con una relación g de arcilla/ g de aceite, similar a la de las mezclas sintéticas (0.45 aproximadamente). En el caso de estos efluentes, la mejor remoción se logró para una relación 0.41g de arcilla/ml de aceite removido.

5. RECOMENDACIONES

Estudiar el posible escalamiento del proceso a nivel industrial, para su implementación en el tratamiento de efluentes, determinando los valores requeridos para su aplicación que permitan tener remociones cercanas a las obtenidas a nivel laboratorio.

Evaluar el efecto de la materia vegetal residual que algunas veces se encuentran presentes en los efluentes, sobre el proceso de remoción de aceite con arcilla modificada.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bajo el agua, Nuevo derrame en Taganga, Colombia, historia de un desastre ambiental. http://www.bajoelagua.com/articulos/reportajes-buceo/denuncia_vertido_aceite_palma_taganga_colombia_4171.htm
- [2] J. Reyes, Adsorción de Ni²⁺ presente en efluentes de la industria de electrorecubrimientos mediante arcillas naturales modificadas. Tesis de maestría. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander (2007).
- [3] M. Barrera, A. Mejía, Preparación de un nanocompuesto de polímero silicato usando bentonitas colombianas modificadas. Tesis de pregrado. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander (2006).
- [4] C. R. Smith, Base Exchange reactions and salts of organic bases. *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934) 1561-1563.
- [5] J. W. Jordan, Organophilic bentonites I. Swelling in organic liquids. *J. Phys. Colloid Chem.* 53(1949) 294-306.
- [6] G. Lagaly, Clay-organic interactions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* A311(1984) 315-332.
- [7] S. Yariv, H. Cross, *Organo-clay complexes and interactions*. Marcel Dekker, Inc., New York. (Eds) (2002).
- [8] G. R. Alther, Organically modified clay removes oil from water. *Waste Management*, Vol. 15 (1995) 623-628
- [9] R. SEPÚLVEDA, Preparación de nanocompósitos basados en copolímeros de etileno-1-octeno (Engage)/Arcillas y mezclas de propileno/Engage/arcilla y estudios de sus propiedades. Tesis de pregrado. Santiago de Chile, Universidad de Chile (2006).

- [10] H. SALMANG. Los Fundamentos físicos y Químicos de la cerámica. Editorial Reverté S. A. Primera Edición. España (1955).
- [11] E. Garcia, M. Suarez. Las arcillas: propiedades y usos, (2004). [la red]
<http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/Arcillas.htm>
- [12] J. Pinzón, Viscosidad de suspensiones de una bentonita en estado natural y organofílica. Rev. Colomb. Quim. vol.35 no.2 Bogotá (2006).
- [13] M.M. Socias-Viciano, M.C. Hermosin, J. Cornejo, Removing prometrone from water by clays and organic clays. Chemosphere, Elsevier Science Ltd. Vol. 37, No. 2 (1998) 289-300.
- [14] M. Pospisil, P. Capková, Z. Weiss, Z. Malác, J. Simoník. Intercalation of Octadecylamine into Montmorillonite: Molecular Simulations and XRD Analysis. Journal of Colloid and Interface Science 245(2002) 126–132.
- [15] G. Alther, Eliminación de aceites de aguas residuales con organoarcilla. Revista internacional de agua e irrigación. Biomin, Inc. Ferndale, USA.
http://www.biomininc.com/spanish_article.htm
- [16] P. Cartwright, Membrane Technologies for Wastewater Reuse the challenges of oily waste fouling: Solved with OILSORB organoclay. Biomin Article Technical Advisory #23 (2006).
- [17] Y. Cárdenas, Evaluación de Platas y Desarrollo Tecnológico. TRATAMIENTO DE AGUA: COAGULACIÓN FLOCULACIÓN. Sedapal, Lima (2000).
- [18] L. Betega de Paiva, A, Morales, F. Valenzuela, Organoclays: properties, preparation and applications. Applied Clay Science 42 (2008) 8–24.
- [19] S. Changchaivong, S. Khaodhiar. Adsorption of naphthalene and phenanthrene on dodecylpyridinium-modified bentonite. Applied Clay Science (2008).

[20] Y. Xi, Z. Ding, H. He, R. Frost, Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 61(3) (2005) 515-25.

ANEXOS

ANEXO A

Difractogramas de las arcillas modificadas

Los difractogramas de las arcillas modificadas se comparan con el difractograma de la arcilla natural, para observar los cambios en el espaciamiento interlamilar de la arcilla debidos a al interacción con la octadecilamina.

