

**EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE UN
FILTRO DE ARCILLA BENTONÍTICA MODIFICADA EN LA REMOCIÓN DE
IONES Cu^{++} Y Zn^{++} DE EFLUENTES INDUSTRIALES**

**SAÚL FERNANDO CAMPOS PALOMINO
JOSE ALDEMAR CUADROS GOMEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES.
BUCARAMANGA.**

2008

**EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE UN
FILTRO DE ARCILLA BENTONÍTICA MODIFICADA EN LA REMOCIÓN DE
IONES Cu^{++} Y Zn^{++} DE EFLUENTES INDUSTRIALES**

**SAÚL FERNANDO CAMPOS PALOMINO
JOSE ALDEMAR CUADROS GOMEZ**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de:
Ingeniero Metalúrgico.**

**Director:
GUSTAVO NEIRA ARENAS.
Ph.D. Ingeniero Metalúrgico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2008**

DEDICATORIA

A DIOS POR SER LA LUZ EN MI CAMINO, POR DARMER TODO LO QUE TENGO.

A MI MADRE ALCIRA, QUIEN CON SU INMENSO AMOR Y CONFIANZA ME AYUDA

A SER MEJOR CADA DIA,

A MI PADRE SAUL, POR SU EJEMPLO DE RESPONSABILIDAD Y APOYO

A MI HERMANA JUVITSA POR SU EJEMPLO Y AYUDA,

A KELLY POR SU CARIÑO, COMPRENSIÓN Y APOYO

Y A TODOS LOS QUE CREYERON EN MI.

SAÚL FERNANDO

*A mí PADRE CELESTIAL quien me ha escuchado, hablado,
enseñado y respaldado en el transcurso de mis estudios.*

*A mí mamá TERESA y a mí papito JOSÉ, que con su orientación y
apoyo me ayudaron en el cumplimiento de esta meta.*

A mis hermanos STELLA, NANCY, MARIBELL.

A toda mi familia.

A mis amigos

JOSE ALDEMAR CUADROS GÓMEZ

Nuestros sinceros Agradecimientos:

Al Doctor Gustavo Neira Arenas, director del proyecto por su colaboración y apoyo para la realización del presente proyecto.

A los técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica Ambrosio Carrillo, Mario Navarrete, Javier Gaitan, Daniel por su colaboración desinteresada.

A todos los miembros del grupo de Investigación en Minerales Biohidrometalúrgia y ambiente de la universidad Industrial de Santander.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
2. MARCO TEORICO	4
2.1 Estructura y composición de las arcillas	4
2.2 Propiedades físico-químicas de las arcillas	6
2.2.1 Superficie específica	6
2.2.2 Capacidad de intercambio catiónico	6
2.2.3 Capacidad de adsorción	7
2.2.4 Hidratación e hinchamiento	8
2.2.5 Plasticidad	8
2.2.6 Tixotropía	9
2.3 Arcillas industriales	9
2.3.1 Caolines y arcillas caoliníferas	9
2.3.2 Bentonitas	10
2.3.3 Paligorskita-sepiolita	11
2.4 Aplicaciones industriales de las bentonitas	11
2.5 Producción de materiales arcillosos en Colombia	14
2.6 Producción de arcillas modificadas con surfactantes iónicos	15
2.6.1 Surfactantes	15
2.6.2 Características del SDS	16
2.7 Procesos de adsorción / desorción	17
2.7.1 Isotermas de adsorción	17

2.7.1.1 Isotherma de adsorción de Langmuir	20
2.7.1.2 Isotherma de adsorción de Freundlich	21
2.7.2 Isothermas de desorción	22
2.8 Filtros o lechos filtrantes a base de arcilla	23
2.8.1 Características que definen el silicato de sodio	23
2.8.2 Mecanismos de endurecimiento	23
2.9 Estabilidad química acuosa del cobre y el cinc	25
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
3.1 Fabricación de los filtros de prueba	29
3.1.1 Pruebas en blanco	32
3.2 Ensayos de adsorción con filtros de arcilla	32
3.2.1 Montaje Experimental	32
3.2.2 Determinación del tiempo de adsorción	34
3.2.3 Procedimiento de adsorción	36
3.3 Ensayos de desorción	37
3.4 Ensayos de adsorción-desorción simultáneamente de Cu y Zn	39
3.5 Ensayos con efluentes reales	39
4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	42
4.1 Tiempo límite de adsorción (curvas de ruptura)	42
4.2 Efectos del pH sobre la remoción de metales	46
4.3 Adsorción de cobre y cinc con filtros de arcilla natural	51
4.3.1 Resultados de adsorción con soluciones sintéticas de cobre	52
4.3.3 Capacidad de adsorción de cobre y cinc con filtros de arcilla bentonítica natural	65
4.4 Adsorción de cobre y cinc con filtros de arcilla modificada	68
4.4.1 Adsorción con soluciones sintéticas de cobre con arcilla modificada	68
4.4.2 Adsorción con soluciones sintéticas de cinc con arcilla modificada	75
4.4.3 Capacidad de adsorción de Cu y Zn con filtros de arcilla modificada	80
4.5 Comparación de la capacidad de adsorción con filtros de arcilla natural y modificada	82
4.6 Desorción de cobre y cinc de filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada	85

4.7 Ensayos de adsorción de cobre y cinc simultáneamente	93
4.7.1 Adsorción de cobre y cinc simultáneamente en filtros de arcilla natural	93
4.7.2 Adsorción de cobre y cinc simultáneamente en filtros de arcilla modificada	94
4.8 Ensayos con efluentes reales	95
5. CONCLUSIONES	97
6. RECOMENDACIONES	99
7. BIBLIOGRAFÍA	100
ANEXO 1. Concentraciones máximas permisibles para verter a un cuerpo de agua y/o red de alcantarillado público	104
ANEXO 2. Diagrama de Operación actualizado de la sección Galvanica de la empresa FANTAXIAS LTDA	110

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Estructura de las arcillas ^[1]	5
Figura 2. Posibles formas de adsorción de un surfactante en una interfase sólido-líquido ^[19]	16
Figura 3. Representación de una molécula de surfactante aniónico, dodecilsulfato de sodio (SDS) ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$) ^[17]	16
Figura 4. Tipos de isothermas de adsorción. Variación de la adsorción en función de la concentración de adsorbato ^[2]	18
Figura 5. Clasificaciones isothermas de adsorción según Giles ^[16]	19
Figura 6. Diagrama de Pourbaix sistema Cu-H ₂ O	26
Figura 7. Diagrama de Pourbaix sistema Zn-H ₂ O	26
Figura 8. Esquema del planteamiento metodológico	28
Figura 9. Cilindro de Filtro de arcilla	31
Figura 10. Compactador AFS	31
Figura 11. Filtro de arcilla	31
Figura 12. Montaje realizado para los ensayos de adsorción y desorción	33
Figura 13. Estuche de acrílico diseñado para empacar el filtro	33
Figura 14. Bomba peristáltica	34
Figura 15. Curva de ruptura para la remoción de cobre. Concentración inicial 100ppm; pH 6	44
Figura 16. Curva de ruptura para la remoción de cinc. Concentración inicial de Zn de 100ppm; pH 6	46
Figura 17. Solubilidad del Cu(OH) ₂ en función del pH	47
Figura 18. Solubilidad del Zn(OH) ₂ en función del pH	48
Figura 19. Curvas de evolución del pH con el tiempo de filtración	50

Figura 20. Isotermas de adsorción de Cu con filtros fabricados con arcilla bentonítica natural. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial 6, 4 y 2, concentración inicial (0 a 230 ppm)	56
Figura 21. Ajuste al modelo de Langmuir para las isotermas de adsorción de Cu con filtros fabricados con arcilla bentonítica	57
Figura 22. Ajuste al modelo de Freundlich para las isotermas de adsorción de Cu con filtros fabricados con arcilla bentonítica	58
Figura 23. Isotermas de adsorción de Zn con filtros fabricados con arcilla bentonítica natural. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial 6, 4 y 2, concentración inicial (0 a 230 ppm)	62
Figura 24. Ajuste al modelo de Langmuir de las isotermas de adsorción de Zn con filtros fabricados con arcilla bentonítica	63
Figura 25. Ajuste al modelo de Freundlich de las isotermas de adsorción de Zn con filtros fabricados con arcilla bentonítica	64
Figura 26. Capacidad de adsorción de Cu de los filtros fabricados con arcilla bentonítica natural, para diferentes valores de pH inicial de la solución. Tiempo de contacto 30 minutos.	66
Figura 27. Capacidad de adsorción de Zn de los filtros fabricados con arcilla bentonítica natural, para diferentes valores de pH inicial de la solución. Tiempo de contacto 30 minutos	67
Figura 28. Isotermas de adsorción de Cu con filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada por 1h con SDS 80mM. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial 6, 4 y 2	72
Figura 29. Ajuste al modelo de Langmuir para las isotermas de adsorción de Cu con filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada con SDS 80mM	73
Figura 30. Ajuste al modelo de Freundlich de las isotermas de adsorción de Cu con filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada con SDS 80mM	74
Figura 31. Isotermas de adsorción de Zn con filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada por 1h con SDS 80mM. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial 6, 4 y 2	77
Figura 32. Ajuste al modelo de Langmuir de las isotermas de adsorción de Zn con filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada	78
Figura 33. Ajuste al modelo de Freundlich de las isotermas de adsorción de Zn con filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada	79
Figura 34. Capacidad de adsorción de Cu para filtro fabricado con arcilla bentonítica modificada con SDS 80mM	80
Figura 35. Capacidad de adsorción de Zn para filtro fabricado con arcilla bentonítica modificada con SDS 80mM	81

Figura 36. Comparación de la capacidad de adsorción de cobre y cinc para filtros fabricados con arcilla bentonitica natural	83
Figura 37. Comparación de la capacidad de adsorción de cobre y cinc para filtros fabricados con arcilla bentonitica modificada	83
Figura 38. Comparación de la capacidad de adsorción de cinc para filtros fabricados con arcilla bentonitica modificada y sin modificar	84
Figura 39. Comparación de la capacidad de adsorción de cobre para filtros fabricados con arcilla bentonitica modificada y sin modificar	85
Figura 40. Isotermas de desorción de Cu	89
Figura 41. Isotermas de desorción de Zn	92

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Producción de materiales arcillosos en Colombia ^[27]	15
Tabla 2. Composición química de la arcilla bentonítica, empleada para la fabricación de los filtros (sobre muestra seca, % en peso) ^[13]	29
Tabla 3. Composición, resistencia y permeabilidad de los filtros	31
Tabla 4. Resultados de la medición de variables químicas con su respectivo punto de vertimiento- empresa Fantaxias Ltda ^[22]	40
Tabla 5. Porcentaje de remoción de cobre a diferentes tiempos de adsorción (0 – 120 minutos) en filtros fabricados con arcilla bentonítica. Concentración inicial de 100 ppm de Cu; pH inicial 6	43
Tabla 6. Porcentaje de remoción de cinc a diferentes tiempos de adsorción (0 – 120 minutos) en filtros fabricados con arcilla bentonítica. Concentración inicial de 100 ppm de Zn; pH inicial 6	45
Tabla 7. Evolución del pH inicial con el tiempo	50
Tabla 8. Porcentaje de metal precipitado en filtros sin arcilla para diferentes concentraciones iniciales de solución de cobre y cinc	51
Tabla 9. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Cu. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial 6, concentración inicial (0 a 230ppm), filtros fabricados con arcilla bentonítica natural	53
Tabla 10. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Cu. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial 4, concentración inicial (0 a 214 ppm), filtros fabricados con arcilla bentonítica natural	54
Tabla 11. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Cu. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial 2, concentración inicial (0 a 172 ppm), filtros fabricados con arcilla bentonítica natural	55
Tabla 12. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Zn. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial de la solución 6, concentración inicial (0 a 230ppm), filtros fabricados con arcilla bentonítica natural	59

Tabla 13. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Zn. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial de la solución 4, concentración inicial 0 a 230ppm, filtros fabricados con arcilla bentonitica natural	60
Tabla 14. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Zn. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial de la solución 2, concentración inicial 0 a 230ppm, filtros fabricados con arcilla bentonitica natural	61
Tabla 15. Ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir para las isotermas de adsorción de Cu y Zn con flitros fabricados con arcilla natural	65
Tabla 16. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Cu con arcilla bentonitica modificada durante una hora con dodecilsulfato de sodio 80mM y 30 minutos de contacto solución/arcilla. pH inicial 6	69
Tabla 17. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Cu con arcilla bentonitica modificada durante una hora con dodecilsulfato de sodio 80mM y 30 minutos de contacto solución/arcilla. pH inicial 4	70
Tabla 18. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Cu con arcilla bentonitica modificada durante 1hora con dodecilsulfato de sodio 80mM y 30 minutos de contacto solución/arcilla. pH inicial 2	71
Tabla 19. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Zn con arcilla bentonítica modificada durante 1hora con dodecilsulfato de sodio 80mM y 30 minutos de contacto solución/arcilla. pH inicial 6	75
Tabla 20. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Zn con arcilla bentonítica modificada durante 1hora con dodecilsulfato de sodio 80mM y 30 minutos de contacto solución/arcilla. pH inicial 4	76
Tabla 21. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Zn con arcilla bentonítica modificada durante 1hora con dodecilsulfato de sodio 80mM y 30 minutos de contacto solución/arcilla. pH inicial 2	76
Tabla 22. Ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir para las isotermas de adsorción de Cu y Zn con flitros fabricados con arcilla modificada	79
Tabla 23. Resultados de desorción de Cu para filtros de arcilla bentonitica modificada. pH inicial de adsorción 6	86
Tabla 24. Resultados de desorción de Cu para filtros de arcilla bentonitica modificada. pH inicial de adsorción 4	87
Tabla 25. Resultados de desorción de Cu para filtros de arcilla bentonitica modificada. pH inicial de adsorción 2	88
Tabla 26. Resultados de desorción de Zn para filtros de arcilla bentonitica modificada. pH inicial de adsorción 6	90
Tabla 27. Resultados de desorción de Zn para filtros de arcilla bentonítica modificada. pH inicial de adsorción 4	91

Tabla 28. Resultados de desorción de Zn para filtros de arcilla bentonítica modificada. pH inicial de adsorción 2	91
Tabla 29. Resultados de adsorción y desorción de Cu y Zn para filtros de arcilla natural; concentración inicial 104 y 111 ppm respectivamente; pH inicial de adsorción 6.	93
Tabla 30. Resultados de adsorción y desorción de Cu y Zn para filtros de arcilla modificada; concentración inicial 104 y 111 ppm respectivamente; pH inicial de adsorción 6.	94
Tabla 31. Datos de adsorción y desorción para efluentes reales	96

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE UN FILTRO DE ARCILLA BENTONITICA MODIFICADA EN LA REMOCIÓN DE IONES Cu^{++} Y Zn^{++} DE EFLUENTES INDUSTRIALES*

AUTORES: Saúl Fernando Campos Palomino
Jose Aldemar Cuadros Gómez**

PALABRAS CLAVE: adsorción, desorción, cobre, cinc, metales pesados, arcilla modificada, filtración, isothermas.

RESUMEN: En este trabajo se estudiaron los procesos de adsorción y desorción de iones cobre y cinc disueltos en soluciones sintéticas de estos metales, y en algunos efluentes de la empresa de electrorecubrimientos Fantaxías Ltda., empleando un filtro de arcilla montmorillonítica proveniente del Valle del Cauca (Colombia). Con el fin de aumentar su capacidad de adsorción, la arcilla fue modificada utilizando un surfactante aniónico en solución, el dodecil-sulfato de sodio (SDS). La efectividad del filtro se estudió mediante ensayos con flujo continuo, midiendo el porcentaje máximo adsorbido de cada uno de los dos metales, y mezclas de ellos. También se evaluó el ajuste de los datos a isothermas de adsorción según los modelos de Langmuir y Freundlich, tanto en filtros fabricados con arcilla natural como con arcilla modificada.

Los porcentajes de remoción máxima alcanzados para el cobre y el cinc fueron de 58% y 40.6%, respectivamente, empleando arcilla modificada en el filtro. Se encontró que el proceso de adsorción podrían posiblemente ajustarse al modelo de Freundlich, especialmente en el caso de la adsorción de cobre disuelto en soluciones con pH 4. La desorción se llevó a cabo empleando soluciones acuosas de H_2SO_4 , lográndose porcentajes máximos de desorción de 80.7% de cobre y de 78% de cinc.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica.
Director: P.h .D Gustavo Neira Arenas. Universidad Industrial de Santander.

TITLE: EVALUATION OF ADSORPTION AND DESORPTION CAPACITY OF A FILTER OF MODIFIED BENTONITE CLAY IN THE REMOVAL IONS Cu^{++} AND Zn^{++} FROM INDUSTRIAL EFFLUENTS*

AUTHORS: Saúl Fernando Campos Palomino
Jose Aldemar Cuadros Gómez **

KEYWORDS: Adsorption, desorption, copper, zinc, heavy metals, modified clay, filtration, isotherms.

ABSTRACT: In this work, the processes of adsorption and desorption of copper and zinc ions dissolved in synthetic solutions and some effluents from the electroplating company Fantaxías Ltda., were studied, using a filter of montmorillonite clay from Valle del Cauca region (Colombia). In order to increase its sorption capacity, the clay was modified by a solution of anionic surfactant, sodium dodecil-sulfate (SDS). The effectiveness of the filter was studied through constant flow tests, measuring the maximum adsorption percentage for each metal, and mixtures of the two. The adjustment of the data to adsorption isotherms according to Langmuir and Freundlich models, in filters made with both natural and modified clay, was also evaluated.

The maximum removal percentages achieved for copper and zinc were 58% and 40.6%, respectively, using modified clay in the filter. It was found that the adsorption process would possibly be adjusted to a Freundlich model, especially in the case of copper adsorption from solutions of pH 4. Desorption was carried out using H_2SO_4 aqueous solutions, achieving maximum desorption percentages of 80.7% for copper and 78% for zinc.

* Grade work

** Physical-Chemical Engineering Faculty. . Metallurgical Engineering school Managing: Ph.D. Gustavo Neira Arenas. Universidad Industrial de Santander.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de suelos y aguas por metales es uno de los principales problemas medioambientales en los países industrializados y en vías de desarrollo.

Los efluentes industriales cargados con metales pesados provienen de industrias como la minera, metalúrgica, electrónica y pintura. Los iones de metales pesados como el cadmio, níquel, plomo, cobre y zinc son muy tóxicos y contaminantes si presentan una alta concentración en el efluente. Para el caso de las industrias de electro-recubrimientos los efluentes presentan altas concentraciones de iones como cobre, zinc y níquel que no permiten cumplir con la normatividad ambiental.

Existen numerosos procesos para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, como el intercambio iónico, extracción por solventes, osmosis inversa, precipitación y adsorción; sin embargo, algunos de estos procesos presentan inconvenientes por su alto costo o complejidad. La adsorción en la interfase mineral-ión metálico es frecuentemente utilizada como una muy efectiva forma de eliminar iones metálicos de una fase acuosa. Las interacciones en estos casos son de tipo intercambio iónico y la capacidad de intercambio catiónico del material adsorbente juega un papel muy importante.

Las arcillas presentan una buena opción para la remoción de contaminantes de aguas por mecanismos de intercambio iónico y adsorción, dentro de sus ventajas se encuentra la simplicidad del proceso, el poco mantenimiento y el relativo bajo costo.

El presente trabajo se realizó con el fin de estudiar la adsorción y desorción de iones cobre y cinc presentes en efluentes de la industria de electro-rrecubrimientos utilizando filtros fabricados con arcilla bentonítica natural y modificada con un surfactante aniónico (SDS).

La adsorción y desorción fue analizada teniendo en cuenta variables como el pH inicial de la solución y la concentración inicial de cobre y cinc en la solución. Con los resultados obtenidos se graficaron las correspondientes isothermas de adsorción y desorción y se analizó su ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir.

El trabajo aquí presentado fue posible gracias al auspicio de Colciencias, la Universidad Industrial de Santander y la empresa de electrorrecubrimientos Fantaxías Ltda. de la ciudad de Bucaramanga, a través del proyecto de investigación titulado “*Desarrollo y aplicación de organoarcillas bentoníticas colombianas para la obtención de nuevos materiales poliméricos y filtros cerámicos*” (Código Colciencias No. 1102-332-18536), y también con el apoyo de la Dirección de Investigación y Extensión (DIEF) de la Facultad de Ingenierías Físicoquímicas de la UIS, con el proyecto titulado “*Producción de arcillas modificadas (Tipo montmorillonita) a partir de bentonitas colombianas*” (Código 5422).