Figura 1. Arcilla 15% ODA

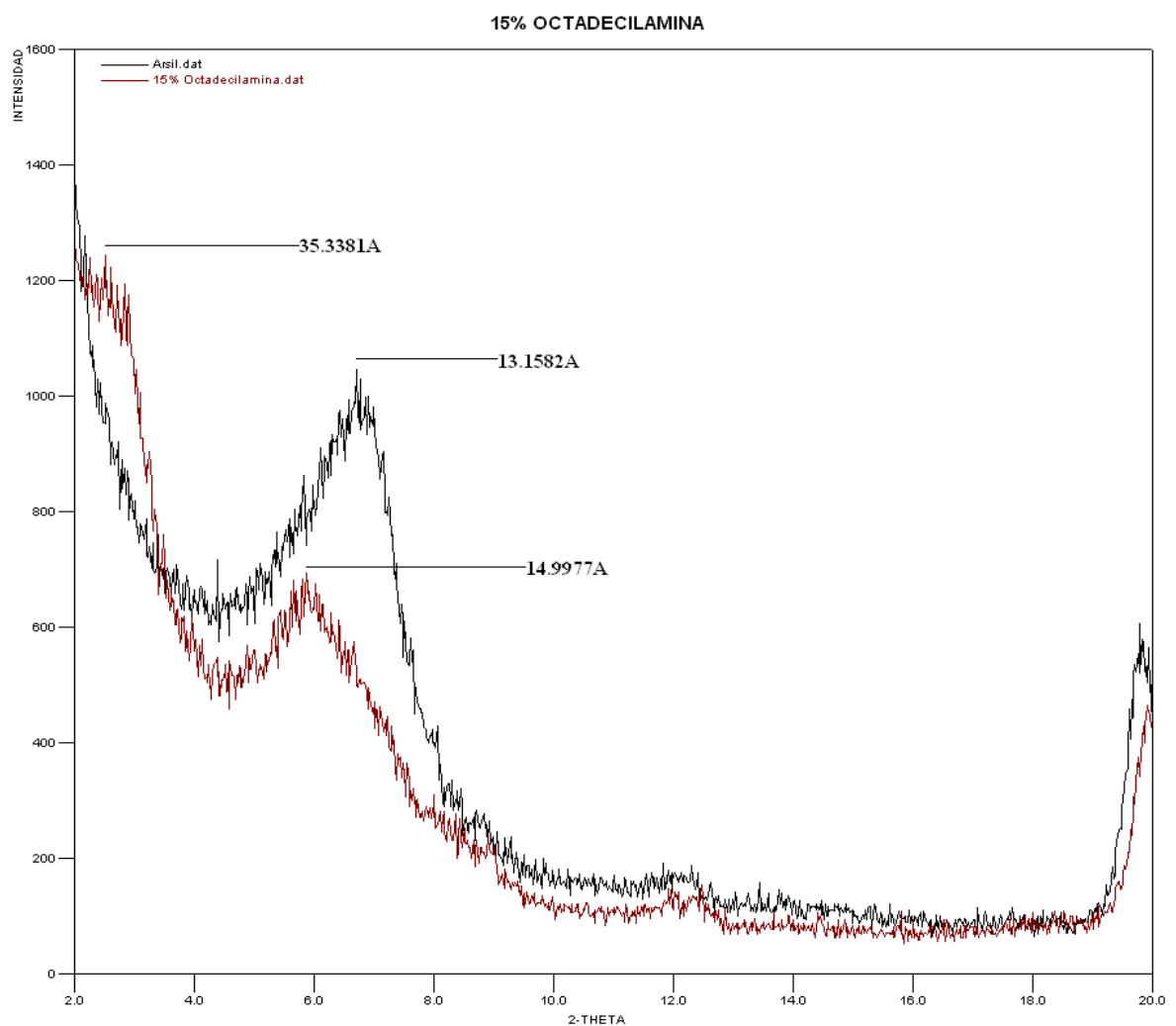


Figura 2. Arcilla Modificada al 20%

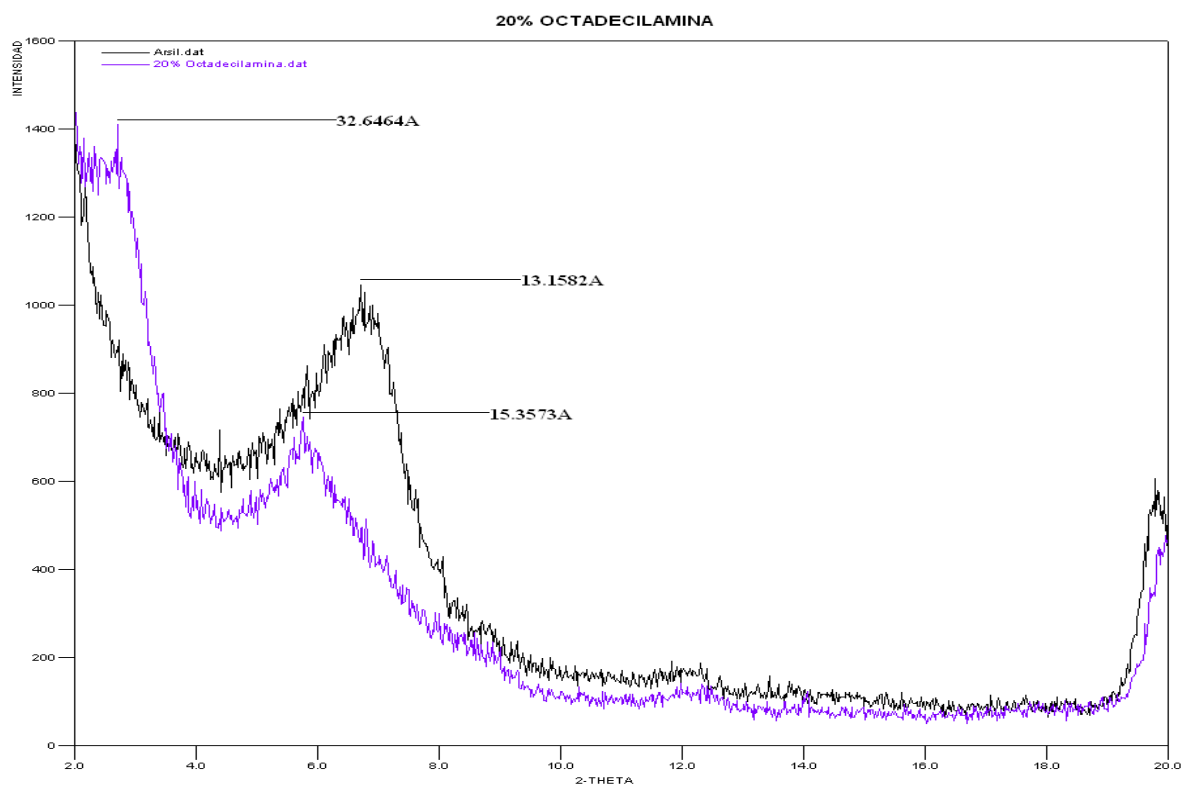


Figura 3. Arcilla Modificada al 25%