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la capacidad de adsorción y desorción de iones Cu^{++} y Zn^{++} de un filtro de arcilla bentonítica modificada orgánicamente, aplicado a los efluentes de una industria de electrorrecubrimientos.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Elaborar un filtro apropiado para la captación de iones metálicos Cu^{++} y Zn^{++} disueltos en los efluentes industriales de electrorrecubrimientos a partir de una arcilla bentonítica sometida a modificación orgánica mediante un surfactante aniónico (Dodecil sulfato de sodio).
- Construir las isotermas de adsorción de iones Cu^{++} y Zn^{++} sobre el filtro de arcilla modificada.
- Determinar la capacidad de adsorción-desorción de iones Cu^{++} y Zn^{++} en el filtro de arcilla modificada y establecer la viabilidad técnica de su empleo industrial.

2. MARCO TEORICO

Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos. Estos minerales formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan y dan lugar a la formación de lo que se conoce como arcilla ^[1].

El término arcilla no solo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula. En este sentido, se consideran arcillas todas aquellas fracciones del mineral con un tamaño de partícula en la mayoría de los casos inferior a 2µm. Según esto todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños; incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.)^[1].

2.1 Estructura y composición de las arcillas

Las arcillas al igual que el resto de los filosilicatos presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO}_4)^{-4}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{+3} o Fe^{+3} ^[1].

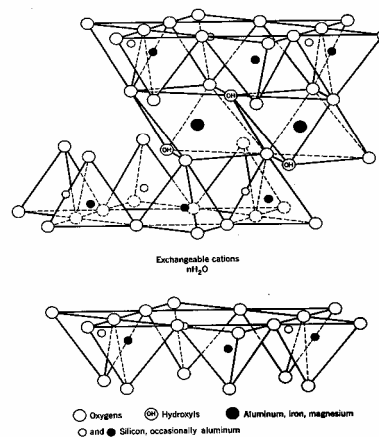
Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita. En ellas, los iones Al^{+3} o Mg^{+2} pueden estar sustituidos por Fe^{+2} o Fe^{+3} y mas raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas esta formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con

otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos $(OH)^-$ de la capa brucita o gibbsita, de forma que en este plano, quede un $(OH)^-$ en el centro de cada hexágono formado por seis oxígenos apicales. El resto de los $(OH)^-$ son remplazados por los oxígenos de los tetraedros (ver figura 1) ^[1].

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica, denominadas bilaminares, 1:1, o T: O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominadas trilaminares, 2:1, o T: O: T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se le denomina lámina.

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina y por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas ^[1]. Esta característica también está relacionada con el comportamiento plástico y tixotrópico de la arcilla en condición húmeda.

Figura 1. Estructura de las arcillas ^[1]



2.2 Propiedades físico-químicas de las arcillas

Las propiedades físico-químicas de estos materiales son las que les dan importancia en las aplicaciones industriales. Las más importantes son:

- Tamaño de partícula (en la mayoría de los casos inferior a 2 μm)
- Morfología laminar
- Posibles sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar ^[1].

Como consecuencia de estas características, presentan por una parte un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados ^[1].

2.2.1 Superficie específica

Se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en caso de que exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g ^[1].

Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para los usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad ^[1].

2.2.2 Capacidad de intercambio catiónico

Las arcillas tienen la capacidad de intercambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. Esta propiedad se puede definir como la suma de todos los

cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH y es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Disociación de los grupos hidroxilo accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80% de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20% de la carga total de la lámina ^[1].

2.2.3 Capacidad de adsorción

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de adsorbentes ya que pueden adsorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar o en los canales estructurales.

Esta relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se pueden dar de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico o físico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato) ^[1].

La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate. La

adsorción de agua de arcillas adsorbentes es mayor del 100 % con respecto al peso ^[1].

2.2.4 Hidratación e hinchamiento

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmectitas, cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación si está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, dando como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si, por el contrario, tienen Ca o Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será más reducida ^[1].

2.2.5 Plasticidad

Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una capa sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, de su morfología laminar, su tamaño de partícula extremadamente pequeño y su alta capacidad de hinchamiento ^[1].

2.2.6 Tixotropía

Se define como el fenómeno consistente en la pérdida de resistencia de un coloide y su posterior recuperación con el tiempo.

2.3 Arcillas industriales

Hoy en día las arcillas que sirven como materia prima industrial, figuran entre los recursos minerales más importantes, tanto por el volumen explotado como por el valor de la producción. A nivel mundial, un 90% de la producción se dedica preferentemente a la fabricación de materiales de construcción y agregados. Solo un 10% se dedica a otras industrias (fabricación de papel, caucho, pinturas, adsorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, etc.).

Al primer tipo se les denomina arcillas cerámicas o arcillas comunes, compuestas por dos o más minerales de arcilla, generalmente illita y esmectita, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos (carbonatos, cuarzo.) y que se utilizan para la fabricación de materiales de construcción y agregados.

Al segundo tipo se les denomina arcillas especiales. Son arcillas constituidas fundamentalmente por un solo tipo de mineral de arcilla, y sus propiedades dependen esencialmente de las características de ese mineral. Las arcillas especiales se pueden dividir en caolines y arcillas caoliníferas, bentonitas, sepiolita y paligorskita ^[1].

2.3.1 Caolines y arcillas caoliníferas

Un caolín es una roca que contiene una cierta proporción de minerales del grupo de caolín, que puede ser económicamente extraída y concentrada. Se trata

generalmente de una arena caolinífera, granito o gneis caolinitizado, que es necesario procesar para enriquecer en minerales del grupo del caolín.

El caolín tal como se obtiene en una explotación mineral posee un contenido variable de caolinita y/o halloysita que, a veces, no llega al 20% y además suele tener cuarzo, feldespatos, micas, y, dependiendo de la roca madre otro tipo de minerales accesorios. Para concentrar el mineral es preciso someterlo a diferentes procesos que eleven el contenido de filosilicatos por encima del 80%. El producto final, generalmente, recibe el nombre de caolín lavado. Los principales usos del caolín son ^[1]:

- Fabricación de papel
- Cerámica y refractarios
- Pinturas
- Abonos, pesticidas y alimentos
- Cosméticos y absorbentes estomacales.

2.3.2 Bentonitas

Una bentonita es una roca compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas. Los criterios de clasificación utilizados por la industria se basan en su comportamiento y propiedades físico-químicas; así la clasificación industrial más aceptada establece tipos de bentonitas en función de su capacidad de hinchamiento en agua ^[1]:

- Bentonitas altamente hinchables o sódicas.
- Bentonitas poco hinchables o cálcicas
- Bentonitas moderadamente hinchables o intermedias.

En ocasiones es conveniente someter a las bentonitas a tratamientos físicos y químicos que tienen por objeto mejorar algunas de sus propiedades para determinadas aplicaciones industriales. Desde el punto de vista industrial tienen gran importancia los procesos destinados bien a modificar las propiedades de superficie del mineral mediante tratamientos de distinta naturaleza (tratamiento ácido, térmico, o de pilarización) o bien a modificar la química del espacio interlaminar. Generalmente, el tratamiento ácido produce la destrucción del mineral por disolución de la capa octaédrica, generando sílice amorfa procedente de la capa tetraédrica lo cual conlleva un considerable incremento de la superficie específica y un aumento de su capacidad de intercambio iónico y actividad catalítica ^[1].

2.3.3 Paligorskita-sepiolita

Las sepiolitas y paligorskitas son arcillas con un contenido en dichos minerales superior al 50%. Son minerales con hábito fibroso con una enorme área superficial debida tanto al pequeño tamaño de partícula como la porosidad estructural que presenta su estructura. La superficie específica teórica se calcula alrededor de los 900m²/g, aunque la superficie accesible es muy inferior ^[1].

2.4 Aplicaciones industriales de las bentonitas

Desde el punto de vista industrial, la mayor parte de las aplicaciones de las arcillas no requieren especificaciones estrictas en cuanto a composición química. Sin embargo en el caso de las bentonitas si tiene importancia la química del espacio interlaminar y su propiedades físico-químicas.

Los usos más importantes de las bentonitas son ^[1]:

- Arenas de moldeo: Las arenas de moldeo están compuestas por arena y arcilla, generalmente bentonita, que proporciona cohesión y plasticidad a la mezcla, facilitando su moldeo y dándole resistencia suficiente para mantener la

forma adquirida después de retirar el modelo y mientras se vierte el material fundido ^[1].

- Lodos de perforación: A pesar de los importantes cambios que van sufriendo con el tiempo las formulaciones de los lodos de perforación, (comenzó a utilizarse a principios del siglo XX) este sigue siendo uno de los mercados más importantes de las bentonitas.

Las funciones que debe cumplir el lodo son ^[1]:

- Extracción del ripio y limpieza del fondo del pozo
 - Enfriamiento de la herramienta de perforación
 - Control de presiones de formación y estabilización de las paredes
 - Mantenimiento en suspensión del ripio
 - Transmisión de potencia hidráulica al tricono
 - Soportar parte del peso de la sarta de perforación
 - Permitir la adición de agentes densificantes
-
- Peletización: La bentonita se ha venido usando desde los años 50 como agente aglutinante en la producción de pelets del material previamente pulverizado durante las tareas de separación y concentración. La proporción de bentonita añadida es del 0,5%, en la mayor parte de los casos. Aunque no existen especificaciones estandarizadas para este uso, se emplean bentonitas sódicas, naturales o activadas, puesto que son las únicas que forman buenos pelets con las resistencias en verde y en seco requeridas, así como una resistencia mecánica elevada tras la calcinación ^[1].
-
- Adsorbentes: tiene gran importancia en los procesos industriales de purificación de aguas que contengan diferentes tipos de aceites industriales y contaminantes orgánicos. También se ha comprobado su uso como adsorbente de iones nocivos en efluentes industriales ^[1].

- **Material de sellado:** La creciente importancia que está tomado en los últimos años, por parte de los gobiernos de toda Europa, la legislación en lo referente a medio ambiente, ha favorecido la apertura y desarrollo de todo un mercado orientado hacia el uso de bentonitas como material de sellado en depósitos de residuos tóxicos y peligrosos, como radiactivos de baja y media actividad ^[1].
- **Ingeniería civil:** Las bentonitas se empezaron a utilizar para este fin en Europa en los años 50, y se desarrolló más tarde en Estados Unidos. Se utiliza para cementar fisuras y grietas de rocas, absorbiendo la humedad para impedir que ésta produzca derrumbamiento de túneles o excavaciones, para impermeabilizar trincheras, estabilización de charcas, etc ^[1].
- **Alimentación animal:** Una aplicación de las bentonitas que está cobrando importancia en los últimos tiempos es su utilización como ligante en la fabricación de alimentos peletizados para animales. Se emplea en la alimentación de pollos, cerdos, pavos, cabras, corderos, y ganado vacuno, fundamentalmente. Actúa como ligante y sirve de soporte de vitaminas, sales minerales, antibióticos y de otros aditivos ^[1].
- **Catálisis:** El uso de aluminosilicatos en diferentes campos de la catálisis es tan antiguo como el propio concepto de catálisis. Son muchas las aplicaciones de las arcillas como catalizadores o soporte de catalizadores en diferentes procesos químicos. Así, son utilizadas en reacciones de desulfuración de gasolina, polimerización de olefinas, cracking de petróleo, etc. Las propiedades catalíticas de las bentonitas son resultado directo de su elevada superficie específica y tipo de centros activos ^[1].
- **Industria farmacéutica:** Desde hace tiempo las arcillas se vienen usando como excipiente por la industria farmacéutica. Debido a que no son tóxicas, ni

irritantes, y a que no pueden ser absorbidas por el cuerpo humano se utilizan para la elaboración de preparaciones tanto de uso tópico como oral. Se utiliza como adsorbente, estabilizante, espesante, agente suspensor y como modificador de la viscosidad. Su principal uso está en la preparación de suspensiones tópicas, geles y soluciones. Cuando se usa como parte de una preparación oral, su naturaleza adsorbente puede enmascarar el sabor de otros ingredientes, o puede retardar la liberación de ciertos fármacos catiónicos (la hectorita y la saponita se utilizan como fármacos o drogas retardantes) ^[1].

2.5 Producción de materiales arcillosos en Colombia

Colombia exporta alrededor de US\$214.7 millones de materiales de construcción de los cuales 30.4% (US\$65.260 millones) corresponden a la venta de productos elaborados con arcilla, según lo corroboran cifras de Proexport del año 2001. En Colombia se producen 376.947 toneladas mensuales de ladrillo, es decir 4.523.367 al año. En la Tabla 1 se presenta el aporte aproximado de los principales lugares como fuentes productoras de ladrillo ^[18]. El país cuenta con un total de 1.924 unidades productoras de ladrillo, de las cuales solo 88%, es decir 1.694 se encuentran en operación; 2% (34) están liquidadas y 10.2% (96) están cerradas temporalmente. Lo anterior es una muestra de la amplia capacidad instalada que tiene Colombia para producir ladrillo de muy alta calidad ^[27].

Tabla 1. Producción de materiales arcillosos en Colombia ^[27]

UBICACIÓN	% DE MATERIALES ARCILLOSOS	TON/MES DE MATERIALES ARCILLOSOS	MILLONES DE PESOS MENSUALES
Bogotá	49	184704	15.500
Norte de Santander	14.3	53903	4.514
Antioquia	9.5	35809	3.014
Valle	7.8	29401	2.458
Eje Cafetero	7.1	26763	2.233
Otros	12.3	46364	3.924

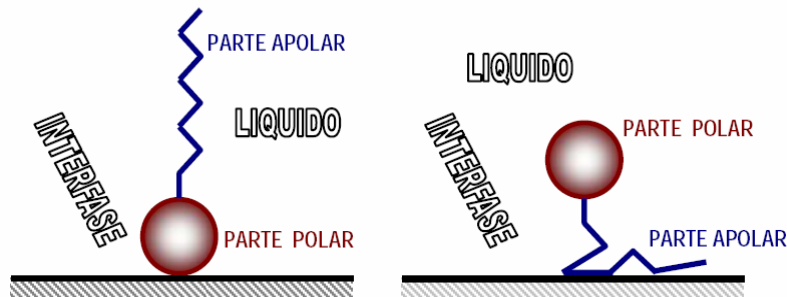
2.6 Producción de arcillas modificadas con surfactantes iónicos

La modificación con surfactantes iónicos busca aumentar la carga superficial de la arcilla para la adsorción de iones en solución. En este trabajo de investigación se realiza la modificación de la arcilla bentonítica con un surfactante aniónico con el fin de modificar las propiedades superficiales de la arcilla y aumentar su capacidad de adsorción de iones metálicos cargados positivamente, disueltos en solución.

2.6.1 Surfactantes

Los surfactantes son sustancias que se ubican preferiblemente en una superficie o interfase y presentan carácter anfífilo, es decir sus moléculas poseen a la vez un grupo polar y un grupo apolar (Ver Figura 2). El grupo polar presenta una afinidad hidrofílica mientras que el grupo apolar presenta afinidad lipofílica (o hidrófoba). Según el tipo de disociación de la parte hidrofílica en fase acuosa, se denominan surfactantes aniónicos, catiónicos; no iónico o anfotérico, es decir a la vez aniónico y catiónico. ^[18,19]

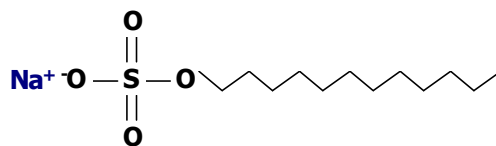
Figura 2. Posibles formas de adsorción de un surfactante en una interfase sólido-líquido. [19]



2.6.2 Características del SDS

El dodecil sulfato de sodio (también conocido como lauril-sulfato de sodio o SDS por sus siglas en inglés) es un surfactante aniónico que es usado en productos como pastas dentales y shampoo debido a su capacidad de espumación y es utilizado tanto industrialmente como en productos de hogar. La molécula tiene una cola (cadena) con doce átomos de carbono unida a un grupo sulfato, proporcionándole propiedades de naturaleza tanto hidrofílica (cabeza polar) como hidrofóbica (cola apolar). Figura 3. Es preparada por la desulfonación del dodecanol ($C_{12}H_{25}OH$) seguida por la neutralización con carbonato de sodio. [17]

Figura 3. Representación de una molécula de surfactante aniónico, dodecilsulfato de sodio (SDS) ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$) [17]



2.7 Procesos de adsorción / desorción

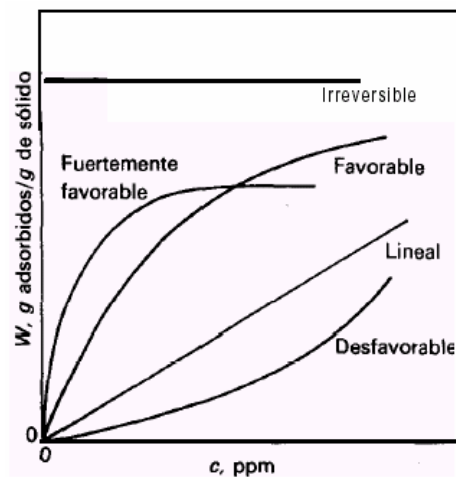
El proceso de adsorción se define como el paso de un soluto desde una fase líquida o gaseosa a la superficie de una fase sólida sin producir cambios en la composición de ésta última. El material adsorbido a la fase sólida se le denomina adsorbato y al sólido adsorbente. El proceso de adsorción se debe a la atracción o repulsión entre la superficie del adsorbente y las moléculas o iones del adsorbato. ^[16]

El proceso de desorción es fundamentalmente opuesto a la adsorción y tiene como objetivo resolubilizar el elemento ó especie adsorbida en un medio apropiado con el fin de llevar a cabo un procedimiento subsiguiente de recuperación ^[2].

2.7.1 Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción es la relación de equilibrio que se establece entre la concentración adsorbato en la fase fluida y la concentración en las partículas de adsorbente a una temperatura determinada. Para líquidos, la concentración de adsorbato se expresa habitualmente en unidades de partes por millón. La concentración sobre el sólido viene dada como masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente original. En la Figura 4 se observan los tipos de isotermas de adsorción.

Figura 4. Tipos de isothermas de adsorción. Variación de la adsorción en función de la concentración de adsorbato [2]



Como se observa en la Figura 4, la isoterma lineal pasa por el origen de coordenadas y la cantidad adsorbida es proporcional a la concentración en el fluido. Las isothermas que son convexas hacia abajo se denominan favorables, debido a que puede obtenerse una carga relativamente elevada del sólido para una baja concentración en el fluido.

El caso limite de una isoterma muy favorable es la adsorción irreversible, donde la cantidad adsorbida es independiente de la concentración hasta valores muy bajos.

Todos los sistemas presentan una disminución de la cantidad adsorbida al aumentar la temperatura y, por supuesto, el adsorbato puede desorberse aumentando la temperatura aún para los casos denominados irreversibles.

Sin embargo la desorción requiere una temperatura mucho más elevada cuando la adsorción es muy favorable o irreversible que cuando la isoterma responde a un modelo lineal.

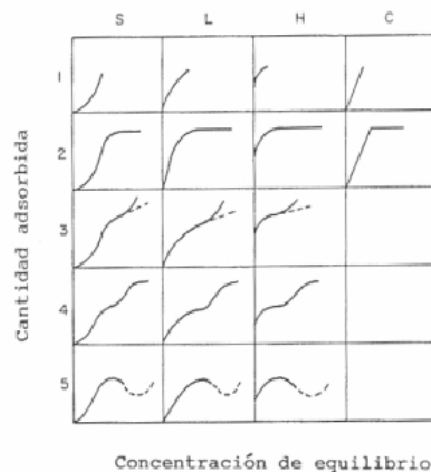
Una isoterma que es cóncava hacia arriba recibe el nombre de desfavorable debido a que se obtienen cargas de sólido relativamente bajas y a que conducen a

las largas zonas de transferencia de materia en el lecho ya que se necesitan mayores valores de c (concentración en equilibrio) para que se obtengan valores de W (g Adsorbidos/g de sólido) significativos. Las isothermas de esta forma son raras pero resultan interesantes para ayudar a comprender el proceso de desorción. Si la isoterma de adsorción es favorable, la transferencia de materia desde el sólido hacia la fase fluida tiene características similares a las de adsorción de una isoterma desfavorable [2].

Giles desarrolló una clasificación de isothermas de adsorción para disoluciones diluidas que ha servido para facilitar su tratamiento teórico y comprensión. [16]

La clasificación de Giles se basa en la forma de la parte inicial de la isoterma, y los subgrupos se diferencian en la forma de la curva a altas concentraciones. Ver Figura 5.

Figura 5. Clasificaciones isothermas de adsorción según Giles [16]



La clase L (Langmuir) es la más común y se caracteriza porque su región inicial es cóncava con respecto al eje de concentraciones. La isoterma L-5 en la Figura 5, muestra un máximo y refleja una situación especial, que se suele dar cuando hay

solutos que se asocian en disolución, como es el caso de los tensoactivos y de ciertos colorantes.

En la clase S la forma inicial es convexa respecto al eje de concentración y se explica mediante una dependencia adicional de la concentración con los parámetros característicos del disolvente, implicando una adsorción cooperativa.