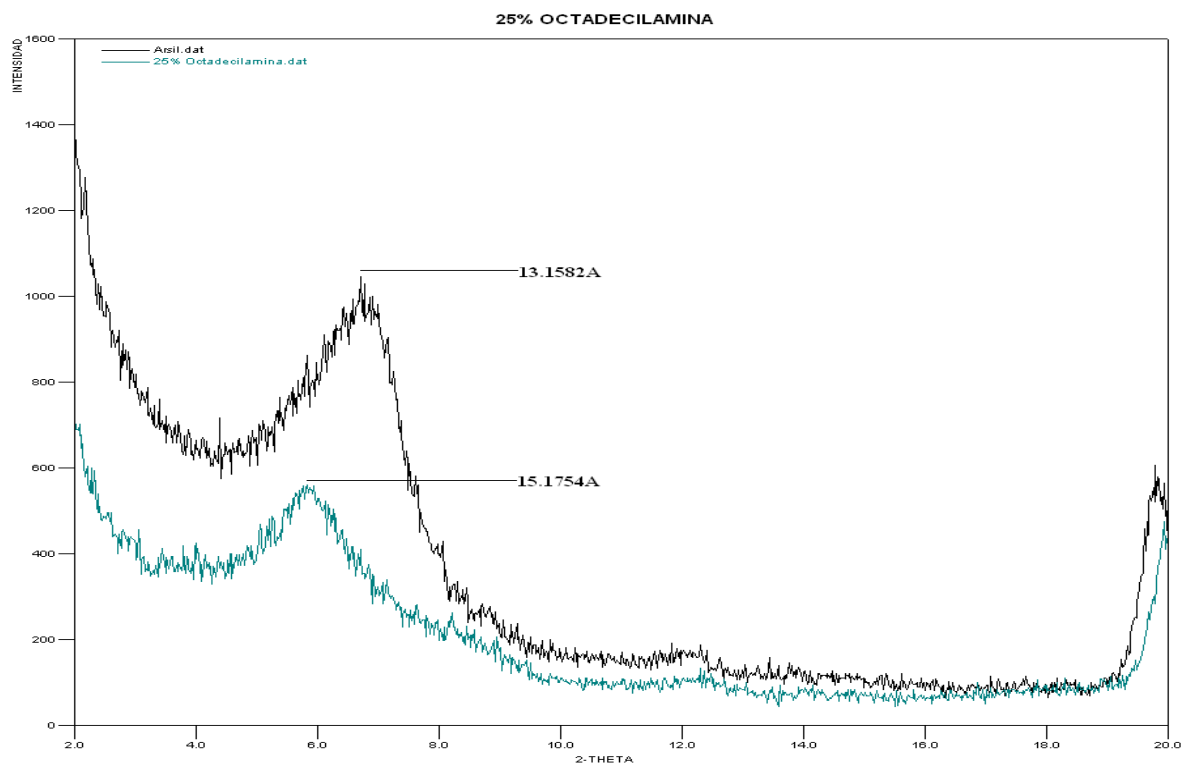
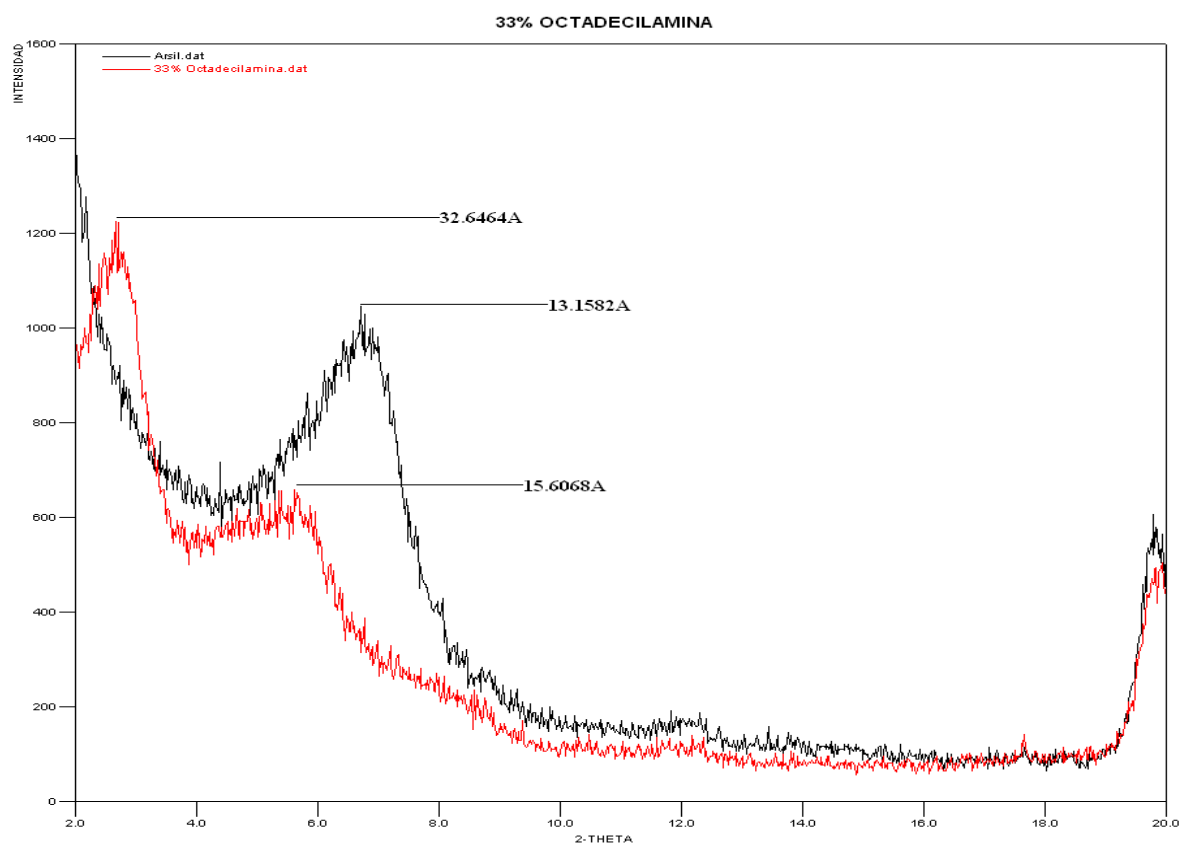