La clase H (high affinity, alta afinidad) implica adsorciones importantes a bajas concentraciones que se mantienen a mayores concentraciones de equilibrio.

Por último, la clase C (constante de partición), se interpreta a través de la penetración del soluto en los microporos del sustrato sin disolvente, con lo cual se abren nuevos centros de adsorción ^[16].

2.7.1.1 Isotherma de adsorción de Langmuir

Este modelo se basa en las interacciones adsorbente-adsorbato y no tiene en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el adsorbente. La ecuación de adsorción de Langmuir deriva de la adsorción de gases por sólidos partiendo de las siguientes hipótesis:

- La superficie del adsorbente posee un número fijo de sitios de adsorción.
- Cada sitio puede ser ocupado por una única molécula de adsorbato, por lo que corresponde a una monocapa.
- La energía de adsorción es idéntica para todos los sitios de la superficie del adsorbente.
- No existen interacciones entre las moléculas adsorbidas en los distintos sitios. ^[16]

La ecuación de adsorción de Langmuir puede ser expresada en función de la concentración de la siguiente forma:

$$q_e = \frac{K_L a_m C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (1), \text{ donde:}$$

K_L : constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción. Parámetro indicativo de la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. (l/g)

a_m : capacidad de monocapa. (mg/g). Cantidad máxima de adsorbato correspondiente a una monocapa adsorbida.

C_e = concentración en equilibrio del adsorbato en la fase líquida (ppm).
Concentración de metal en la fase líquida al final del ensayo de adsorción.

q_e = cantidad de adsorbato por unidad de masa del adsorbente (mg/g). Cantidad de metal adsorbido por gramo de arcilla.

Para determinar los parámetros de Langmuir, K_L y a_m , se realiza la linearización de la ecuación (1) y se obtiene la ecuación (2):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{a_m K_L} + \frac{C_e}{a_m} \quad (2)$$

2.7.1.2 Isotherma de adsorción de Freundlich

En un rango pequeño de concentraciones, y en particular para soluciones diluidas, las isothermas de adsorción pueden describirse a menudo mediante una expresión empírica como se muestra en la ecuación 3, que generalmente se le atribuye a Freundlich ^[3].

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

K_f Y n son las constantes de Freundlich.

La forma de la ecuación indica que si la concentración de soluto en el equilibrio como ordenada se grafica contra el contenido de adsorbato del sólido como abscisa, sobre coordenadas logarítmicas, se obtendrá una línea recta de intersección K_f y pendiente n^{-1} , como se muestra en la ecuación 4.

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

Esta isoterma se puede aplicar cuando se cumplen las hipótesis siguientes:

- No hay asociación o disociación de moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del adsorbente
- No hay quimisorción. ^[16]

2.7.2 Isotermas de desorción

La desorción se suele medir después de la adsorción. Las isotermas de desorción se construyen representando la cantidad que permanece adsorbida en el adsorbente ($q_{e \text{ desorción}}$) frente a la concentración del adsorbato en la solución de equilibrio ($C_{e \text{ desorción}}$). También estas isotermas se pueden ajustar a las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich ^[16].

2.8 Filtros o lechos filtrantes a base de arcilla

Constituyen el relleno de una columna para un contacto continuo entre fases y está constituido por una mezcla de arcilla, aglomerante y un componente que permite obtener permeabilidad, los cuales permanecen estables mientras circula el fluido.

Las propiedades y características del aglomerante son de gran importancia en el lecho filtrante, ya que en gran medida es el encargado de darle soporte y resistencia mecánica. El silicato de sodio es uno de los aglomerantes comerciales más utilizados, especialmente en la industria de la fundición, y teniendo en cuenta que es soluble en agua se hace necesario estudiar su comportamiento.

2.8.1 Características que definen el silicato de sodio

Cada silicato posee sus propias características. El silicato de sodio es una sustancia mineral amorfa, constituida por proporciones variables de sílice/soda y agua. La relación sílice soda se conoce con el nombre de modulo del silicato ^[15].

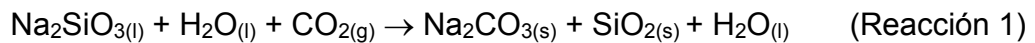
El modulo esta asociado a la gravedad específica, propiedad que permite identificar cualquier silicato de sodio.

El grado de un silicato, se refiere al modulo en peso que corresponde al cociente entre el porcentaje de SiO_2 y el porcentaje de Na_2O de la solución ^[15].

2.8.2 Mecanismos de endurecimiento

Existen dos mecanismos independientes que permiten explicar el fenómeno de endurecimiento en este sistema. Estos son: el cambio de pH y la deshidratación física de la solución de silicato de sodio ^[15].

- **Cambio de pH:** cuando se introducen especies ácidas (CO_2), se presenta una disminución en el valor del pH, que causa una precipitación de un hidrogel de sílice, el cual actúa como aglomerante entre los granos adyacentes. Este fenómeno se representa en la Reacción 1 ^[15]:



- **Deshidratación física de la solución de silicato de sodio.** Este mecanismo para endurecer las arenas aglomeradas con silicato de sodio, tiene lugar cuando hay suficiente calor para evacuar el agua libre de la solución de silicato. La deshidratación del silicato puede tener lugar por la convección de aire caliente ó la exposición a energía de microondas ^[15].

El modulo ($\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$), es la propiedad mas importante que influye sobre la polimerización y adhesión de la película de silicato.

Existen dos componentes de la solución de silicato que actúan para inhibir la reacción de endurecimiento: el agua y el Na_2O . Si la película de silicato que rodea los granos comienza a producir el hidrogel descrito en la Reacción 1 durante el proceso de mezclado, o antes de completar el proceso de aglomeración, la capacidad de adhesión de la solución de silicato de sodio desciende por la falta de humedad en los granos. Así, la resistencia del aglomerado disminuye ^[15].

Los silicatos de módulos bajos (alta concentración de Na_2O), se encuentran en alto grado de deshidratación y, como consecuencia, el gaseado no es efectivo debido a que el mecanismo de endurecimiento será dirigido por la deshidratación. Por otra parte, con los silicatos de modulo alto, se formará una película gruesa al inicio, la cual con el paso del tiempo se encoge originando microfisuras que rompen su continuidad; indicando que hay un sobregaseado, lo que produce una reducción en las propiedades del aglomerado ^[15].

2.9 Estabilidad química acuosa del cobre y el cinc

El efecto del pH y la concentración del metal en la solución se puede analizar a través de los diagramas Eh vs pH (diagrama de Pourbaix) donde se observan las zonas de estabilidad para cada una de las especies que se pueden formar en solución acuosa a diferentes pH, el catión metálico presenta una zona de estabilidad que depende de la concentración, pues con el aumento de ésta, se disminuye el rango de pH en el que el metal permanece sin precipitar como hidróxido.

Es posible analizar la solubilidad del catión en el equilibrio por medio del producto de solubilidad (K_{ps}) con el que se puede determinar la concentración de los iones en solución a un determinado pH y así mismo la cantidad que podría precipitar para una determinada concentración.

El número de oxidación mas importante del cobre y del cinc es +2 y por lo tanto en soluciones acuosas ácidas permanecen como Cu^{++} y Zn^{++} y sus especies relacionadas $[\text{Cu}(\text{OH})^+]$ y $[\text{Zn}(\text{OH})^+]$.

En las Figuras 6 y 7 se observa el diagrama de Pourbaix para el sistema Cu – H₂O y el sistema Zn – H₂O a 25 °C.

El cobre puede ser adsorbido como Cu^{2+} , $[\text{Cu}(\text{OH})^+]$,^[21] y el cinc como Zn^{2+} y $[\text{Zn}(\text{OH})^+]$.

Figura 6. Diagrama de Pourbaix sistema Cu-H₂O

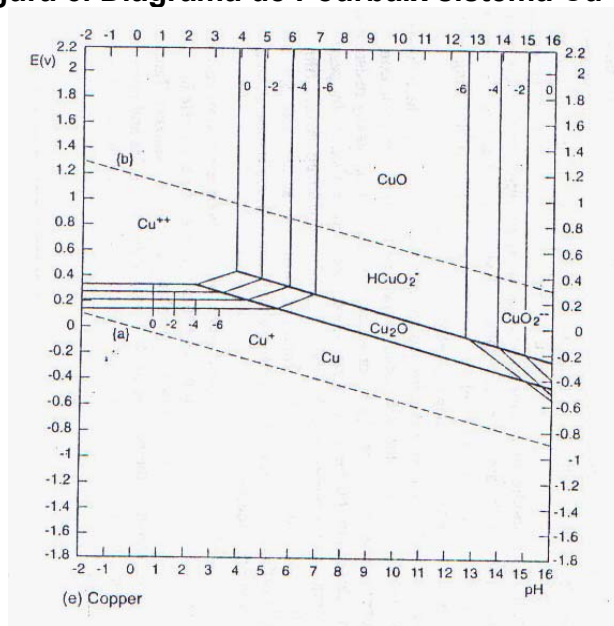
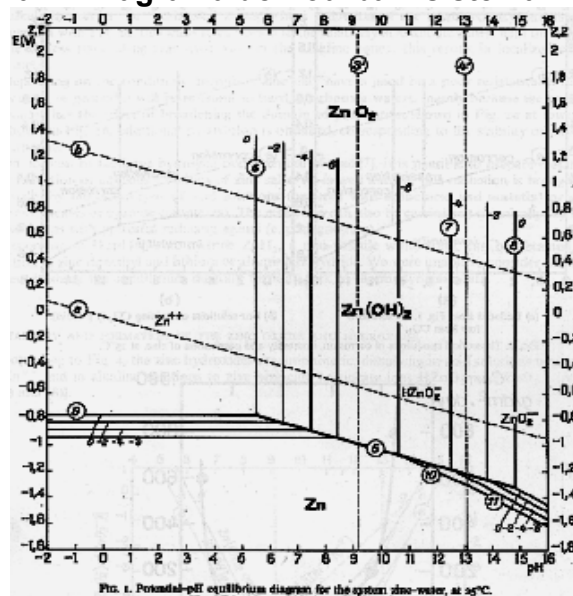


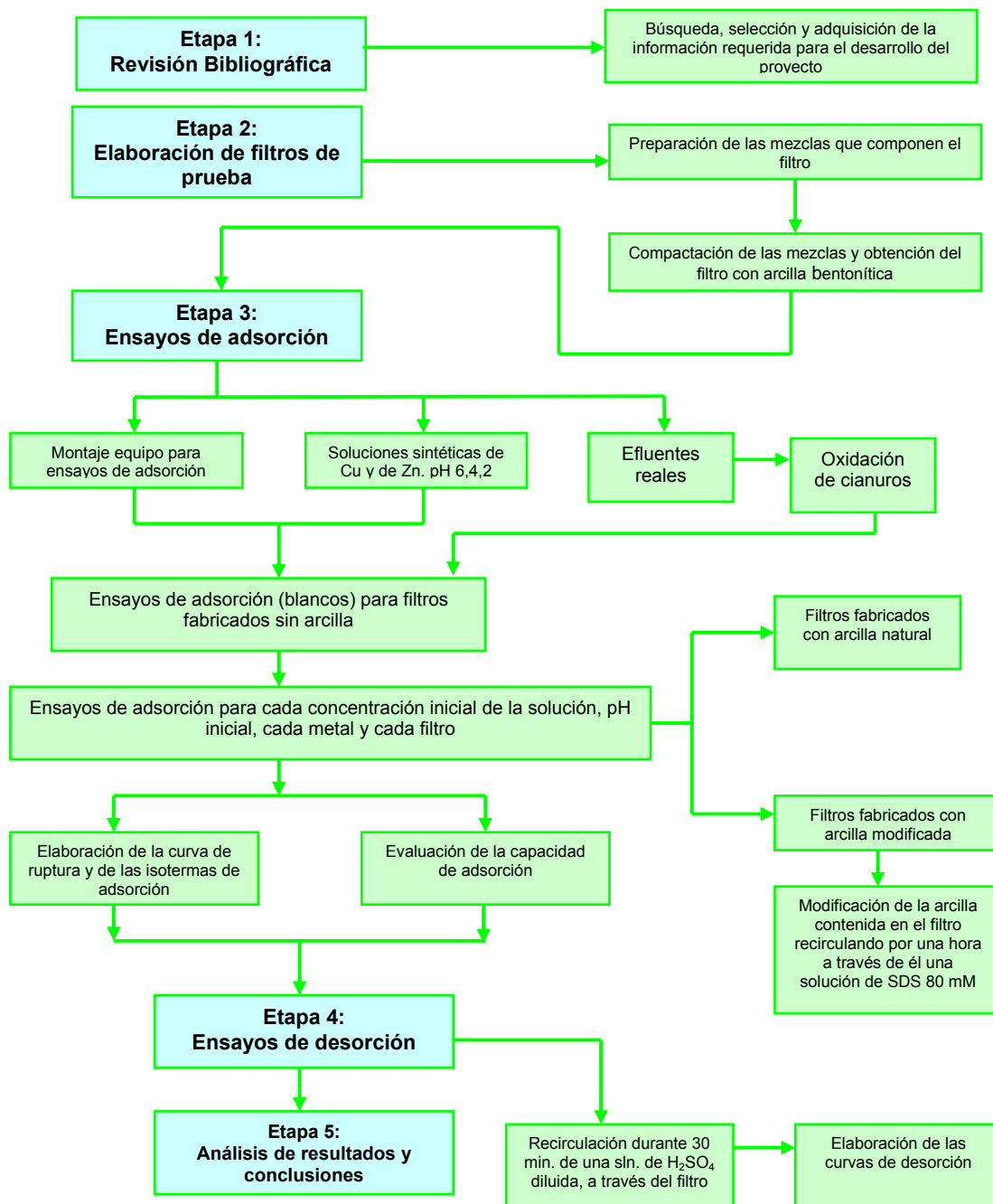
Figura 7. Diagrama de Pourbaix sistema Zn-H₂O



3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la Figura 8 se muestra un esquema de las etapas diseñadas para el desarrollo del presente trabajo. En la etapa correspondiente a la elaboración de los filtros, se tomaron como base los resultados de un trabajo de grado paralelo “DISEÑO Y EVALUACIÓN DE UN FILTRO A BASE DE BENTONITA MODIFICADA PARA LA CAPTACIÓN DE IONES Ni DE EFLUENTES INDUSTRIALES” en el cual se llevó a cabo el diseño del filtro y la selección de los componentes del mismo. Adicionalmente, la metodología contempló la realización de ensayos preliminares de precipitación y adsorción (blancos) con el fin de evaluar la posibilidad de remoción de los iones metálicos por efecto de cambio de pH y de concentración. Todos los ensayos con soluciones sintéticas se llevaron a cabo empleando soluciones sintéticas de cobre y cinc, con concentraciones entre 20 y 230ppm.

Figura 8. Esquema del planteamiento metodológico



3.1 Fabricación de los filtros de prueba

Los filtros utilizados para realizar los ensayos de adsorción y desorción se fabricaron a partir de una mezcla de arcilla, grava y aglomerante que asegurara las características de permeabilidad y resistencia mecánica necesarias para su utilización como medio filtrante. Las proporciones de estos componentes fueron establecidas en un trabajo de grado paralelo a esta Investigación ^[24]. Según los resultados obtenidos en este trabajo, los componentes más apropiados para el filtro son: arcilla bentonítica, gravilla con una granulometría de -3.15mm + 1.25mm Y como aglomerante silicato de sodio comercial.

La arcilla bentonítica utilizada para la fabricación de los filtros fue suministrada por la empresa Bentocol Ltda, de la región del Valle del Cauca y su composición química se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición química de la arcilla bentonítica, empleada para la fabricación de los filtros (sobre muestra seca, % en peso) ^[13]

Especie química	% peso
SiO ₂	48.5
Al ₂ O ₃	21.47
Fe ₂ O ₃	8.23
Na ₂ O	2.69
MgO	2.39
CaO	1.22
Ti ₂ O	0.84
K ₂ O	2.19

La composición mineralógica de la arcilla bentonítica se obtuvo mediante análisis de Difracción de Rayos X, el contenido de fracción arcillosa se realizó mediante clasificación granulométrica en malla Tyler No 325, la capacidad de intercambio

catiónico se determinó por método gravimétrico, las pérdidas por calcinación (LOI) y el porcentaje de humedad según norma ASTM C 323-56 (1990) y el pH se midió con un pHmetro marca Metrohm^[13]. Los resultados de estos análisis se resumen a continuación:

Composición Mineralógica: Cuarzo y Montmorillonita

Contenido de fracción arcillosa: 99%

Contenido de fracción no arcillosa: 1%

% Humedad: 8.47%

pH= 9.65

Pérdidas por calcinación (LOI): 12.45%

Capacidad de intercambio catiónico (CIC): 66 meq/100g^[13].

El diseño del filtro es cilíndrico y, consta de tres partes, conformadas por dos extremos de igual composición (mezcla1), responsables de darle resistencia al filtro, y una parte central con mayor proporción de arcilla para facilitar la adsorción (mezcla 2). En la Tabla 3 se presentan la composición, la resistencia a la compresión y la permeabilidad de cada una de estas mezclas que componen el filtro.

Tabla 3. Composición, resistencia y permeabilidad de los filtros

MEZCLA	COMPOSICIÓN	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	PERMEABILIDAD AFS ALTA
1	7.2% Arcilla 71.4% Gravilla 21.4% Silicato	6 lb/pulg ²	370
2	27% Arcilla 67.6% Gravilla 5.4% Silicato	19 lb/pulg ²	69

Para la fabricación de los filtros se prepararon las mezclas 1 y 2 de la Tabla 3, y en un cilindro para fabricación de probetas AFS (Figura 9) se adicionó la mitad de la mezcla 1 seguido de toda la mezcla 2 y por último la parte restante de la mezcla 1, posteriormente se procedió a compactar con el apisonador para probetas de machos de fundición AFS (figura 10) para obtener una probeta cilíndrica de 5cm por 5cm como la que se observa en la Figura 11. A través de diferentes ensayos preliminares, se estableció el peso de cada mezcla y el número de golpes necesarios para obtener una buena compactación, los cuales se mantuvieron constantes en todos los casos.

Figura 9. Cilindro de Compactación de mezclas



Figura 10. Compactador AFS



Figura 11. Filtro de arcilla aglomerada y compactada



3.1.1 Pruebas en blanco

Dos tipos de ensayo fueron realizados con el fin de determinar la cantidad de metal precipitado durante el proceso de filtración con arcilla. Primero, teniendo en cuenta la naturaleza alcalina del silicato de sodio empleado como aglomerante, fue necesario realizar pruebas para establecer como cambia el pH a lo largo del proceso de filtración, y cual es el pH final estable que alcanza la solución. Los resultados de estos ensayos fueron empleados luego, para analizar las posibilidades de precipitación del metal conjuntamente con cálculos de constante de equilibrio (teórico) y un segundo tipo de ensayo blanco de precipitación.

Para estos ensayos, se elaboraron filtros con las mismas características que los empleados en los ensayos de adsorción, pero que no contenían arcilla con el objeto de establecer la cantidad de metal removida de la solución solo por efectos de precipitación química. Estos ensayos se realizaron con soluciones de concentración de metal entre 25 y 200 ppm.

3.2 Ensayos de adsorción con filtros de arcilla

3.2.1 Montaje Experimental

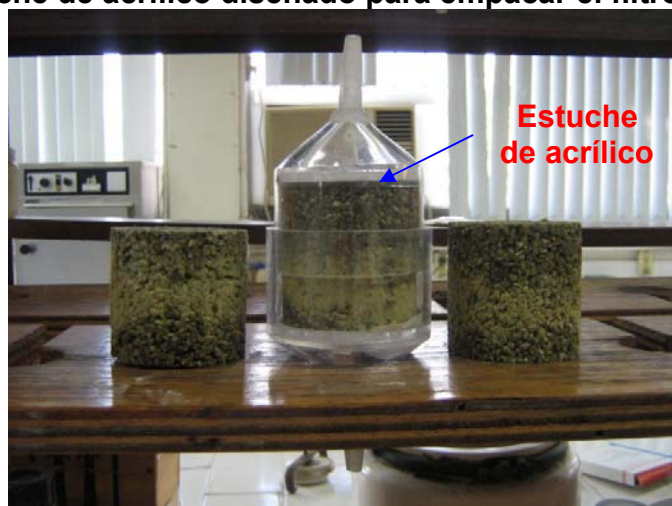
En la Figura 12 se observa el montaje utilizado para llevar a cabo los ensayos de adsorción, el cual consta de los siguientes componentes: filtro, mangueras para conducir las soluciones y bomba peristáltica para permitir la recirculación de la solución por un tiempo determinado.

Figura 12. Montaje realizado para los ensayos de adsorción y desorción



Los filtros que se fabricaron fueron empacados en un soporte de acrílico transparente y hermético, que permitía el paso de las soluciones a lo largo del ensayo. Este soporte consta de un cilindro, que envuelve el filtro, con tapas perforadas seguidas cada una en forma de cono que direcciona el flujo de la solución de entrada y salida hacia las mangueras conectadas a la bomba peristáltica. (Ver Figura 13).