Figura 4. Arcilla Modificada al 33%



ANEXO B

Espectros de IR

Se realizaron tomas del espectro IR tanto para al arcilla natural como para las cuatro arcillas modificadas para apreciar los grupos funcionales presentes en esta, antes y después de la modificación.

Figura 1. Arcilla natural

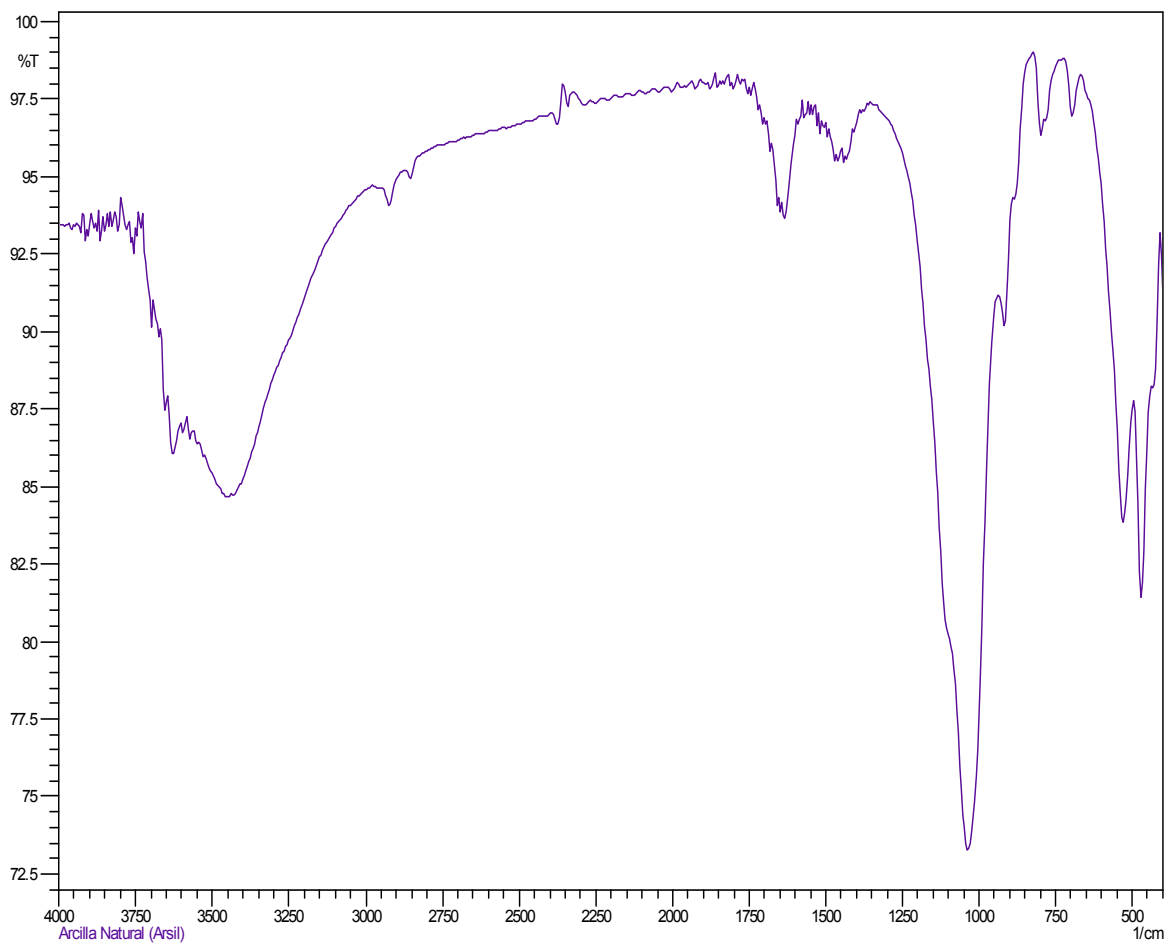


Figura 2. Arcilla modificada al 15%

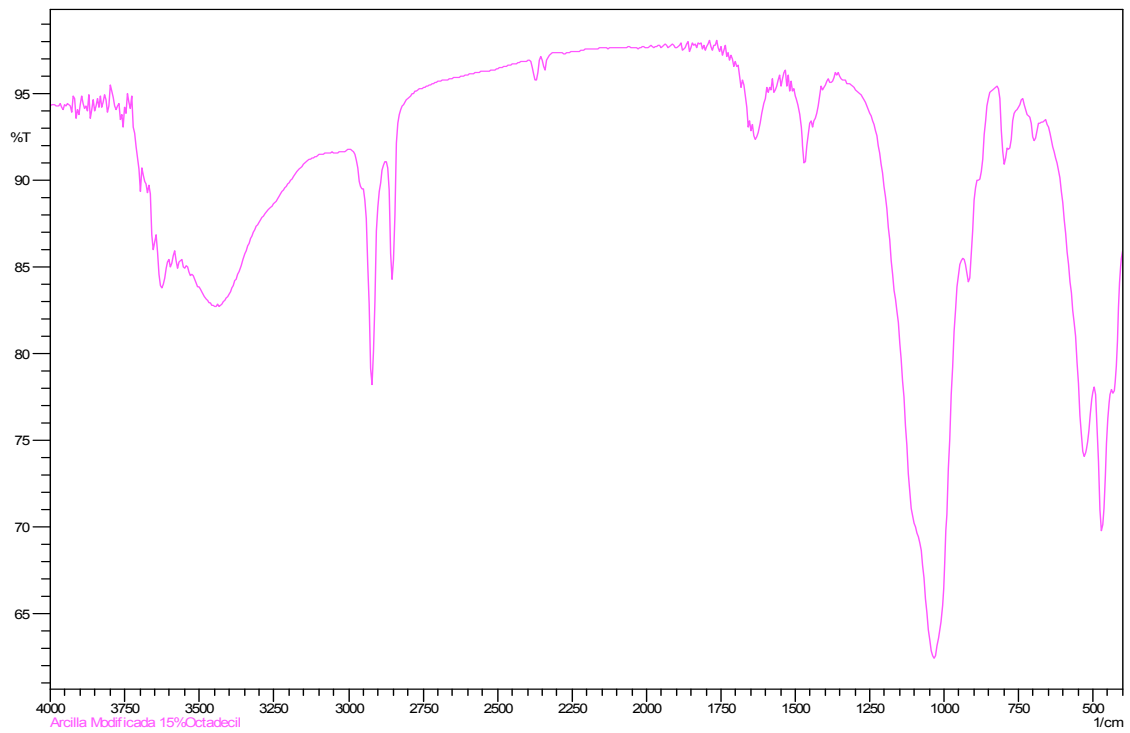


Figura 3. Arcilla modificada al 20%

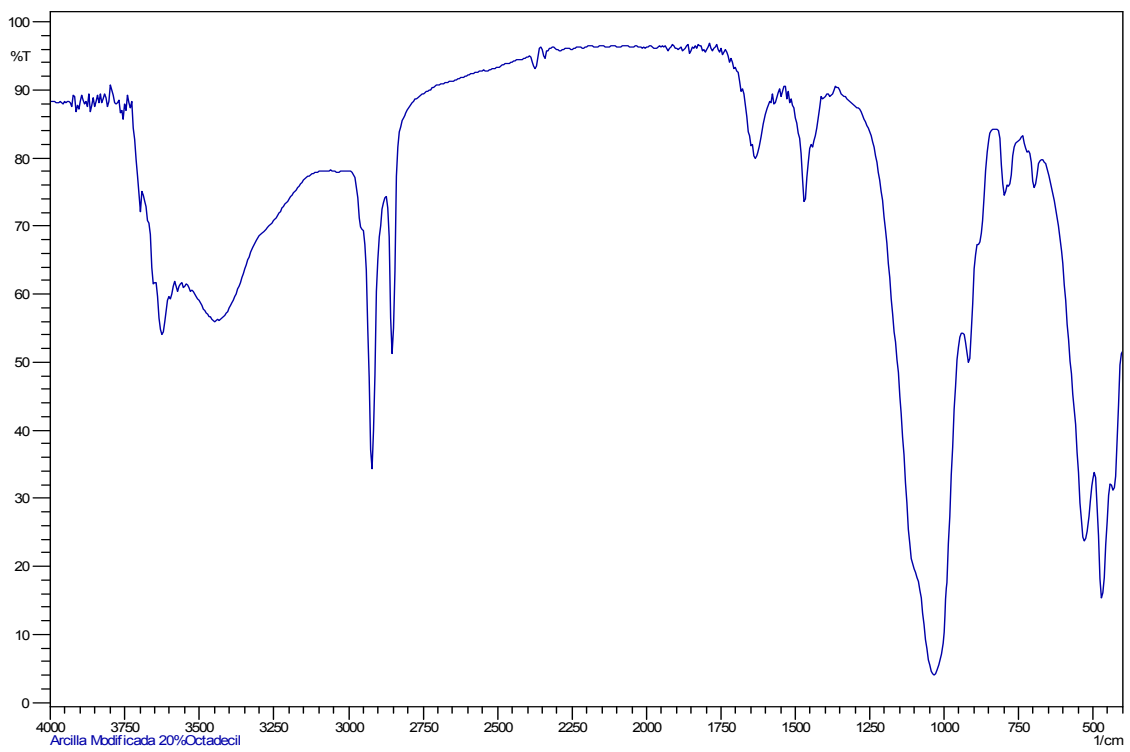


Figura 4. Arcilla modificada al 25%

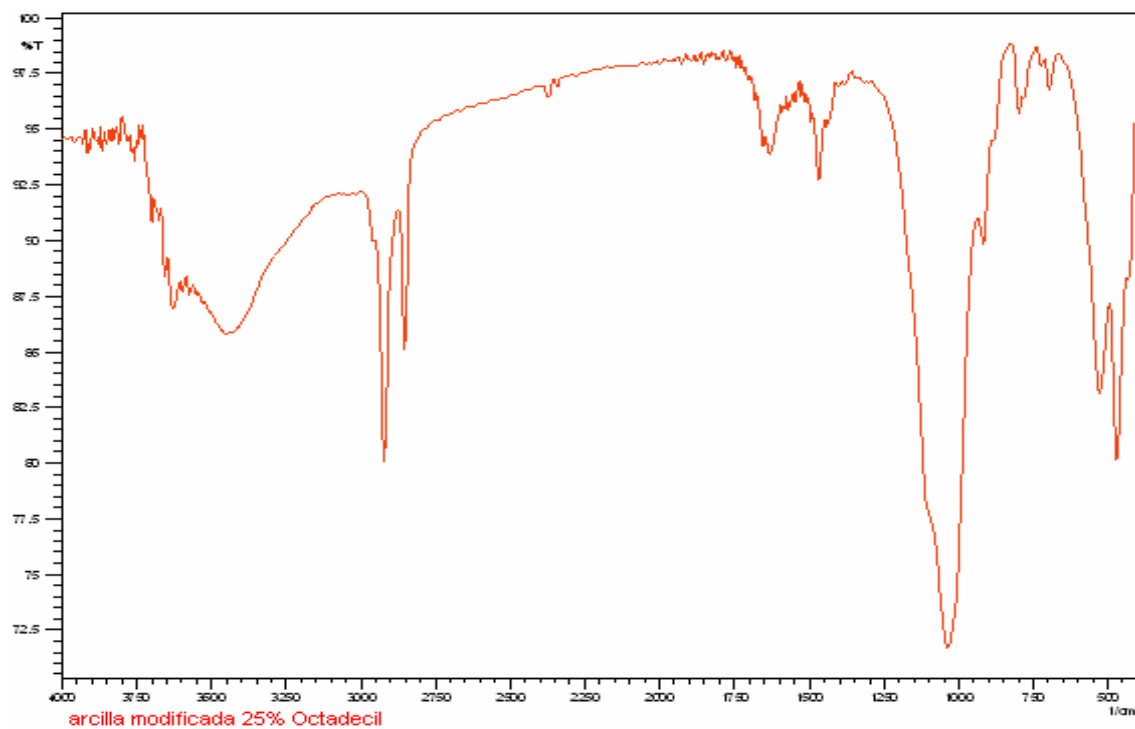
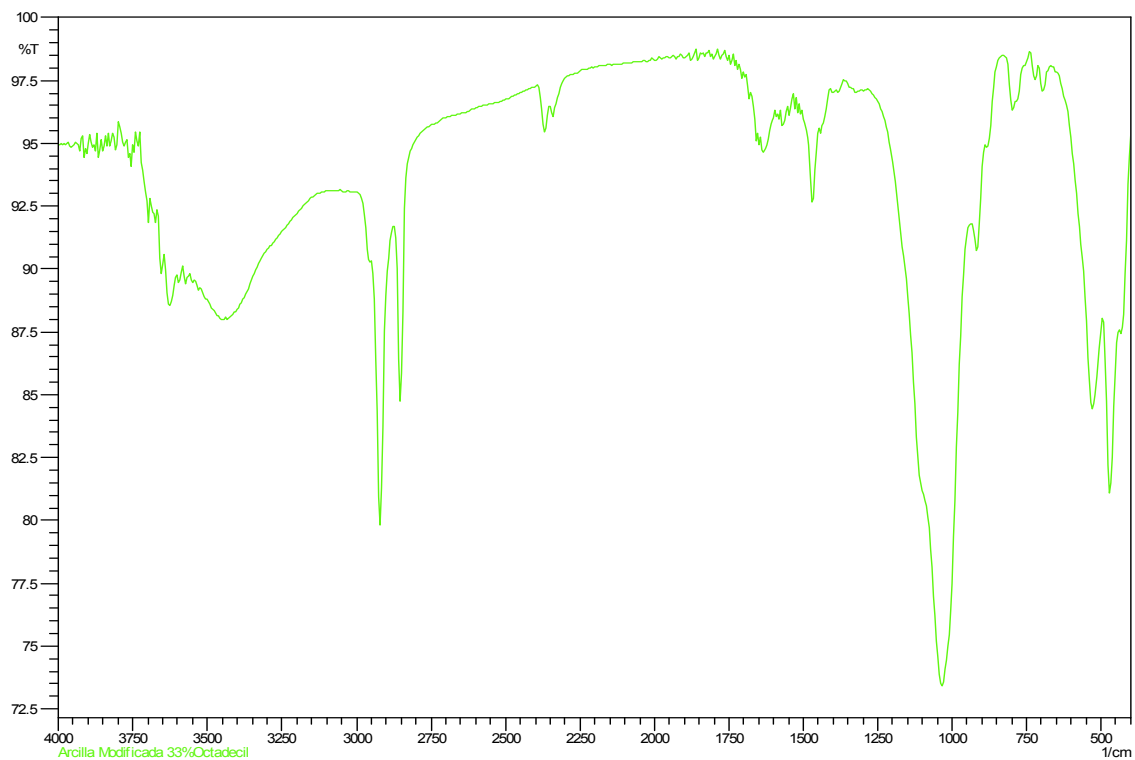


Figura 5. Arcilla modificada al 33%



ANEXO C