Figura 13. Estuche de acrílico diseñado para empacar el filtro



La recirculación de las soluciones de trabajo se realizó con ayuda de una bomba peristáltica (ver Figura 14) que permitió mantener constante el caudal de recirculación de la solución y a la cual se le conectaban las mangueras que llevaban la solución a través del filtro. Esta bomba se trabajo en las siguientes características constantes para todos los ensayos: Caudal promedio 980 ml/min, 160 RPM en el rotor, 1600 RPM en el motor, frecuencia del variador 60 Hz.

Figura 14. Bomba peristáltica



Las soluciones de cobre y cinc utilizadas para los ensayos de adsorción se prepararon a partir de sulfato de cobre pentahidratado $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y sulfato de cinc heptahidratado $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ambos de grado analítico, en un rango de concentración inicial del metal de 0-200 ppm.

3.2.2 Determinación del tiempo de adsorción

Para determinar el mejor tiempo de contacto de la solución con el filtro, en el cual se observa el equilibrio y el porcentaje de remoción no aumenta con el tiempo, se trazó la curva de ruptura para cada metal. Con tal fin, se realizaron ensayos haciendo recircular a través de un filtro fabricado con arcilla natural, 120 mL de solución de concentración inicial del metal 100 ppm y pH inicial 6 durante un

tiempo pre-establecido. Al finalizar este tiempo se tomaron muestras de la solución resultante y se determinó la concentración final de metal en la solución mediante espectrofotometría de absorción atómica. El porcentaje de remoción de metal alcanzado durante el tiempo utilizado para el ensayo, y el porcentaje de adsorción total fueron calculados mediante las ecuaciones 5 y 6, respectivamente:

$$\%remoción = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100 \quad (5)$$

Donde

C_o = concentración inicial de metal en la solución en mg/L

C_e = concentración de equilibrio del metal en la solución ó concentración del metal en la solución al finalizar el ensayo en mg/L

$$\%adsorción = \frac{C_o - (C_e + C_{pr})}{C_o} * 100 \quad (6)$$

Donde

C_o = concentración inicial de metal en la solución en mg/L.

C_e = concentración de equilibrio del metal en la solución ó concentración del metal en la solución al finalizar el ensayo en mg/L

C_{pr} = Cantidad de metal removido por precipitación en mg/L.

Finalmente, con los resultados obtenidos se elaboró la grafica de %Remoción vs tiempo, correspondiente a la curva de ruptura para cada metal a partir de la cual fue posible determinar el tiempo en el que el sistema alcanza la estabilidad y no ocurre más remoción de metal. Se ensayaron tiempos en un rango de 0 a 120 minutos con soluciones tanto de cobre como de cinc. Todos los ensayos posteriores de adsorción tuvieron una duración igual al tiempo de máxima adsorción (equilibrio de adsorción) establecido con estos ensayos.

3.2.3 Procedimiento de adsorción

Cada ensayo de adsorción consistió en hacer recircular, durante el tiempo determinado por la curva de ruptura, 120 ml de la solución, de cobre o de cinc, a través del filtro. Al finalizar el ensayo se determinó la concentración de metal en la solución final mediante espectrofotometría de absorción atómica, y con estos resultados se procedió a determinar el porcentaje de adsorción logrado para cada caso, a partir de la Ecuación 6 mostrada con anterioridad y teniendo en cuenta los resultados de los ensayos blanco de precipitación. El valor de q_e (cantidad de metal adsorbido por unidad de masa adsorbente) fue calculado mediante la ecuación 7:

$$q_e = \frac{C_o - (C_e + C_{pr}) * V}{m} \quad (7)^{[21]}$$

Donde:

V: volumen de la solución del metal (L) = 0.120 L

m: peso de arcilla utilizada (g) = 20 g

Con los datos de los cálculos realizados para cada pH inicial de la solución y para cada metal, se trazaron las isothermas de adsorción en las cuales se representa la cantidad de metal adsorbido por gramo de arcilla (q_e) en función de la concentración del metal en el equilibrio (C_e).

Los ensayos para cada concentración inicial de la solución en el rango de 0 a 230 ppm, se realizaron para un pH inicial de 6, 4 y 2 ajustado con anterioridad a la realización del ensayo de adsorción usando una solución de H_2SO_4 .

La determinación del pH, la concentración de la solución inicial y la solución final (después de el ensayo de adsorción) se midieron con un pHmetro marca Analog model 301 y un espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER modelo 2380, respectivamente.

Una vez obtenidas las correspondientes isothermas de adsorción, se analizaron a través de su ajuste a los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich, que se expresaron mediante las ecuaciones 1 y 3. Tal como se describió antes, para determinar el ajuste a los modelos se realizó la linearización de las ecuaciones de Freundlich y Langmuir, graficando $\ln q_e$ vs $\ln C_e$ y C_e/q_e vs C_e , respectivamente.

Los ensayos de adsorción con filtros de arcilla modificada se llevaron a cabo siguiendo el mismo procedimiento anterior, pero llevando a cabo un pretratamiento de modificación.

La modificación de la arcilla presente en el filtro se realizó haciendo recircular a través de él, durante una hora, la solución modificadora y posteriormente dejando secar el filtro a temperatura ambiente.

Las condiciones de modificación empleadas fueron las que se establecieron en un trabajo de investigación anterior^[17]

- Reactivo modificador: Dodecilsulfato de sodio
- Concentración de la solución de modificador: 80 mM
- pH: 7.0
- Temperatura ambiente.

3.3 Ensayos de desorción

Para la evaluación de la resolubilización de los iones metálicos cobre y cinc, inicialmente se realizaron ensayos para determinar la solución más adecuada para realizar las pruebas. Con este fin se llevo a cabo la recirculación de agua destilada a pH 7 y soluciones acidificadas con H_2SO_4 , y en cada caso se determinó el porcentaje de resolubilización a partir de la ecuación (8), los ensayos restantes de

desorción se llevaron a cabo con la solución que mostró el mayor porcentaje de resolubilización.

$$\%Resolubilización = \frac{C_e \text{ desorción}}{C_o - C_e} * 100 \quad (8)^{[22]}$$

Donde:

$C_o - C_e$: corresponde a la concentración de metal que permanece adsorbida. (mg/l)

C_e desorción: corresponde a la concentración de metal que se resolubiliza (mg/l), determinada mediante espectrofotometría de absorción atómica en la solución final, después del ensayo de resolubilización.

Una vez escogida la solución de desorción a utilizar, se procedió a realizar los ensayos de resolubilización para cada filtro, fabricado con arcilla bentonítica modificada, que había sido previamente utilizado en los ensayos de adsorción.

Los ensayos de resolubilización se realizaron para el mismo tiempo utilizado en los ensayos de adsorción. Con estos resultados, y teniendo en cuenta los porcentajes estimados en los blancos para la precipitación de los iones metálicos cobre y cinc, se determinó el porcentaje de desorción a partir de la Ecuación 9, y los valores de q_e desorción a partir de la Ecuación 10. Para cada uno de los metales se trazaron las isotermas de desorción graficando los correspondientes valores q_e desorción vs C_e desorción^[16].

$$\%Desorción = \frac{C_e \text{ desorción}}{C_o - (C_e + C_{pr})} * 100 \quad (9)^{[22]}$$

$$q_e \text{ desorción} = \frac{(C_o - (C_e + Cpr)) - C_e \text{ desorción}}{m} * V \quad (10)$$

Donde:

V= Volumen de elución (L)= 0.12L

m=masa de arcilla=20g

3.4 Ensayos de adsorción-desorción simultáneamente de Cu y Zn

Con el fin de analizar el efecto sobre la capacidad de adsorción y desorción de cobre y cinc cuando están presentes simultáneamente en la solución inicial, se realizaron ensayos de adsorción con soluciones sintéticas de concentración inicial 100 ppm de cobre y 100 ppm de cinc a un pH de 6, los ensayos se realizaron para los filtros fabricados con arcilla natural y arcilla modificada, siguiendo el mismo procedimiento descrito con anterioridad.

3.5 Ensayos con efluentes reales

Se realizaron ensayos de adsorción y desorción utilizando efluentes reales obtenidos de la empresa de electrorecubrimientos FANTAXIAS Ltda. en el punto M10 correspondiente a la línea de latonado (ver Anexo 2). El punto M10 fue escogido por ser el que presenta las mayores concentraciones de cobre y cinc, según datos obtenidos de un trabajo de investigación previo y que se presentan en la Tabla 4 ^[22]

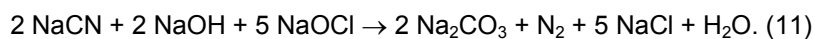
Tabla 4. Resultados de la medición de variables químicas con su respectivo punto de vertimiento- empresa Fantaxias Ltda ^[22]

Punto de Muestra	Cianuros (ppm)	pH (Unidades de pH)	Cobre (ppm)	Níquel (ppm)	Zinc (ppm)
1	0	11,33	1,94	0,45	0,25
2	0	6,98	2,42	2,20	35,48
3	963,68	10,08	742,97	5,76	0,52
4	0	2,75	2,60	1,80	2,36
5	0	7,28	1,09	155,44	0,22
6	132,44	9,39	0,26	3,43	0,16
7	0	11,87	2,63	1,52	0,23
8	0	3,10	16,75	1,26	2,30
9	0	10,00	449,57	40,08	60,79
10	2472,78	10,27	2024,07	12,27	711,36
11	0	6,67	1,60	1060,52	1309,66

Como se observa en la Tabla 4 el punto M10 tiene una alta concentración de cianuros, los cuales deben ser oxidados ya que interfieren en el proceso de adsorción por su tendencia a formar iones complejos con los cationes del metal, aumentando el tamaño de la molécula a adsorber, lo cual disminuye la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla ^[7].

La oxidación de los cianuros se llevó a cabo mediante un procedimiento diseñado en un trabajo de investigación previo ^[14]. Inicialmente se tomó el efluente M10, y se determinó la cantidad de cianuro destilando la muestra en medio ácido, y luego titulando, con un titulador automático (Titrino metrohm 751 GPD) con nitrato de plata. Conocida la concentración inicial de cianuros en el efluente, se procedió a la oxidación en medio alcalino con agitación de 150 rpm. El volumen necesario de

reactivo oxidante (hipoclorito de sodio comercial) se obtuvo de los cálculos estequiométricos para la reacción global de la oxidación de cianuros:



Con el fin de asegurar la oxidación del cianuro se realizó el seguimiento del potencial de oxido-reducción a la reacción por medio de un electrodo de platino y uno de referencia Ag/AgCl 3.5M, conectados a un multímetro HC 3500 T, hasta lograr un potencial de 400 mV ^[14].

Este proceso generó un clarificado, el cual se analizó para cobre y cinc, y fue utilizado para los ensayos de adsorción y desorción.

4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos según la metodología descrita en el capítulo anterior, y su correspondiente análisis.

4.1 Tiempo límite de adsorción (curvas de ruptura)

Siguiendo la metodología descrita, se obtuvieron los datos para elaborar la curva de ruptura para la remoción de iones Cu^{++} y Zn^{++} , los cuales se presentan en la Tabla 5 para cobre y en la Tabla 6 para cinc. Para la remoción se empleó un filtro con arcilla bentonítica y se construyeron las curvas que se muestran en las Figuras 15 y 16 para cobre y cinc, respectivamente. Para los dos metales, los ensayos se realizaron con una solución de pH inicial 6 y concentración inicial 100 ppm. El porcentaje de remoción fue calculado a partir de la Ecuación 5.

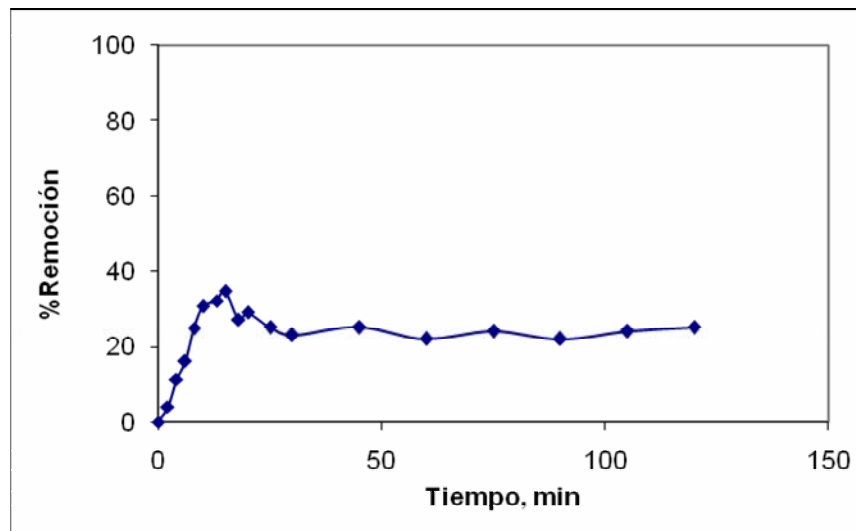
Tabla 5. Porcentaje de remoción de cobre a diferentes tiempos de adsorción (0 – 120 minutos) en filtros fabricados con arcilla bentonítica. Concentración inicial de 100 ppm de Cu; pH inicial 6

Tiempo min.	% remoción Cu
0	0
2	4
4	11
6	16
8	25
10	31
13	32
15	35
18	27
20	29
25	25
30	23
45	25
60	22
75	24
90	22
105	24
120	25

Según los datos la Tabla 5, el porcentaje de remoción de cobre en los primeros 15 minutos es muy rápido alcanzando 35%. A partir de los treinta minutos este valor comienza a estabilizarse, aproximadamente en 25%, sin observarse un aumento representativo en el porcentaje de remoción con el tiempo. Esto indica que treinta minutos sería un tiempo suficiente para lograr el máximo porcentaje de remoción de cobre.

Los resultados de la Tabla 5 fueron graficados y se obtuvo la curva que se muestra en la Figura 15.

Figura 15. Curva de ruptura para la remoción de cobre. Concentración inicial 100ppm; pH 6



Según la Figura 15, se observa que durante los primeros 15 minutos se ha removido aproximadamente un 30% del cobre en la solución, y posteriormente con el aumento en el tiempo el porcentaje se mantiene constante en aproximadamente 25%, mostrando una aparente disminución en el porcentaje de remoción de metal.

Los resultados de los ensayos para determinar el tiempo límite de remoción del filtro de arcilla bentonítica para el cinc se muestra en la tabla 6, se observan los porcentajes obtenidos para los tiempos establecidos entre 0 a 120 minutos.

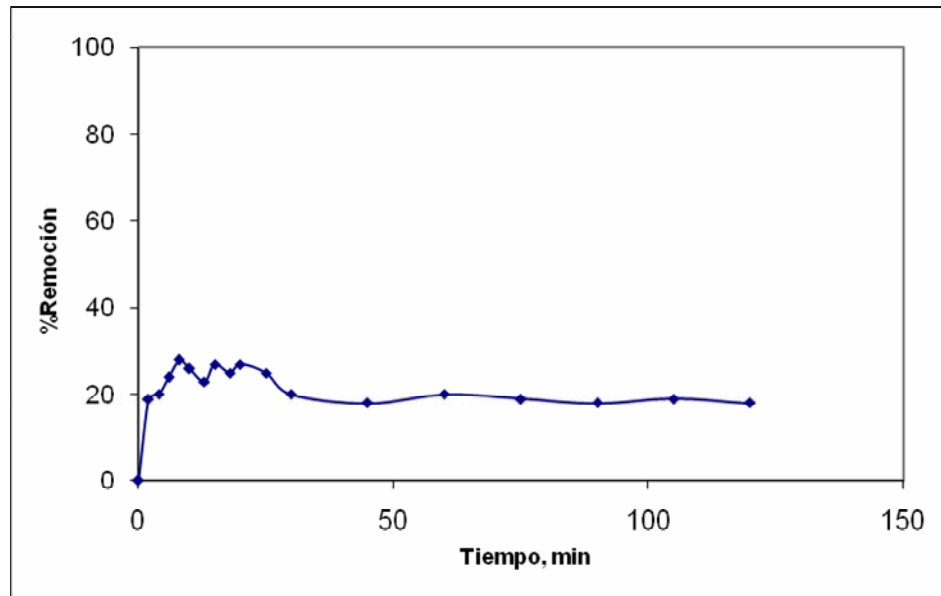
Tabla 6. Porcentaje de remoción de cinc a diferentes tiempos de adsorción (0 –120 minutos) en filtros fabricados con arcilla bentonítica. Concentración inicial de 100 ppm de Zn; pH inicial 6

Tiempo (min)	% Remoción Zn
0	0
2	19
4	20
6	24
8	28
10	26
13	23
15	27
18	25
20	27
25	25
30	20
45	18
60	20
75	19
90	18
105	19
120	18

Como se observa la máxima remoción de cinc, de 28%, se logra durante los primeros 8 minutos, y después de este tiempo este valor comienza a estabilizarse aproximadamente en 20%. Esto indica que treinta minutos sería un tiempo suficiente para lograr el porcentaje límite de remoción ^[20].

En la Figura 16 se presenta la curva obtenida con los datos de la tabla 6.

Figura 16. Curva de ruptura para la remoción de cinc. Concentración inicial de Zn de 100ppm; pH 6



La curva de ruptura para la remoción de cinc muestra un comportamiento estable después de los 30 minutos, a un valor de aproximadamente 20% de cinc removido. Al igual que para el cobre, después de treinta minutos el porcentaje de remoción prácticamente no varía con el tiempo.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para cobre y cinc se decidió tomar 30 minutos como tiempo apropiado para realizar los ensayos de adsorción por ser el tiempo en el que el sistema posiblemente ya ha alcanzado el equilibrio.^[20]

4.2 Efectos del pH sobre la remoción de metales

Los ensayos de remoción de cobre y cinc se realizaron con un tiempo de contacto entre el filtro y la solución de treinta minutos, haciendo recircular las soluciones de cobre y cinc con pH inicial de 2, 4 y 6, como se describió en la sección 3.1.1. En el transcurso de los ensayos de adsorción, no obstante, se produce un cambio de pH de tal manera que el pH de la solución final para todos los casos fue de once.

Teniendo en cuenta que para que el metal pueda ser adsorbido por la arcilla debe estar en solución, se hace necesario establecer si el cobre y el cinc fueron removidos por efectos de la precipitación, de la adsorción o de los dos fenómenos. Para tal fin se analizaron las condiciones de solubilidad de cada metal con base en las constantes de equilibrio de las reacciones de precipitación, teniendo en cuenta que según el diagrama de Pourbaix existe la posibilidad de que se formen los iones $\text{Cu}(\text{OH})^+$ y $\text{Zn}(\text{OH})^+$ en solución, o que los metales precipiten como hidróxidos ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ y $\text{Zn}(\text{OH})_2$)^[25].