Prueba gravimétrica de determinación de grasas y aceites standard Methods.

Norma ASTM PS74-98

Equipos y Materiales:

- Embudo de decantación de 500ml
- Vaso de precipitado de 250ml
- Embudo de filtración de vidrio
- Plancha de calentamiento
- Desecador
- Balanza Analítica
- Papel de filtro franja azul

Reactivos:

- Sulfato de sodio anhidro, en cristales

Solventes:

- Hexano
- Mezcla hexano/éter metil-terbutil(80%y20%)

Procedimiento:

- Tomar volumen de muestra requerido 200ml – 500ml
- Preservar con ácido clorhídrico (1:1) hasta pH menor de 2
- Transferirla a un embudo de separación
- Lavar el recipiente de la muestra con 30ml de solvente y pasarlo al embudo
- Agitar por dos minutos liberando los gases producidos esporádicamente
- Deje separar las capas, y drene la capa de solvente a través del embudo de filtración que contenga 10g de sulfato⁹ de sodio y un papel de filtro previamente lavado con solvente.
- Recoger el filtrado en el vaso de precipitados
- La capa que no es filtrada se trata dos veces mas, empleando 30ml de solvente

- Lave el papel de filtro con 10 a 20ml de solvente
- Evapore el solvente y seque el vaso sin pasar de 70°C
- Dejar enfriar el vaso en el desecador y pesarlo

Cálculos:

$$G = (P_2 - P_1) * 1000 / V_m$$

G = Grasas y Aceites (mg/L)

P₁ = Peso inicial del vaso (mg)

P₂ = peso final del vaso (mg)

V_m = Volumen de muestra (ml)

ANEXO D

Norma ambiental para el vertimiento de efluentes en fuentes hídricas

Parámetro	Expresada como	Norma
Cianuro	CN (mg/L)	1
Zinc	Zn (mg/L)	5
Cobre	Cu (mg/L)	3
Grasas y aceites	G.A. (mg/L)	20
Níquel	Ni (mg/L)	2
pH	pH (Unidades de pH)	6 – 9
Sólidos Totales	ST (mg/L)	1000
Temperatura	T (°C)	< 30
Turbidez	TB (NTU)	5
Conductividad	CD (mS/cm)	12

- Características que debe poseer el efluente oleoso al momento de su vertimiento

REFERENCIA	USUARIO EXISTENTE	USUARIO NUEVO
pH	5 a 9 unidades	5 a 9 unidades
Temperatura	< 40° C.	<40° C.
Material flotante	Ausente	Ausente
Grasas y aceites	Remoción >80% en carga	Remoción >80% en carga

Normas para vertimiento según decreto N° 1594 del 26 de junio de 1984

ANEXO E

Pruebas de floculación con arcillas en efluentes reales

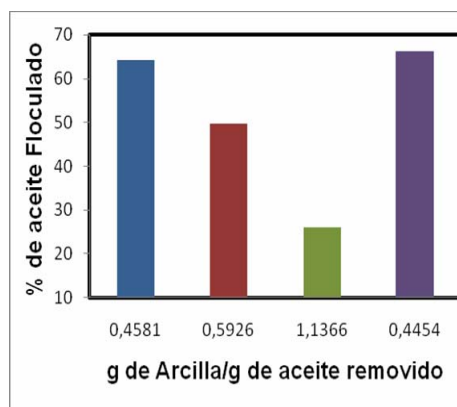
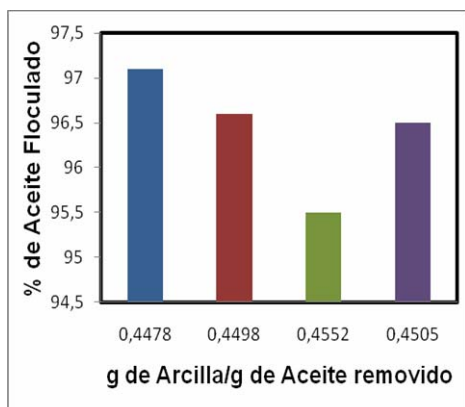
La siguiente tabla muestra las relaciones elaboradas para establecer la posible saturación de la arcilla modificada.

Mezclas Aceite/Agua			Efluente Real de Aceite de Palma		
Arcilla Modificada	g arcilla /g Aceite removido	% Aceite Floculado	Arcilla Modificada	g arcilla /g Aceite removido	% Aceite Floculado
15%ODA	0,4478	97,1	15%ODA	0,4581	64,31
20%ODA	0,4498	96,6	20%ODA	0,5926	49,72
25%ODA	0,4552	95,5	25%ODA	1,1366	25,92
33%ODA	0,4505	96,5	33%ODA	0,4454	66,15

Relaciones g de arcilla/g de aceite para las mezclas aceite/agua y el efluente real

En la tabla anterior se observa que posiblemente la presencia de pequeñas partículas de materia vegetal en la muestra de efluente real, tiende a disminuir el porcentaje de aceite floculado debido a una posible atracción entre las partículas de arcilla (organofílicas) y esta materia orgánica. Es posible pensar que esta materia vegetal al ser orgánica, disminuya su poder floculante y/o contribuya a una posible saturación de la arcilla.

A continuación se muestran las graficas que representan las diferentes relaciones g de arcilla/g de aceite floculado consignadas en la tabla anterior.



■ Arcilla al 15% ■ Arcilla al 20% ■ Arcilla al 25% ■ Arcilla al 33%

(a) Mezcla aceite/agua

(b) Efluente Real

Las gráficas anteriores permiten confirmar que al emplear alrededor de 0.45g de arcilla modificada al 15% se logra remover aproximadamente un gramo de aceite, lo cual corresponde a un porcentaje de remoción de 97.1%. Así se logra uno de los mayores porcentajes de remoción junto con la arcilla modificada al 33%. En efluentes reales las arcillas modificadas al 15% y 33% presentaron los mejores comportamientos tanto en porcentaje de remoción como en cantidad de arcilla empleada. Se puede decir entonces que se obtienen porcentajes de remoción similares, recomendándose la arcilla modificada al 15% ya que se lograría una disminución en la cantidad de reactivo modificador.

ANEXO F.

Registro fotográfico de las pruebas de floculación



a) Muestra inicial, mezcla Aceite/Agua (2ml de aceite/200ml de agua)



b) vista superior de la mezcla en contacto con la arcilla (0.8g)



c) Vista lateral de la mezcla en contacto con la arcilla



d) Agua después de retirarse los flóculos

Estas imágenes pertenecen a las pruebas de la relación 0.8g de arcilla modificada al 33% y 2ml de aceite en solución. En la imagen c) se ve el atrapamiento del aceite por parte de la arcilla en forma de algunos flóculos que se precipitaron.