Figura 17. Solubilidad del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en función del pH

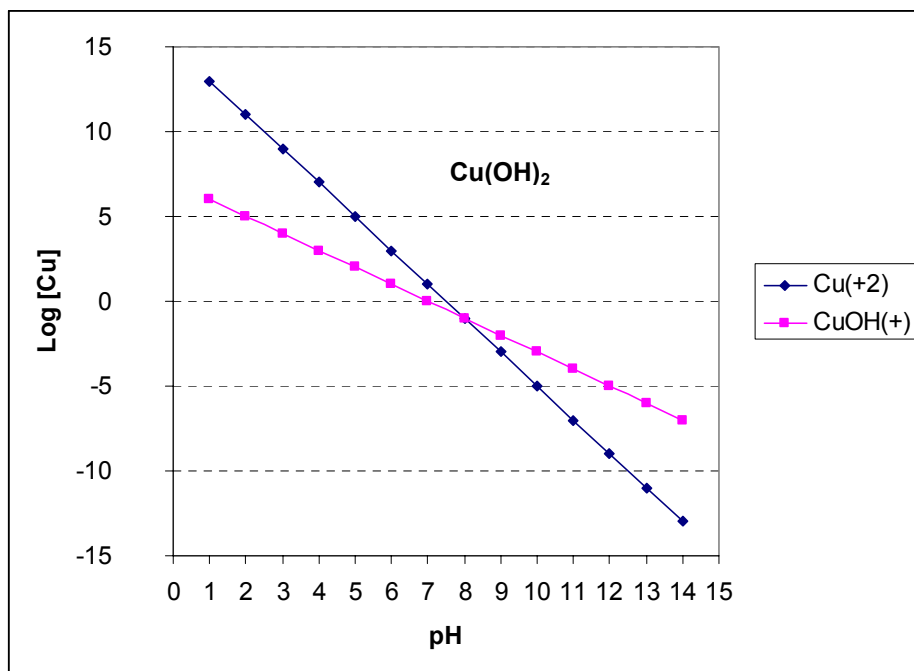
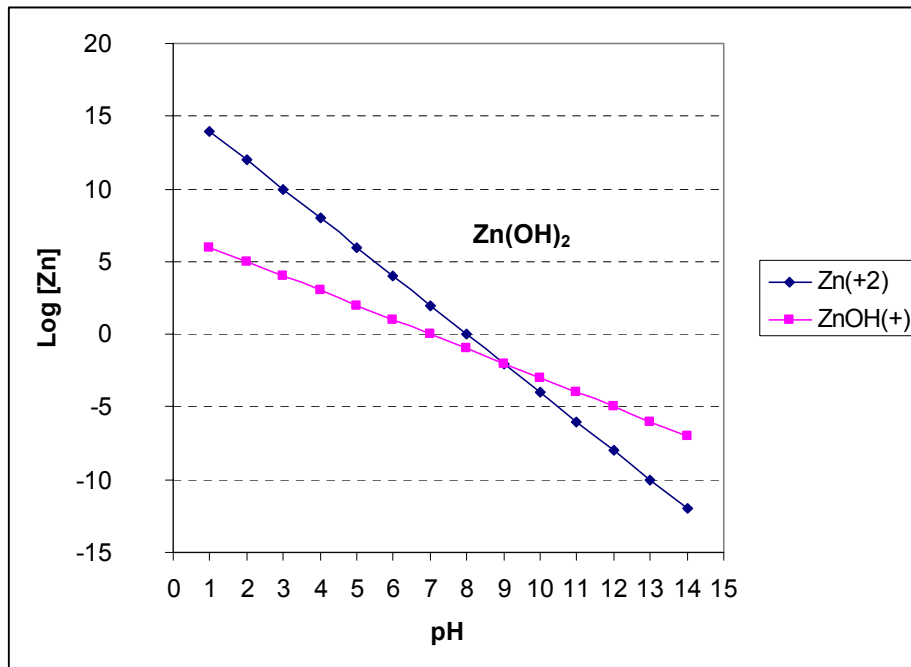


Figura 18. Solubilidad del Zn(OH)₂ en función del pH



Las figuras 17 y 18 se construyeron a partir de los datos de equilibrio, expresadas con base en las constantes del producto de solubilidad, K_{ps} , y la formación de los iones complejos, tal como se describe a continuación:



Con base en las anteriores ecuaciones, para cada pH se obtiene la $[H^+]$, y con esta se calcula la $[OH^-]$ con ayuda del K_w . Luego se utiliza este valor para determinar la $[M^{++}]$ a partir de K_{ps} , y se procede a calcular la concentración del ión complejo utilizando K_1 . Los valores encontrados se grafican como logaritmo de la concentración en función del pH, lo cual permite observar para una concentración dada, la forma en que el metal se distribuye en la solución y la cantidad que puede precipitar a las condiciones dadas.

En las figuras 17 y 18 se observa que en el rango de concentraciones ($3 \times 10^{-3} M \approx 200 ppm$) utilizado para realizar los ensayos de adsorción con los filtros, gran parte del metal estaría precipitado cuando el pH de la solución es 11.

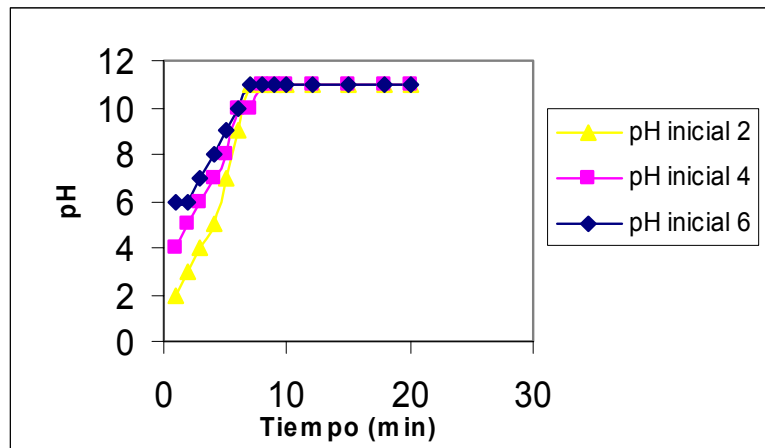
Según este resultado, la remoción del metal utilizando los filtros fabricados se estaría llevando a cabo a través de un proceso combinado de precipitación-adsorción.

Dado que la precipitación de metal ocurre progresivamente con el cambio del pH, se consideró importante conocer la forma de evolución del pH con el tiempo de filtración, y los resultados de esos ensayos se muestran en la Tabla 7 y la Figura 19, para los tres valores de pH inicial ensayados.

Tabla 7. Evolución del pH inicial con el tiempo

	pH inicial 2	pH inicial 4	pH inicial 6
Tiempo (min)	pH	pH	pH
1	2	4	6
2	3	5	6
3	4	6	7
4	5	7	8
5	7	8	9
6	9	10	10
7	11	10	11
8	11	11	11
9	11	11	11
10	11	11	11
12	11	11	11
15	11	11	11
18	11	11	11
20	11	11	11

Figura 19. Curvas de evolución del pH con el tiempo de filtración



Como se puede observar, en todos los casos la evolución de pH ocurre en los primeros 8 minutos de ensayo, luego de lo cual se estabiliza en 11.

Para calcular la cantidad de metal que se precipita, se realizaron ensayos blancos utilizando filtros sin arcilla, haciendo recircular soluciones de Cobre y Zinc de concentraciones entre 25 a 200 ppm durante treinta minutos. Con los resultados,

se calculó el porcentaje de metal que se precipita para cada concentración de la solución inicial, y los resultados globales se muestran a continuación (Tabla 8).

Tabla 8. Porcentaje de metal precipitado en filtros sin arcilla para diferentes concentraciones iniciales de solución de cobre y cinc

Co (ppm)	Ce (ppm)	% precipitado
25	25	0
50	48	5
80	76	5
100	92	8
130	120	8
150	140	10
180	162	10
200	180	10

Se observa en la Tabla 8 que cuando se emplean concentraciones iniciales menores a 50 ppm no hay precipitado, pero al aumentar la concentración inicial de solución el porcentaje de precipitado también aumenta. Esto se corrobora con los Diagramas de Pourbaix según los cuales a menores concentraciones de metal, el rango de estabilidad de las especies en solución aumenta.

4.3 Adsorción de cobre y cinc con filtros de arcilla natural

Con los resultados de los ensayos de adsorción con los filtros de arcilla natural, se trazaron las correspondientes isotermas, para soluciones sintéticas de pH inicial 2, 4 y 6 de cobre (ver Figura 20) y cinc (ver Figura 23) a diferentes concentraciones, a partir de los datos presentados en las Tablas 9, 10 y 11 para la adsorción de cobre y las Tablas 13, 14 y 15, para la adsorción de cinc.

Con el fin de establecer las cantidades exactas de metal precipitado y adsorbido, se realizó un balance de masa para cada ensayo, empleando la ecuación 17.

$$C_o = C_e + C_{pr} + C_{ads} \quad (17)$$

Donde:

C_{pr} = Cantidad de metal removido por precipitación en mg/L

C_{ads} = Cantidad de metal removido por adsorción en mg/L

Los valores de C_o y C_e corresponden a la concentración inicial y de equilibrio, del metal en la solución respectivamente, determinadas por espectrofotometría de absorción atómica. Con estos datos se calculó también el porcentaje de adsorción utilizando la ecuación 6. Los resultados de estos cálculos se muestran en las tablas 9, 10, 11, 13, 14 y 15.

Para los cálculos, la cantidad de metal que precipitó se asume como el porcentaje dado por los ensayos blanco realizados que se muestran en la Tabla 8 para cada concentración ensayada. En las tablas, q_e corresponde a la concentración de metal en la fase sólida, expresado como la cantidad de metal por gramo de arcilla (mg/g), y calculado mediante la Ecuación 7. Teniendo en cuenta que para cada ensayo de adsorción se utiliza un volumen de solución de metal de 0.12L, y que cada filtro contiene 20 gramos de arcilla, q_e en cada caso está dado por:

$$q_e = \frac{C_o - (C_e + C_{pr})}{20g} * 0.12L \quad (7)$$

4.3.1 Resultados de adsorción con soluciones sintéticas de cobre

Estos ensayos de adsorción se realizaron durante 30 minutos con soluciones, preparadas a partir de sulfato de cobre penta hidratado grado analítico, de pH inicial 2, 4 y 6 en un rango de concentración inicial de 0 a 230 ppm.

Tabla 9. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Cu. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial 6, concentración inicial (0 a 230ppm), filtros fabricados con arcilla bentonítica natural

Co (ppm)	Ce (ppm)	q _e adsorción(mg/g)	% adsorción	Metal adsorbido (ppm)	Metal precipitado (ppm)
0	0	0	0,0	0	0
6	4	0,012	33,3	2	0
19	14	0,030	26,3	5	0
30	19	0,066	36,7	11	0
35	22	0,078	37,1	13	0
38	24	0,084	36,8	14	0
62	38	0,125	33,7	21	3
72	48	0,122	28,3	20	4
80	56	0,120	25,0	20	4
98	74	0,115	19,5	19	5
105	81	0,094	14,9	16	8
116	91	0,094	13,6	16	9
138	110	0,102	12,3	17	11
156	128	0,074	7,9	12	16
206	180	0,032	2,6	5	21
230	204	0,018	1,3	3	23

En la Tabla 9 se observa que el máximo porcentaje de adsorción alcanzado fue de 37% para una solución de concentración inicial 35 ppm. A partir de este valor, con el aumento en la concentración inicial del metal el porcentaje de adsorción disminuye. Además el valor de q_e aumenta con el incremento de la concentración inicial de cobre en la solución, hasta un máximo de 0.12 mg Cu/g arcilla y luego empieza a disminuir hasta un valor de 0.018 mg de Cu/g de arcilla, esto debido a que al aumentar la concentración inicial, mayor es la cantidad de metal que se precipita como hidróxido disminuyendo la cantidad de metal que se puede adsorber. Se debe tener en cuenta también que q_e disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de metal pero manteniendo el mismo peso de arcilla.

Tabla 10. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Cu. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial 4, concentración inicial (0 a 214 ppm), filtros fabricados con arcilla bentonítica natural

Co (ppm)	Ce (ppm)	q_e adsorción(mg/)	% adsorción	Metal adsorbido (ppm)	Metal precipitado (ppm)
0	0	0	0,0	0	0
13	12	0,006	7,7	1	0
19	15	0,024	21,1	4	0
27	21	0,036	22,2	6	0
38	29	0,054	23,7	9	0
73	56	0,080	18,3	13	4
94	60	0,176	31,2	29	5
105	68	0,172	27,2	29	8
114	72	0,197	28,8	33	9
125	85	0,180	24,0	30	10
144	107	0,153	17,7	25	12
162	124	0,131	13,5	22	16
173	136	0,118	11,4	20	17
214	177	0,094	7,3	16	21

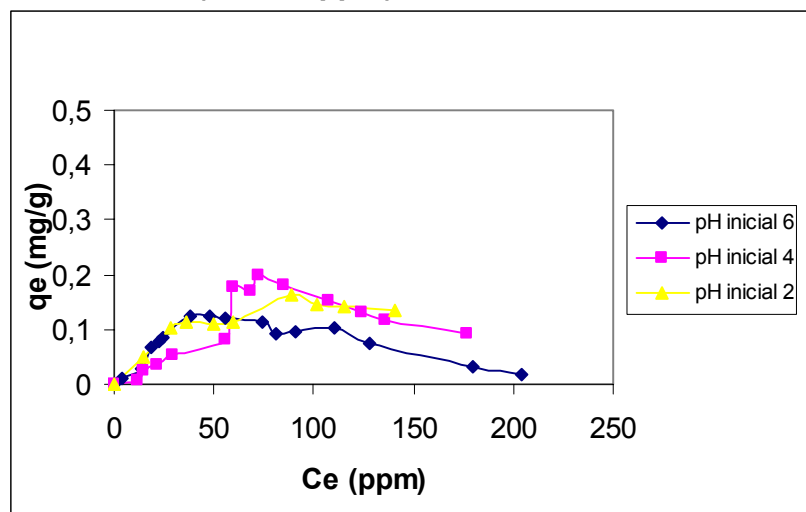
En la Tabla 10 se observa que el porcentaje de adsorción máximo es de 31% para una concentración de la solución inicial de 94 ppm de cobre. Empleando soluciones con concentraciones mayores a 94 ppm, el porcentaje de adsorción disminuye hasta llegar a un valor de 7.3% para una concentración inicial de 214 ppm de cobre. El valor de q_e tiene un máximo de 0.197 mgCu/g de arcilla cuando la concentración inicial de la solución de cobre es 114 ppm, y a concentraciones mayores el valor de q_e disminuye hasta un valor de 0.094 mg de Cu/g de arcilla, también debido a que mayores concentraciones el porcentaje de metal que se precipita es mayor, y posiblemente a que la cantidad de arcilla presente permanece constante.

Tabla 11. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Cu. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial 2, concentración inicial (0 a 172 ppm), filtros fabricados con arcilla bentonítica natural

Co (ppm)	Ce(ppm)	q_e adsorción(mg/g)	% adsorción	Metal adsorbido (ppm)	Metal precipitado (ppm)
0	0	0	0,0	0	0
23	15	0,048	34,8	8	0
45	28	0,102	37,8	17	0
58	36	0,115	32,9	19	3
72	50	0,110	25,6	18	4
83	60	0,113	22,7	19	4
122	89	0,161	22,0	27	6
133	102	0,146	18,3	24	7
146	115	0,142	16,2	24	7
172	141	0,134	13,0	22	9

En el caso de soluciones de cobre con pH inicial de 2, Tabla 11, se observa que el valor de % adsorción mas alto es de aproximadamente 38, y se presenta cuando la concentración inicial de la solución sintética de cobre es de 45 ppm. Para concentraciones superiores a 45 ppm, el porcentaje de adsorción disminuye hasta un valor de 13, con una concentración de 172 ppm de la solución de cobre. El valor de q_e aumenta y a partir de una concentración inicial de 122 ppm, se tienen valores entre 0.134 y 0.161 mgCu/g de arcilla.

Figura 20. Isothermas de adsorción de Cu con filtros fabricados con arcilla bentonítica natural. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial 6, 4 y 2, concentración inicial (0 a 230 ppm)

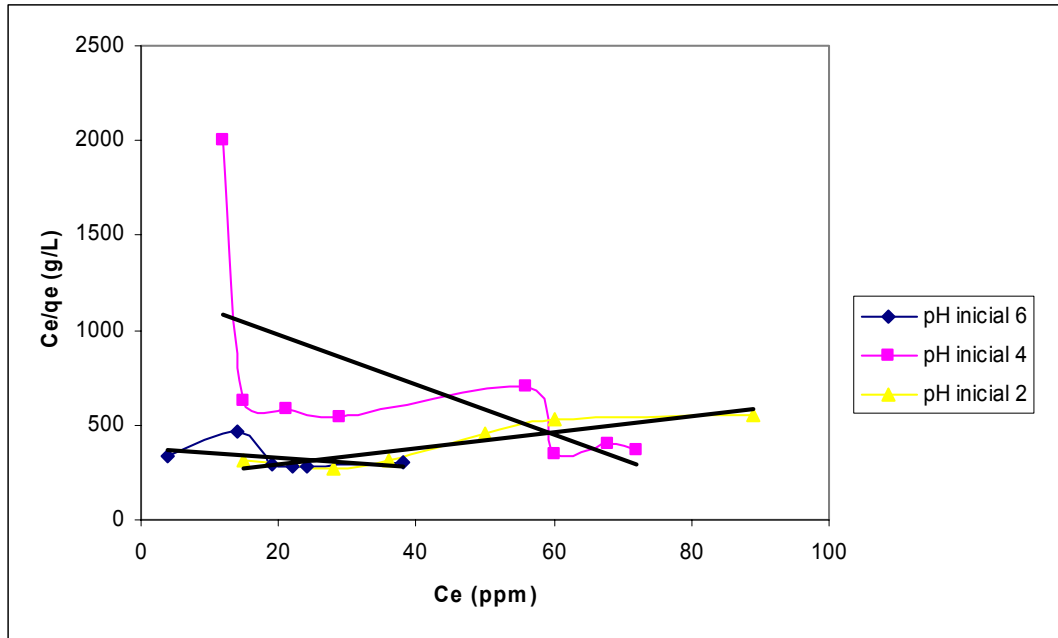


En la figura 20 se presentan las isothermas de adsorción correspondientes a las soluciones sintéticas de cobre para valores iniciales de pH 2, 4 y 6, expresadas en términos de la cantidad adsorbida de metal por gramo de arcilla (q_e).

Las tres isothermas tienen una forma similar y se pueden clasificar: como tipo S para las isothermas según Giles et al (1960). La dirección inicial de la curvatura indica que la adsorción se ve facilitada mientras aumenta la concentración del cobre en la solución para las isothermas de tipo S. ^[16] Como ya se había mencionado a concentraciones en equilibrio (C_e) mayores a 80 ppm, las isothermas muestran una disminución de q_e debido a que a mayores concentraciones la cantidad de metal que se precipita es mas alta.

Con base en los resultados obtenidos, se analizó el ajuste de los datos de adsorción a los modelos de Langmuir y Freundlich, como se muestra en las figuras 21 y 22, empleando las ecuaciones 2 y 4.

Figura 21. Ajuste al modelo de Langmuir para las isotermas de adsorción de Cu con filtros fabricados con arcilla bentonítica



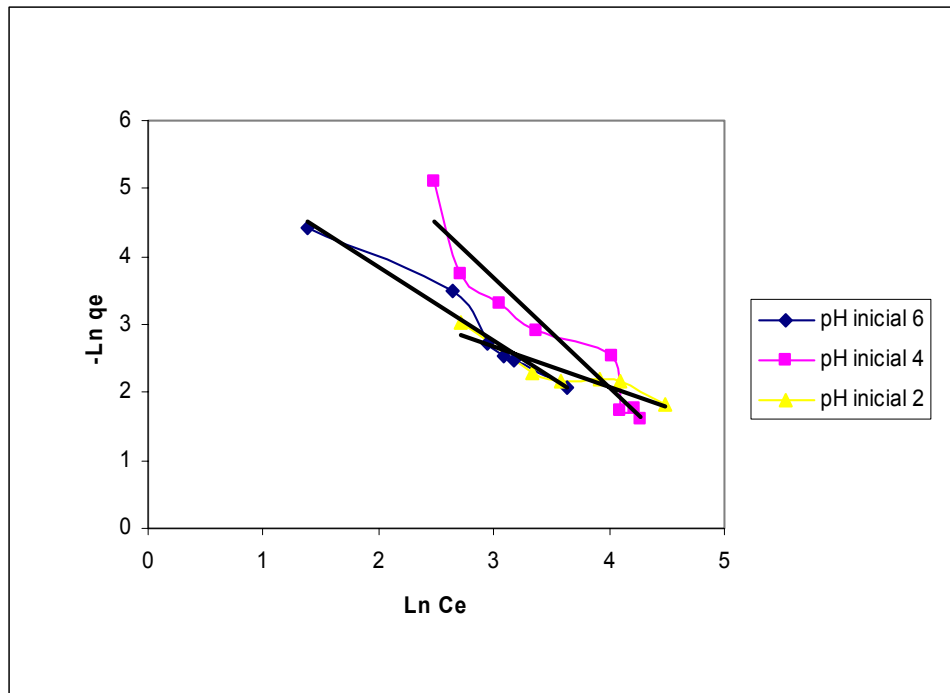
Este ajuste se realizó hasta el valor máximo de q_e que representa el punto de saturación de la arcilla.

Al hacer el análisis del ajuste del modelo de Langmuir a los resultados obtenidos para la adsorción de cobre, utilizando filtros fabricados con arcilla bentonítica (Figura 21), se observa que éste no representa correctamente el fenómeno de adsorción, ya que es necesario que los datos se ajusten aproximadamente a una línea recta para que se satisfaga el modelo.

Observando el coeficiente de correlación en el análisis del ajuste al modelo de Langmuir (Tabla 15), no se tiene una tendencia hacia una línea recta, lo que indica que es diferente el proceso de adsorción al representado por el modelo, el cual considera fenómenos de adsorción muy específicos. Para el caso del pH inicial 2 se obtiene valores del coeficiente de 0.81 pero no es tan bueno para ser representado por el modelo.

En la Figura 22, se presenta el ajuste de los datos de adsorción de cobre al modelo de Freundlich.

Figura 22. Ajuste al modelo de Freundlich para las isothermas de adsorción de Cu con filtros fabricados con arcilla bentonítica



Como se puede observar, los resultados de adsorción de cobre utilizando filtros fabricados con arcilla bentonítica, pueden ser representados por el modelo de Freundlich si se evalúan hasta el q_e máximo o la saturación del filtro por el metal en solución. La Tabla 15 muestra los coeficientes de correlación R^2 para cada uno de los valores de pH inicial ensayados, y los valores de los parámetros de Freundlich según la regresión lineal realizada.

Como se observa en la Tabla 15, los coeficientes de regresión R^2 son buenos en el caso de la arcilla sin modificar, para los valores de pH 6 y 4, por otro lado, el ajuste al modelo de Freundlich para la arcilla sin modificar a pH de 2 presenta valores de R^2 de alrededor 0.85.

Cuando las isothermas de adsorción son cóncavas hacia el eje de las abscisas es decir cuando $n > 1$, la isoterma se llama favorable ya que se puede obtener una buena adsorción aún a concentraciones bajas de soluto. Las isothermas cóncavas hacia el eje de las ordenadas o sea para $n < 1$, se llaman desfavorables.

4.3.2 Resultados de adsorción con soluciones sintéticas de cinc

A continuación se muestran los resultados para los ensayos de adsorción de cinc en soluciones con pH inicial de 2, 4 y 6.

Tabla 12. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Zn. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial de la solución 6, concentración inicial (0 a 230ppm), filtros fabricados con arcilla bentonítica natural

Co (ppm)	Ce (ppm)	qe adsorción(mg/g)	% adsorción	Metal adsorbido (ppm)	Metal precipitado(ppm)
0	0	0	0,0	0	0
26	22	0,024	15,4	4	0
53	46	0,042	13,2	7	0
79	65	0,060	12,7	10	4
112	92	0,066	9,9	11	9
120	97	0,080	11,2	13	10
135	99	0,151	18,7	25	11
140	101	0,167	19,9	28	11
153	113	0,148	16,1	25	15
164	125	0,136	13,8	23	16
170	132	0,126	12,4	21	17
177	138	0,128	12,0	21	18
193	156	0,106	9,2	18	19

En la Tabla 12 se puede observar que, se logró un porcentaje de adsorción máximo de 19.9% cuando se emplearon soluciones de cinc de concentración inicial 140 ppm y pH inicial 6. Además la capacidad máxima de adsorción de Cinc lograda con el filtro cuando se utilizan soluciones de cinc de pH 6, es de 0.167 mg Zn/g arcilla para una concentración inicial de 140 ppm de Cinc. Según los datos

obtenidos, el valor de q_e aumenta en el rango de concentraciones de 0 a 140 ppm y a valores mayores a 140 ppm empieza a disminuir debido a que a mayor concentración inicial el porcentaje de metal precipitado es mayor, y además es posible que el filtro presente cierto nivel de saturación de la arcilla por el metal.

Tabla 13. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Zn. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial de la solución 4, concentración inicial 0 a 230ppm, filtros fabricados con arcilla bentonítica natural

Co (ppm)	Ce (ppm)	q_e adsorción(mg/g)	% adsorción	Metal adsorbido (ppm)	Metal precipitado(ppm)
0	0	0	0,0	0	0
15	14	0,006	6,7	1	0
31	28	0,018	9,7	3	0
50	45	0,030	10,0	5	0
62	55	0,023	6,3	4	3
88	76	0,046	8,6	8	4
97	83	0,055	9,4	9	5
108	93	0,038	5,9	6	9
123	104	0,055	7,4	9	10
169	137	0,091	8,9	15	17
197	157	0,122	10,3	20	20
222	173	0,161	12,1	27	22

Según la Tabla 13, a pH inicial de 4, la máxima adsorción de cinc lograda es de 0.161 mg Zn/g arcilla, correspondiente a la mayor concentración inicial ensayada. El porcentaje de adsorción aumenta con el aumento de la concentración inicial de la solución hasta 12% de adsorción, para el rango de concentración inicial estudiado de 0-220 ppm. Para estas soluciones de pH 4, el porcentaje de adsorción aumenta progresivamente al aumentar la concentración de metal, así como también aumenta el valor de q_e .

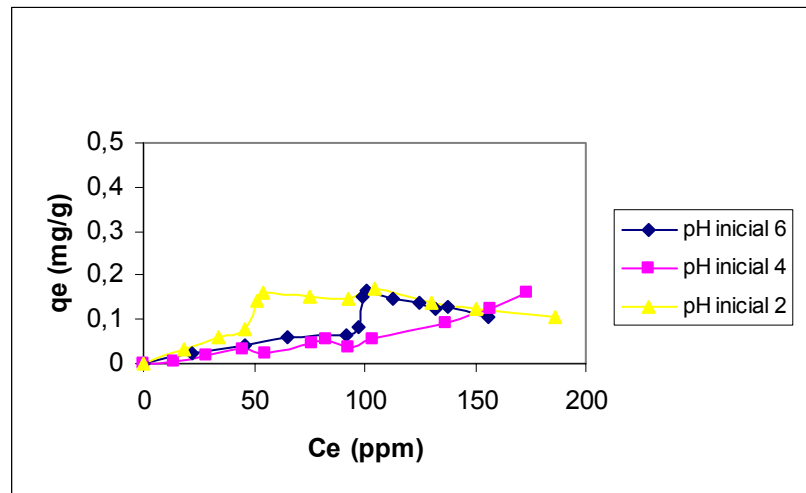
Tabla 14. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Zn. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial de la solución 2, concentración inicial 0 a 230ppm, filtros fabricados con arcilla bentonítica natural

Co (ppm)	Ce (ppm)	q _e adsorción(mg/g)	% adsorción	Metal adsorbido (ppm)	Metal precipitado(ppm)
0	0	0	0,0	0	0
23	18	0,030	21,7	5	0
44	34	0,060	22,7	10	0
62	46	0,077	20,8	13	3
79	51	0,144	30,4	24	4
85	54	0,161	31,5	27	4
109	75	0,152	23,2	25	9
128	93	0,149	19,3	25	10
145	105	0,170	19,6	28	12
170	130	0,138	13,5	23	17
190	150	0,126	11,1	21	19
226	186	0,104	7,7	17	23

Los resultados de la Tabla 14, muestran una máxima capacidad de adsorción de Cinc de 0.170 mg Zn/g arcilla cuando se emplea una concentración inicial de 145 ppm. El porcentaje de adsorción máximo de 31.5% se logró para una concentración inicial de 85 ppm. A partir de allí, el valor de q_e empieza a disminuir hasta un valor de 0.10 mg de Cinc/g de arcilla cuando la concentración inicial es de 226 ppm. Al igual que en los casos anteriores, el descenso en el porcentaje de adsorción se puede deber al efecto del aumento de la concentración sobre la cantidad de metal precipitado y sobre el nivel de saturación de la arcilla.

En la Figura 23 se presentan las isotermas de adsorción de cinc expresadas en términos de q_e.

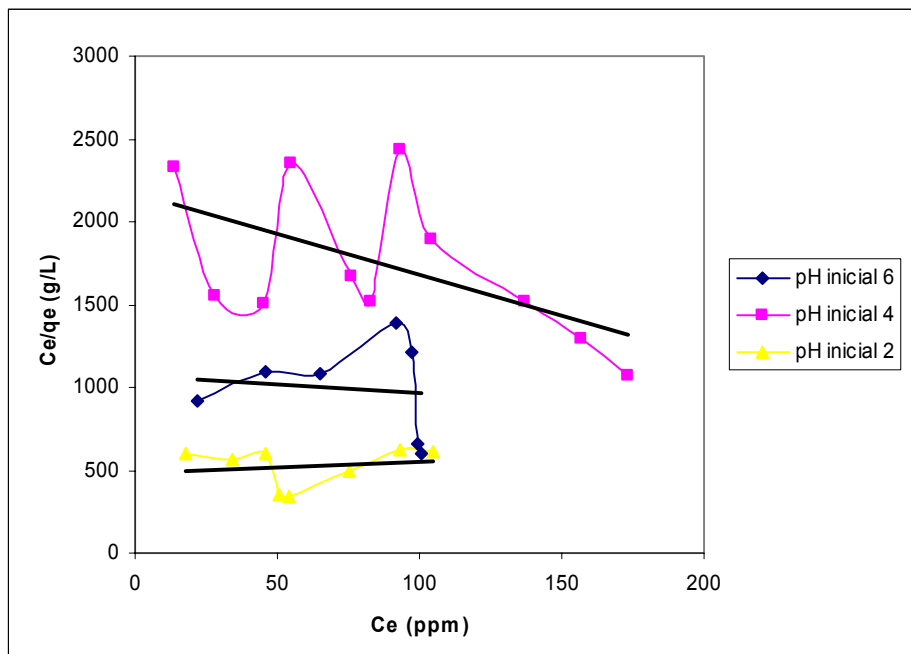
Figura 23. Isotermas de adsorción de Zn con filtros fabricados con arcilla bentonítica natural. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial 6, 4 y 2, concentración inicial (0 a 230 ppm)



Las isotermas que son cóncavas hacia arriba como es el caso de la presentada para la adsorción de cinc a partir de soluciones con pH inicial 4, son las llamadas isotermas desfavorables debido a que se obtienen cargas de sólido relativamente bajas para todo el rango de concentraciones estudiado. Por otro lado las isotermas obtenidas a pH 6 y 2, se pueden clasificar como tipo S2 según Giles ^[16], lo cual indica una influencia de las características de la solución sobre la adsorción.

A continuación se observan las gráficas para analizar el ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich correspondientes a las Isotermas elaboradas de la figura 23.

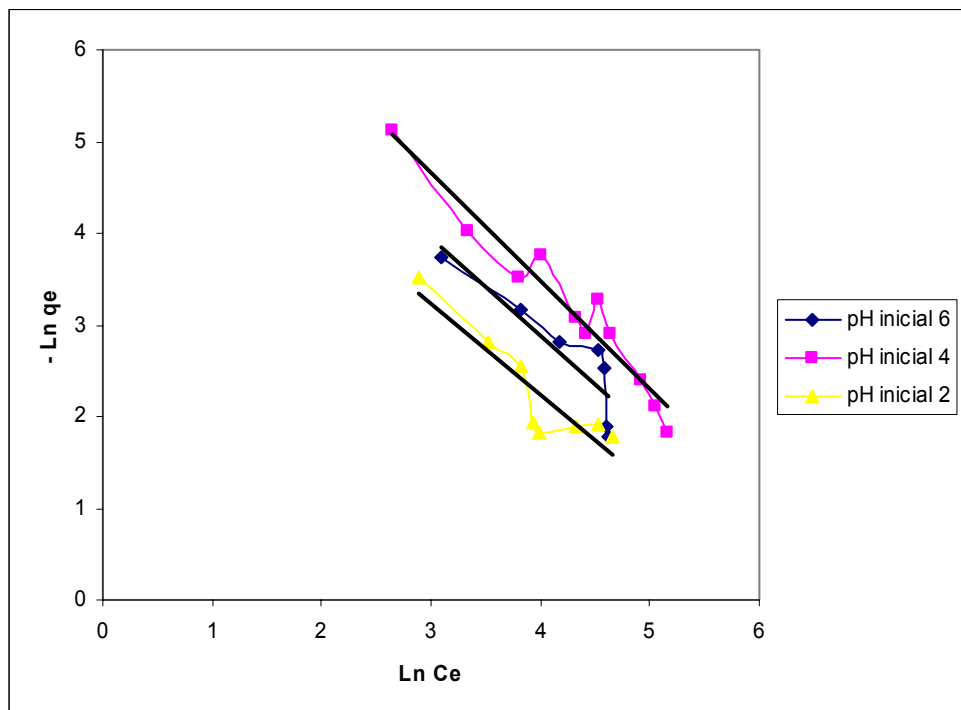
Figura 24. Ajuste al modelo de Langmuir de las isothermas de adsorción de Zn con filtros fabricados con arcilla bentonítica



Se observa que la linearización necesaria para poder evaluar los parámetros del modelo de adsorción de Langmuir no se logra. Los valores de los índices de correlación (R^2) para analizar el ajuste de los modelos a las isothermas elaboradas se muestran en la Tabla 15.

Se observa que los valores de R^2 están lejos a la unidad, indicando que la adsorción del metal no se ajusta al modelo de Langmuir bajo las condiciones experimentales empleadas en este trabajo.

Figura 25. Ajuste al modelo de Freundlich de las isothermas de adsorción de Zn con filtros fabricados con arcilla bentonítica



En la Figura 25 se presenta el ajuste de los datos de adsorción de cinc al modelo de Freundlich. Se observa que en general, los datos permiten ser linearizados, por lo cual este modelo parece mas adecuado para expresar en forma matemática el fenómeno de adsorción que se presenta. Los valores de R^2 para poder evaluar la linearización del ajuste de los modelos al sistema de adsorción se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir para las isotermas de adsorción de Cu y Zn con filtros fabricados con arcilla natural

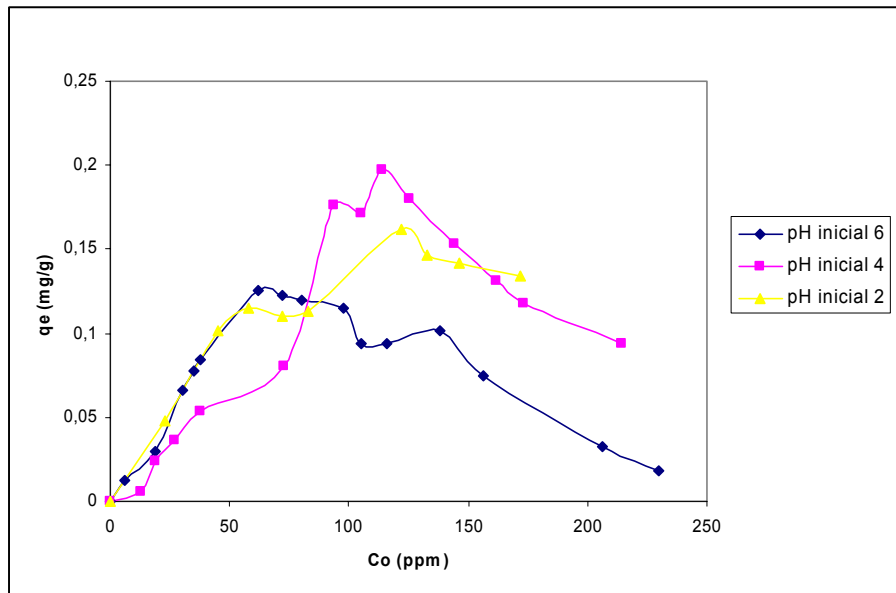
pH	Cobre				Cinc			
	Langmuir	Freundlich			Langmuir	Freundlich		
	R2	R2	n	Kf (mg/g)	R2	R2	n	Kf (mg/g)
6	0.1557	0.9553	0.92	2.43*10 ⁻³	0.0151	0.796	0.93	7.76*10 ⁻⁴
4	0.3604	0.9083	0.63	2.09*10 ⁻⁴	0.3190	0.942	0.85	2.78*10 ⁻⁴
2	0.8102	0.8416	1.69	1.15*10 ⁻²	0.0336	0.837	0.99	1.9*10 ⁻³

Como se observa en la Tabla 15, los coeficientes de regresión R^2 son altos especialmente a un pH inicial 4. En el caso de pH 6 y 2 se presentaron valores de R^2 de 0.796 y 0.837, respectivamente.

4.3.3 Capacidad de adsorción de cobre y cinc con filtros de arcilla bentonítica natural

La capacidad de adsorción para cada filtro se expresa como la cantidad de soluto adsorbido por gramo de arcilla (q_e). Entre mayor sea este valor, mayor será la capacidad de adsorción del filtro. Para analizarlo se construyó la gráfica q_e vs concentración inicial de cobre y cinc en la solución para el filtro elaborado con arcilla bentonítica natural (figuras 26 y 27).

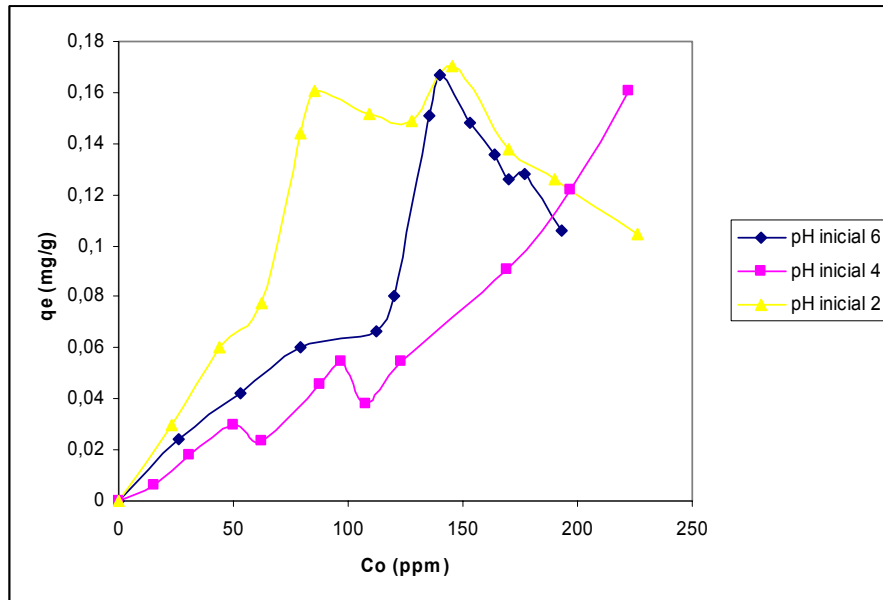
Figura 26. Capacidad de adsorción de Cu de los filtros fabricados con arcilla bentonítica natural, para diferentes valores de pH inicial de la solución. Tiempo de contacto 30 minutos



Se pudo observar que la capacidad de adsorción de cobre para filtros fabricados con arcilla bentonítica natural varía notablemente según el pH y la concentración inicial de la solución. Cuando se emplearon altas concentraciones de Cu, mayores a 80 ppm, se encontró una mayor capacidad de adsorción para las soluciones con pH inicial de 4, ya que el valor alcanzado por el q_e es mayor a 0.20 mgCu/g de arcilla cuando logra el equilibrio. Por otro lado, para bajas concentraciones de metal, menores a 80 ppm, la mejor capacidad de adsorción del filtro se logra cuando el pH de la solución inicial era de 6, aunque seguido muy de cerca por la solución de pH 2.

Si observamos el valor de q_e para las soluciones con pH inicial de 2 y 6, este no logra llegar a 0.20 mgCu/g de arcilla. A valores por encima de 80 ppm se obtiene un valor mayor en la capacidad de adsorción para pH 2 en comparación con el pH 6, y en todos los casos el porcentaje de adsorción comienza a disminuir después de que logra el valor máximo.

Figura 27. Capacidad de adsorción de Zn de los filtros fabricados con arcilla bentonítica natural, para diferentes valores de pH inicial de la solución. Tiempo de contacto 30 minutos



En la Figura 27 se presenta el gráfico q_e vs C_o , que permite evaluar la capacidad de adsorción de cinc del filtro fabricado con arcilla bentonítica natural. La capacidad máxima de adsorción de cinc fue de aproximadamente 0.16 mg/g arcilla, para el caso en el que se utilizaron soluciones de pH inicial 6 y 2. Cuando se utilizan soluciones de pH inicial 4, q_e aumenta con el aumento de la concentración inicial, para todo el rango estudiado (0-230 ppm). Este último comportamiento difiere en gran medida de todos los demás casos estudiados.

De forma general se observa que la cantidad de metal adsorbida por unidad de masa (q_e), se incrementa con el aumento de la concentración inicial de metal en la solución y luego empieza a disminuir (excepto a pH 4) debido posiblemente al aumento de precipitación del metal. Esta observación es común, en procesos en los que se utiliza arcilla como adsorbente de metales en solución ^[8].

4.4 Adsorción de cobre y cinc con filtros de arcilla modificada

La modificación de los filtros fabricados con arcilla natural, se realizó en las condiciones previamente establecidas, haciendo recircular a través del filtro la solución modificadora de dodecilsulfato de sodio 80mM, durante una hora.

Los filtros se ensayaron a 1, 2 y 4 horas de modificación para determinar el tiempo de contacto, entre el filtro y la solución modificadora mas apropiado para aumentar la capacidad de adsorción. Los resultados obtenidos a 2 y 4 horas de modificación no mostraron una gran diferencia con los obtenidos a 1 hora, y por lo tanto se estableció una hora de modificación para todos los casos.

4.4.1 Adsorción con soluciones sintéticas de cobre con arcilla modificada

Estos ensayos de adsorción se realizaron durante 30 minutos con soluciones preparadas a partir de sulfato de cobre penta hidratado grado analítico, de pH inicial 2, 4 y 6 en un rango de concentración inicial de 0 a 205 ppm de cobre. A partir de los resultados obtenidos siguiendo la metodología descrita, se trazaron las correspondientes isotermas de adsorción para soluciones sintéticas de pH inicial 2, 4 y 6, como se muestra en la Figura 28, de acuerdo con los datos de las Tablas 16,17 y 18.

Tabla 16. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Cu con arcilla bentonítica modificada durante una hora con dodecilsulfato de sodio 80mM y 30 minutos de contacto solución/arcilla. pH inicial 6

Co (ppm)	Ce (ppm)	q _e adsorción(mg/g)	% adsorción	Metal adsorbido (ppm)	Metal precipitado(ppm)
0	0	0	0,0	0	0
12	9,6	0,014	20,0	2	0
36	28	0,048	22,2	8	0
71	36,5	0,186	43,6	31	4
98	42	0,307	52,1	51	5
104	43,6	0,312	50,1	52	8
113	53,2	0,305	44,9	51	9
130	66	0,322	41,2	54	10
153	90	0,286	31,2	48	15
167	103	0,284	28,3	47	17
190	126	0,270	23,7	45	19
205	141	0,261	21,2	44	21

La Tabla 16 presenta los resultados de la remoción de metal para las soluciones de cobre a pH 6, y la concentración en equilibrio después del ensayo de adsorción C_e . Los porcentajes de adsorción y el q_e se calcularon mediante las ecuaciones 6 y 7 respectivamente. Se observó un mayor porcentaje de adsorción (52%) cuando la concentración inicial de la solución fue de 98 ppm, y a partir de esta concentración el porcentaje de adsorción disminuyó hasta un valor de 21.2% para una concentración de 205 ppm. Esta observación es bastante común^[8], como ya se había mencionado, y esta seguramente relacionada con la saturación de los sitios activos sobre la arcilla y/o los efectos de precipitación a altas concentraciones de metal

Tabla 17. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Cu con arcilla bentonítica modificada durante una hora con dodecilsulfato de sodio 80mM y 30 minutos de contacto solución/arcilla. pH inicial 4

Co (ppm)	Ce (ppm)	qe adsorción(mg/g)	% adsorción	Metal adsorbido (ppm)	Metal precipitado(ppm)
0	0	0	0,0	0	0
22	17	0,030	22,7	5	0
39	29	0,060	25,6	10	0
65	41	0,125	31,9	21	3
82	49	0,173	35,2	29	4
102	58	0,215	35,1	36	8
116	63	0,262	37,7	44	9
124	64	0,300	40,4	50	10
138	75	0,312	37,7	52	11
146	83	0,308	35,2	51	12
160	98	0,276	28,8	46	16
184	121	0,268	24,2	45	18
204	141	0,256	20,9	43	20

En la tabla 17 se presentan las concentraciones iniciales (C_o) y de equilibrio (C_e) con su respectivo porcentaje de adsorción y carga presente en el filtro (q_e), para soluciones de cobre con pH 4.

Se observó un incremento en el porcentaje de adsorción hasta un valor de 40.4 para la concentración inicial de 124 ppm. A concentraciones de cobre mayores a 124 ppm, el porcentaje de adsorción presentó una progresiva disminución, pero el valor de q_e permaneció entre 0.26 y 0.31, reflejando en cierta medida la posible saturación de la arcilla. Resultados semejantes han sido reportados ^[8].

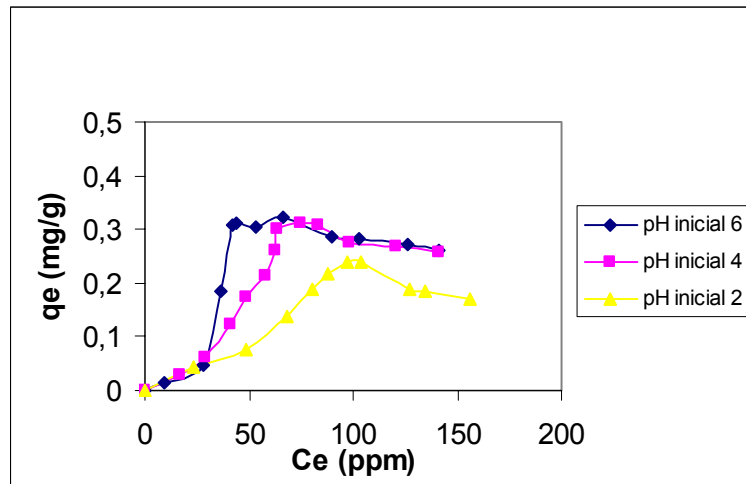
Tabla 18. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Cu con arcilla bentonítica modificada durante 1 hora con dodecilsulfato de sodio 80mM y 30 minutos de contacto solución/arcilla. pH inicial 2

Co (ppm)	Ce (ppm)	qe adsorción (mg/g)	% adsorción	Metal adsorbido (ppm)	Metal precipitado(ppm)
0	0	0	0,0	0	0
30	23	0,042	23,3	7	0
65	49	0,077	19,6	13	3
96	68	0,139	24,2	23	5
121	80	0,188	25,9	31	10
135	88	0,217	26,8	36	11
149	97	0,240	26,9	40	12
160	104	0,240	25,0	40	16
176	127	0,188	17,8	31	18
184	135	0,184	16,6	31	18
205	156	0,171	13,9	29	21

En la Tabla 18 se observan los resultados para la adsorción de cobre en filtros de arcilla modificada para soluciones con pH 2. Al igual que en casos anteriores en general se observa bajos niveles de adsorción, que no superan el 27 %. Inicialmente ocurre un incremento y luego una disminución en el porcentaje de adsorción. El máximo porcentaje de adsorción se obtuvo con una concentración inicial de 149 ppm, disminuyendo posteriormente hasta un valor de 13.9 a una concentración inicial de 205 ppm.

Con los resultados presentados en las Tablas 16,17 y 18 se elaboraron las correspondientes isotermas de adsorción para el filtro fabricado con arcilla bentonítica modificada, para diferentes concentraciones iniciales de solución y pH iniciales de Cu 2, 4 y 6. (Figura 28).

Figura 28. Isotermas de adsorción de Cu con filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada por 1h con SDS 80mM. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial 6, 4 y 2



En la Figura 28 se presentan las tres isotermas de adsorción, obtenidas a partir de soluciones sintéticas de cobre para pH iniciales de 2, 4 y 6.

Las isotermas de adsorción para pH 6, 4 y 2 se pueden clasificar como tipo S según Giles et al (1960). Este tipo de isoterma indica: i) una interacción específica entre soluto y adsorbente; ii) una atracción intermolecular moderada y iii) competencia entre el soluto, el solvente y moléculas adsorbidas por los sitios específicos de adsorción [16]. El valor de q_e para las isotermas de pH inicial 6 y 4 se estabiliza en un valor cercano a 0,3 como se observa en la Figura 28, para un rango de concentraciones en equilibrio (C_e) mayores a 50 ppm.

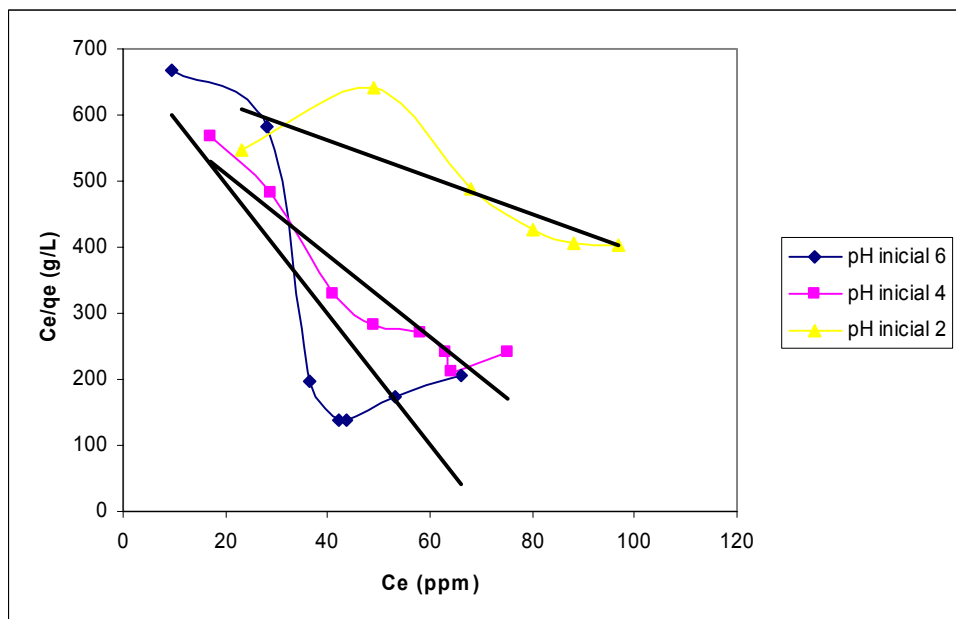
En la isoterma de adsorción para pH inicial 2, el valor de q_e llega a un valor máximo cercano a 0,22 mg/g, para un rango de concentraciones en equilibrio (C_e) mayor a 100 ppm.

Como se puede observar, al emplear filtros con arcilla modificada se lograron comportamientos de cobre bastante uniformes, lográndose una mayor adsorción

de metal por gramo de arcilla a medida que aumenta la concentración y el pH de la solución, hasta que se produce la saturación de la arcilla.

Al igual que se hizo con anterioridad, al análisis del ajuste de los resultados de la adsorción a los modelos conocidos de Langmuir y Freundlich se realizó en el rango de concentración entre C_0 y la capacidad máxima de adsorción del filtro (q_e), con el fin de disminuir el efecto de la saturación de los sitios activos de la arcilla. Además, para las tres isotermas se observa una pequeña disminución en q_e después que se logra el valor máximo, esto debido a que con mayores concentraciones de la solución inicial el porcentaje de metal precipitado es mayor.

Figura 29. Ajuste al modelo de Langmuir para las isotermas de adsorción de Cu con filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada con SDS 80mM



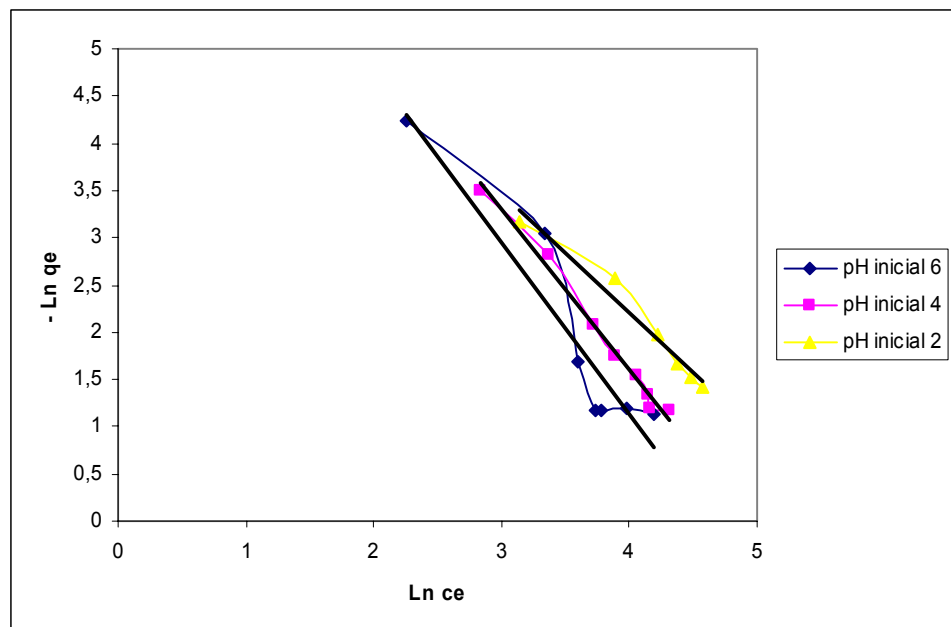
Como se observa en la Figura 29, al igual que en los filtros de arcilla sin modificar, el modelo de Langmuir no representa de manera adecuada todos los datos obtenidos.

Los índices de correlación obtenidos para cada pH se observan en la Tabla 22.

En general, se observa que el índice de correlación para pH 2 y 6 esta alejado de la unidad, lo cual indica un pobre ajuste al modelo de adsorción. A pH 4 se observa, no obstante que para bajas concentraciones de metal (menores a 70 ppm) el modelo de Langmuir podría representar de manera apropiada los datos.

En la Figura 30 se muestra el ajuste de los datos al modelo de Freundlich.

Figura 30. Ajuste al modelo de Freundlich de las isothermas de adsorción de Cu con filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada con SDS 80mM



En la Figura 30 se observa que los resultados de adsorción de cobre para filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada, pueden ser representados por el modelo de Freundlich ya que a dicho modelo es posible ajustarlo mediante la linearización de la ecuación (4). En la Tabla 22 se presentan los valores del índice de correlación y los parámetros de Freundlich para cada caso.

Como se observa en la Tabla 22, los coeficientes de regresión R^2 son altos en el caso de la arcilla bentonítica modificada para la adsorción de cobre ya que se

acercan a la unidad, especialmente para pH inicial de 4 y 2. En el caso de soluciones con pH 6, el modelo de Freundlich presenta valores de R^2 de 0.8931.

4.4.2 Adsorción con soluciones sintéticas de cinc con arcilla modificada

En la Tabla 19 se puede observar que cuando se utilizan filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada para adsorber cinc a partir de soluciones de pH inicial 6, la máxima capacidad de adsorción (q_e) del filtro es de 0.151 mg Zn/g para una concentración inicial de 148 ppm. A esta concentración se obtuvo un porcentaje de adsorción máximo de 25%. El resultado de adsorción para este metal es evidentemente inferior al logrado bajo las mismas condiciones para el cobre (50%), aunque es similar al logrado con filtros de arcilla sin modificar.

Tabla 19. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Zn con arcilla bentonítica modificada durante 1 hora con dodecilsulfato de sodio 80mM y 30 minutos de contacto solución/arcilla. pH inicial 6

Co (ppm)	Ce (ppm)	q_e adsorción (mg/g)	% adsorción	Metal adsorbido (ppm)	Metal precipitado(ppm)
0	0	0	0,0	0	0
31	24	0,042	22,6	7	0
73	56	0,080	18,3	13	4
87	64	0,112	21,4	19	4
106	77	0,123	19,4	21	8
127	95	0,131	17,2	22	10
148	111	0,151	17,0	25	12
160	120	0,144	15,0	24	16
187	146	0,134	11,9	22	19
199	158	0,127	10,6	21	20
205	164	0,123	10,0	21	21

En la Tabla 20 se muestran los resultados de remoción de cinc con pH inicial 4.

Tabla 20. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Zn con arcilla bentonítica modificada durante 1 hora con dodecilsulfato de sodio 80mM y 30 minutos de contacto solución/arcilla. pH inicial 4

Co (ppm)	Ce (ppm)	qe adsorción (mg/g)	% adsorción	Metal adsorbido (ppm)	Metal precipitado(ppm)
0	0	0	0,0	0	0
30	23	0,042	23,3	7	0
62	44	0,089	24,0	15	3
78	51	0,139	29,6	23	4
92	60	0,164	29,8	27	5
96	64	0,163	28,3	27	5
101	72	0,126	20,7	21	8
111	79	0,139	20,8	23	9
138	98	0,174	21,0	29	11
161	114	0,185	19,2	31	16
197	149	0,170	14,4	28	20
209	162	0,157	12,5	26	21

La capacidad de adsorción de cinc del filtro fabricado con arcilla bentonítica modificada es de 0.185 mg Zn/g arcilla, para una concentración inicial de 161 ppm. De igual forma para este caso se alcanza un porcentaje de adsorción máximo de 29.8% cuando se utilizan soluciones de concentración inicial de 92 ppm.

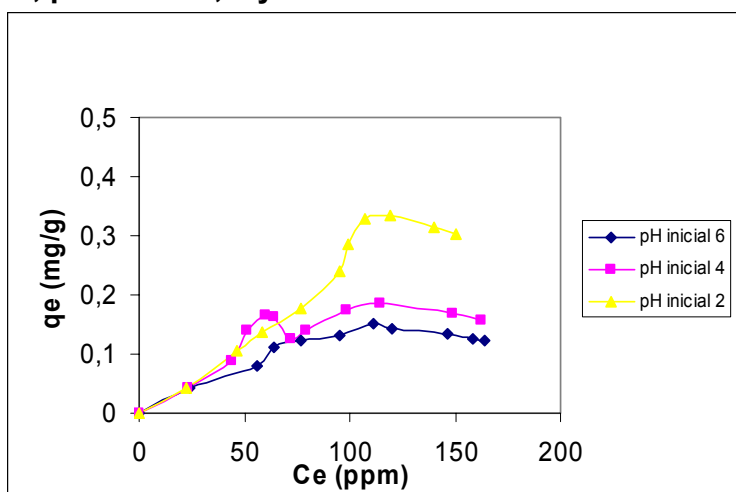
Tabla 21. Remoción de metal a partir de soluciones sintéticas de Zn con arcilla bentonítica modificada durante 1 hora con dodecilsulfato de sodio 80mM y 30 minutos de contacto solución/arcilla. pH inicial 2

Co (ppm)	Ce (ppm)	qe adsorción (mg/g)	% adsorción	Metal adsorbido (ppm)	Metal precipitado(ppm)
0	0	0	0,0	0	0
29	22	0,042	24,1	7	0
67	46	0,106	26,3	18	3
85	58	0,137	26,8	23	4
116	77	0,178	25,6	30	9
150	95	0,240	26,7	40	15
163	99	0,286	29,3	48	16
180	107	0,330	30,6	55	18
194	119	0,334	28,7	56	19
214	130	0,376	29,3	63	21
223	150	0,304	22,7	51	22

En la Tabla 21 se presentan los resultados de la adsorción de cinc a partir de soluciones de pH inicial 2 en un rango de concentración inicial de 0-223 ppm, utilizando filtros fabricados con arcilla modificada. Se puede observar que el mejor porcentaje de adsorción (30%) se logra a concentraciones de cinc de 180 ppm; en esas condiciones, la capacidad de adsorción evaluada q_e es de alrededor de 0,33mg/g de arcilla

A continuación se presentan las isothermas de adsorción de Zn que se elaboraron a partir de los datos que se presentaron en las tablas 19, 20 y 21, expresadas al igual que antes en términos de q_e .

Figura 31. Isothermas de adsorción de Zn con filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada por 1h con SDS 80mM. 30 minutos de contacto solución/arcilla, pH inicial 6, 4 y 2

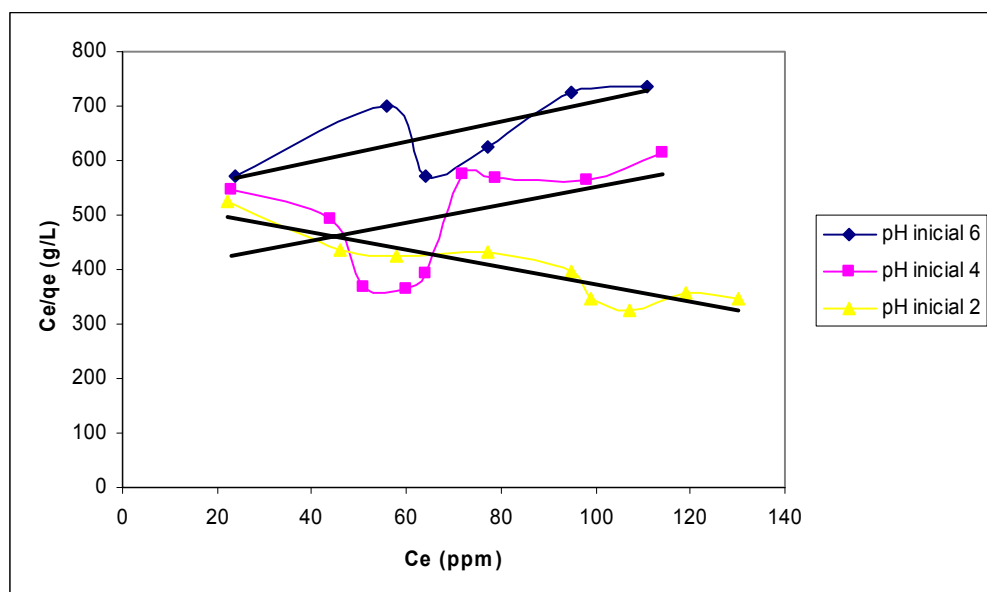


En la Figura 31 se presentan las isothermas obtenidas para la adsorción de cinc, a partir de soluciones de pH inicial 6,4 y 2 en un rango de concentración inicial de 0-230 ppm, utilizando filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada con SDS 80 mM. Se observa que las isothermas para las soluciones de pH inicial 6 y 4 son del tipo S4 y la isoterma para el pH inicial 2 es del tipo S2, según la clasificación de Giles (ver figura 5), lo que indica una adsorción cooperativa en la cual el solvente de la solución interfiere en el proceso de adsorción.

La mayor carga de metal por gramo de arcilla, 0.32 mg Zn/g arcilla, se obtiene cuando se utilizan soluciones de pH inicial 2. Cuando se utilizan soluciones de pH inicial 4 y 6, se alcanzan valores máximos de 0.18 y 0.15 mg Zn/g arcilla, respectivamente.

Las isothermas de adsorción de la figura 31, se analizaron mediante el ajuste a los modelos de Langmuir (figura 32) y Freundlich (figura 33), graficando los valores obtenidos para la correspondiente linealización según las ecuaciones (2) y (4), respectivamente.

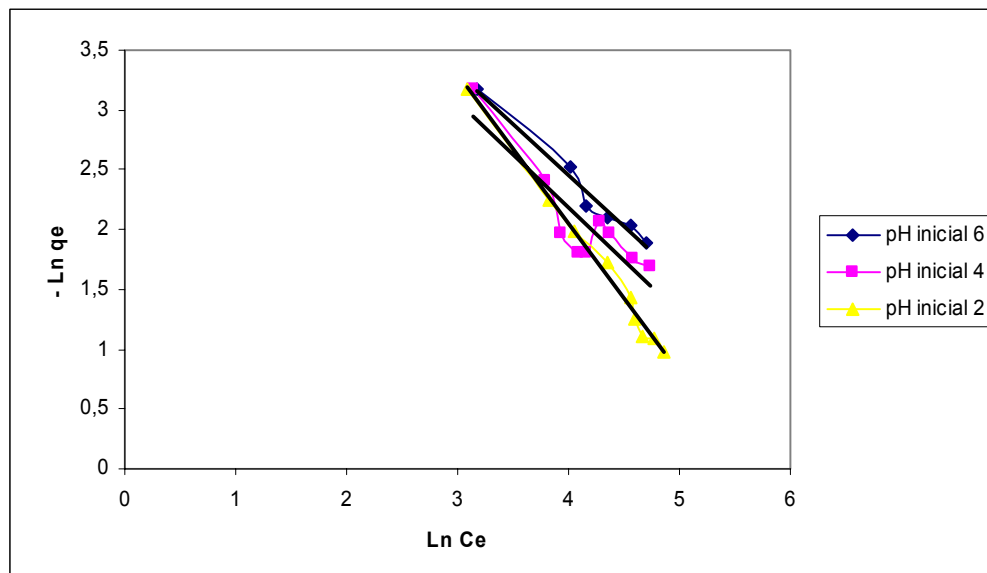
Figura 32. Ajuste al modelo de Langmuir de las isothermas de adsorción de Zn con filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada



Se observa en el análisis al ajuste del modelo de Langmuir, que el modelo no representa los datos de los ensayos realizados para la adsorción de Cinc a partir de un filtro fabricado con arcilla bentonítica modificada. Esto se corrobora con los valores del índice de correlación que se obtuvo para el ajuste, que se observa en la Tabla 22.

A continuación (Figura 33) se muestra el ajuste de los datos al modelo de Freundlich.

Figura 33. Ajuste al modelo de Freundlich de las isotermas de adsorción de Zn con filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada



En la Figura 33 se observa que los resultados de adsorción de cinc para filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada, pueden ser representados adecuadamente por el modelo de Freundlich, mediante la linearización expresada por la Ecuación 4. A continuación (Tabla 22) se presentan los valores del coeficiente de correlación y los parámetros de Freundlich para cada pH.

Tabla 22. Ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir para las isotermas de adsorción de Cu y Zn con flitros fabricados con arcilla modificada

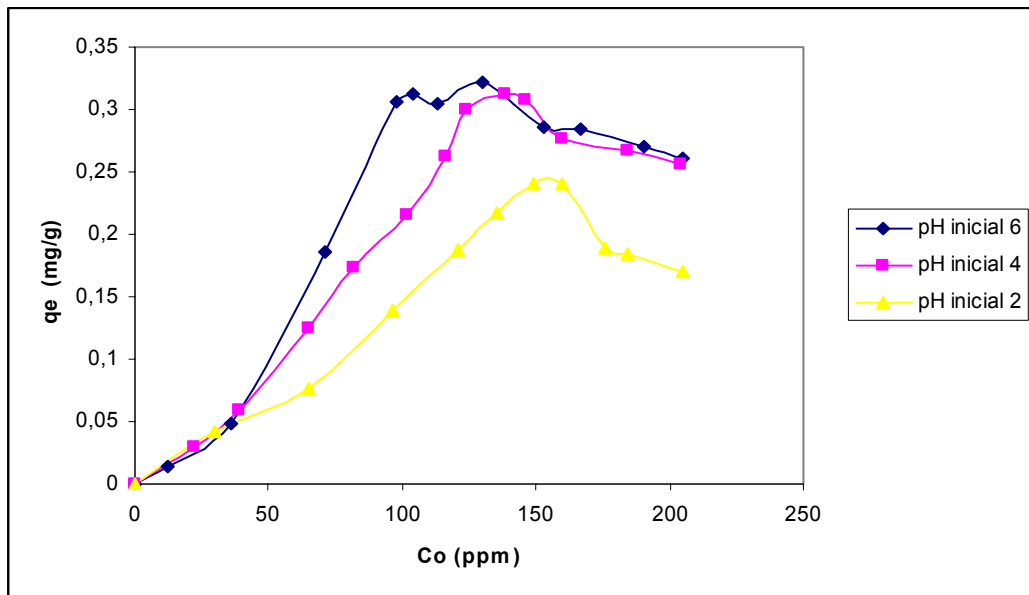
	Cobre				Cinc			
	Langmuir	Freundlich			Langmuir	Freundlich		
pH	R2	R2	n	Kf (mg/g)	R2	R2	n	Kf (mg/g)
6	0.6263	0.8931	0.55	2.13*10-3	0.5566	0.9692	1.18	2.86*10-3
4	0.8884	0.9889	0.59	2.36*10-3	0.2142	0.8123	1.13	3.29*10-3
2	0.6482	0.9653	0.79	7.34*10-4	0.3999	0.9773	0.84	1.11*10-3

Como se observa en la Tabla 22, los coeficientes de regresión R^2 son altos en el caso de la arcilla bentonítica modificada para la adsorción de cinc ya que se acercan a la unidad para pH inicial 6 y 2; para la solución con pH 4, el modelo de Freundlich presenta valores de R^2 de 0.8123.

4.4.3 Capacidad de adsorción de Cu y Zn con filtros de arcilla modificada

Como se menciona anteriormente, la capacidad de adsorción para cada filtro se expresa en términos de la cantidad de soluto adsorbido por gramo de arcilla (q_e). Que entre mayor sea, mayor será la capacidad de adsorción del filtro. Para analizar esto se construyó la gráfica q_e vs concentración inicial de cobre y cinc en la solución para el filtro elaborado con arcilla bentonítica modificada con SDS 80mM (Figuras 34 y 35).

Figura 34. Capacidad de adsorción de Cu para filtro fabricado con arcilla bentonítica modificada con SDS 80mM

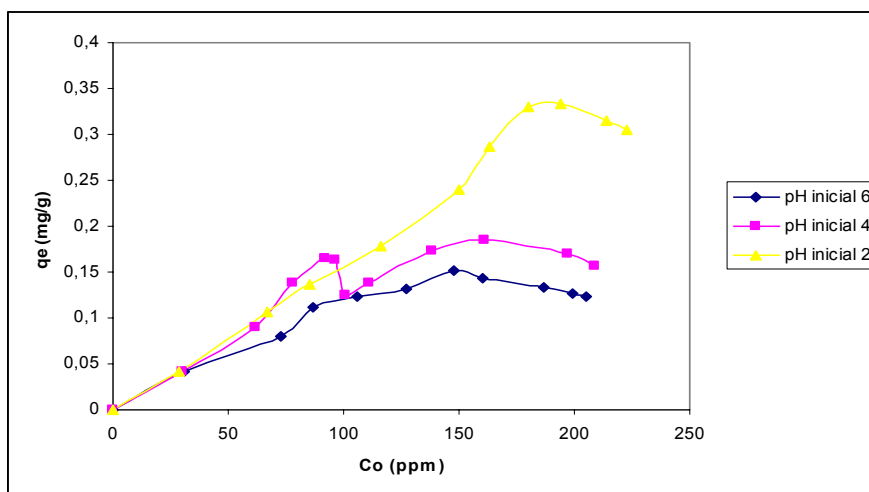


A partir de los datos obtenidos, se pudo observar que la capacidad de adsorción de cobre para filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada varía notablemente con el pH y la concentración inicial de las soluciones. Se encontró

una mayor capacidad de adsorción para las soluciones de Cu a un pH inicial de 6 y 4, con una variación muy pequeña del valor alcanzado por el q_e oscilando entre valores de 0.32 y 0.33 mgCu/g de arcilla. Sin embargo, con arcilla modificada se lograron mayores valores de q_e (0,32mg/g) que cuando se utilizaron filtros con arcilla sin modificar (0,21mg/g según la Figura 26).

Si observamos el valor de q_e para la solución con pH inicial 2, este solo alcanza a llegar a 0.25 mgCu/g de arcilla, lo que indica que la mayor capacidad de adsorción para el filtro de arcilla bentonítica modificada con SDS 80mM, se presenta cuando se trabajan soluciones sintéticas de cobre a pH inicial de 6 y 4.

Figura 35. Capacidad de adsorción de Zn para filtro fabricado con arcilla bentonítica modificada con SDS 80mM



Según los resultados obtenidos en este trabajo, en la figura 35 se observa que los filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada presentan una mayor capacidad de adsorción de cinc a menores valores de pH inicial de la solución. Además, q_e se incrementa con el aumento de la concentración inicial de la solución, alcanzando un máximo, y luego empieza a disminuir seguramente debido a la cantidad de metal que se encuentra precipitado.

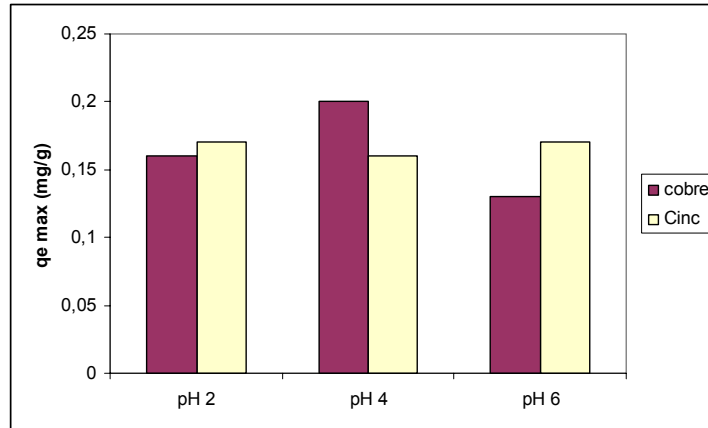
La capacidad máxima de adsorción de cinc del filtro fabricado con arcilla bentonítica modificada, es de 0.33 mg/g de arcilla para soluciones de pH inicial 2.

Para todos los casos analizados de adsorción de cinc o de cobre, utilizando filtros fabricados con arcilla modificada, el porcentaje de adsorción aumenta hasta un valor máximo y luego comienza a disminuir donde la cantidad adsorbida por unidad de masa (q_e) muestra un incremento hasta que se estabiliza, y por ultimo sufre una pequeña disminución con el aumento de la concentración inicial de metal en la solución. Esto es una apreciación común en estudios relacionados ^[8]. Sin embargo, en este trabajo se observaron resultados contradictorios para el efecto del pH sobre la adsorción de cobre y cinc. Mientras la adsorción de cobre se ve afectada negativamente con la disminución del pH, en el caso del cinc el efecto es contrario.

4.5 Comparación de la capacidad de adsorción con filtros de arcilla natural y modificada

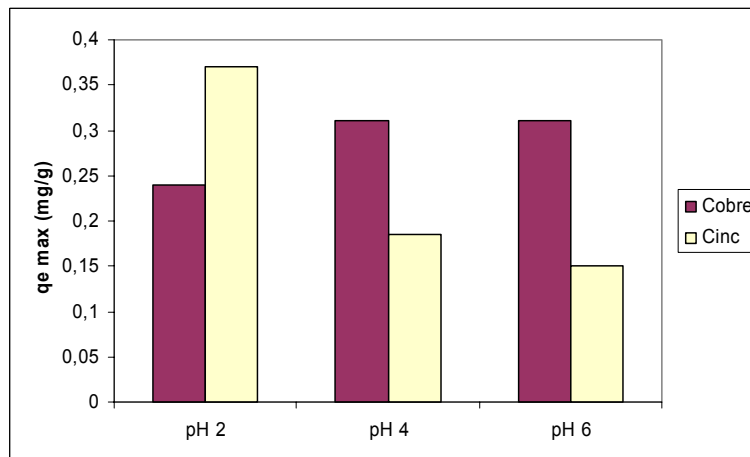
Con el fin de llevar a cabo la comparación de la capacidad de adsorción de los metales cobre y cinc en los filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada y sin modificar, se construyeron las gráficas de las Figuras 36, 37, 38 y 39, en las cuales se observan las diferentes cantidades de metal adsorbido por gramo de arcilla (q_e) en las diferentes condiciones de adsorción.

Figura 36. Comparación de la capacidad de adsorción de cobre y cinc para filtros fabricados con arcilla bentonítica natural



Según la Figura 36, la adsorción de cobre en arcilla natural esto es, sin modificar, se ve favorecida a un pH inicial de la solución de 4, mientras en general la adsorción de cinc en este tipo de filtros es independiente del pH.

Figura 37. Comparación de la capacidad de adsorción de cobre y cinc para filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada

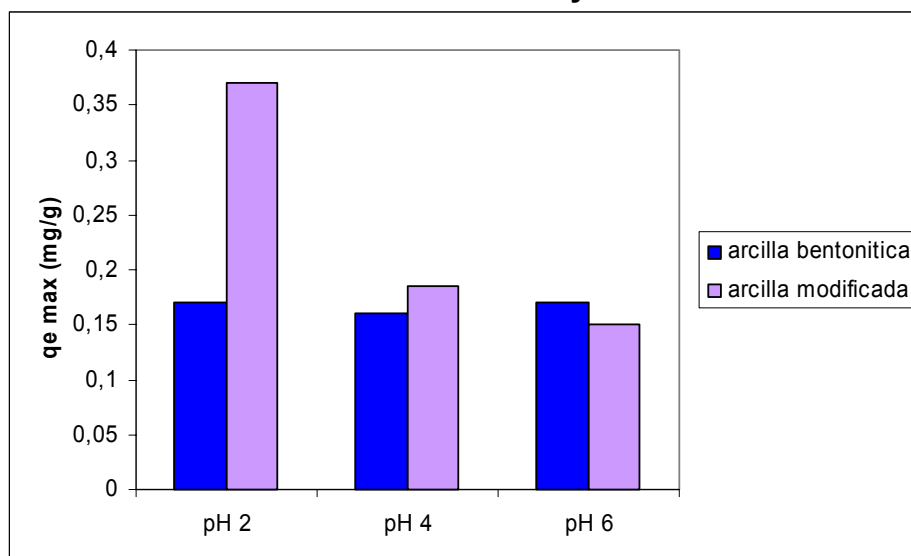


Ahora, como se observa en la figura 37 la capacidad de adsorción máxima de cobre se ve beneficiada cuando se emplea arcilla modificada en todos los casos de pH estudiados. Este mismo efecto se presenta para la adsorción de cinc a valores de pH 2 y 4. A pH 6, no se observa una mejora significativa en la

adsorción de cinc con el empleo de filtros con arcilla modificada. Posiblemente, el efecto negativo del aumento del pH sobre la adsorción de cinc pueda ser explicado en términos de las posibilidades comparativas de precipitación de cada uno de los dos metales.

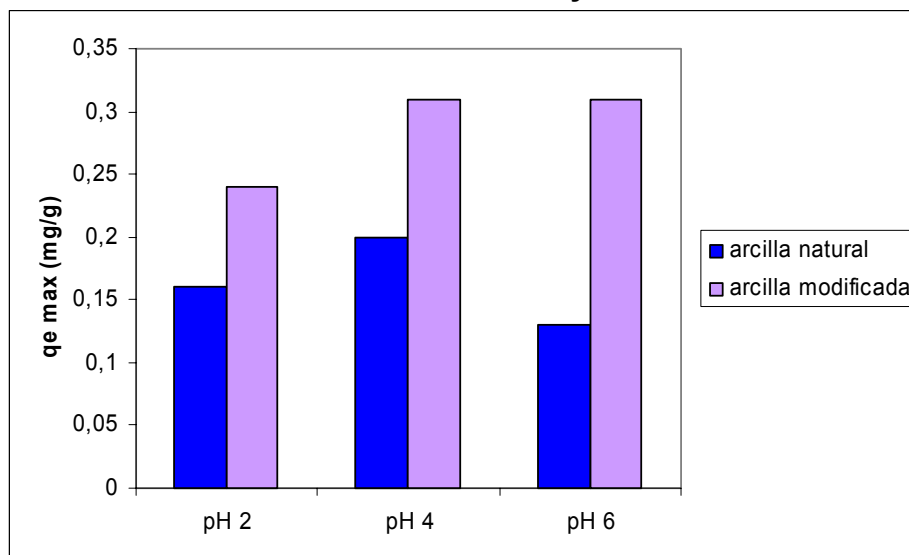
En la figura 38 se comparan los resultados de los ensayos con arcilla modificada para el cinc, y se puede observar un incremento en la capacidad de adsorción cuando se emplean filtros de arcilla bentonítica modificada.

Figura 38. Comparación de la capacidad de adsorción de cinc para filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada y sin modificar



Por otro lado, en el caso del cobre, (Figura 39), el empleo de arcilla modificada mejora ostensiblemente la adsorción de metal especialmente a altos valores de pH de la solución (4 y 6).

Figura 39. Comparación de la capacidad de adsorción de cobre para filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada y sin modificar



4.6 Desorción de cobre y cinc de filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada

Los ensayos de desorción se llevaron a cabo, recirculando durante treinta minutos la solución de desorción a través de los filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada que fueron previamente cargados en los ensayos de adsorción.

La solución utilizada para la desorción se escogió mediante ensayos preliminares con las soluciones mas frecuentemente utilizadas (agua destilada y soluciones acidificadas) [23]. Cada ensayo consistió en recircular la solución durante treinta minutos a través del filtro cargado y determinar el porcentaje de resolubilización y porcentaje de desorción logrado con cada solución mediante las ecuaciones (8) y (9), respectivamente. Los resultados mostraron que al utilizar soluciones acidificadas con H_2SO_4 de pH 2, se logra la mayor desorción.

Los resultados de los ensayos de desorción se presentan en las Tablas 23, 24 y 25 y la Figura 40 para el cobre, y en las Tablas 26, 27 y 29 y la Figura 41 para el cinc.

Tabla 23. Resultados de desorción de Cu para filtros de arcilla bentonítica modificada. pH inicial de adsorción 6

Ce desorción (ppm)	Co (ppm)	Ce + Cpr (ppm)	% desorción	qe desorción (mg/g)	Ce (ppm)	% resolubilización
0	12	9,6	0,0	0,014	9,6	0
2,34	36	28,0	29,3	0,034	28	29,3
14,5	71	40,1	46,8	0,099	36,5	42,0
23	98	46,9	45,0	0,169	42	41,1
23,7	104	51,9	45,5	0,170	43,6	39,2
25	113	62,2	49,3	0,155	53,2	41,8
25,8	130	76,4	48,1	0,167	66	40,3
26	153	105,3	54,5	0,130	90	41,3
27	167	119,7	57,1	0,122	103	42,2
27	190	145,0	60,0	0,108	126	42,2
28	205	161,5	64,4	0,093	141	43,8

Como se observa en la Tabla 23, la concentración en la solución al final del ensayo de desorción ($C_{e \text{ desorción}}$) aumenta progresivamente hasta alcanzar un valor estable de aproximadamente 27 ppm, mientras el porcentaje de desorción de cobre aumenta hasta un valor máximo de 64.4% correspondiente a la mayor concentración de adsorción. El porcentaje de resolubilización, por su parte, tiende a estabilizarse en un valor cercano al 40%. Al final, un 35% de Cu permanece en solución.

C_{pr} = Cantidad de metal removido por precipitación en mg/L

Los valores de C_o y C_e corresponden a la concentración inicial y de equilibrio, del metal en la solución respectivamente.

Tabla 24. Resultados de desorción de Cu para filtros de arcilla bentonítica modificada. pH inicial de adsorción 4

Ce desorción (ppm)	Co (ppm)	Ce + Cpr (ppm)	% desorción	qe desorción (mg/g)	Ce (ppm)	% resolubilización
1,3	22	17,0	26,0	0,022	17	26
2	39	29,0	20,0	0,048	29	20
9,1	65	44,3	43,9	0,070	41	37,9
14	82	53,1	48,4	0,089	49	42,4
17	102	66,2	47,4	0,113	58	38,6
18	116	72,3	41,2	0,154	63	34,0
19,7	124	73,9	39,3	0,182	64	32,8
20	138	86,0	38,5	0,192	75	31,7
20	146	94,7	39,0	0,188	83	31,7
20	160	114,0	43,5	0,156	98	32,3
20	184	139,4	44,8	0,148	121	31,7
20	204	161,4	46,9	0,136	141	31,7

En la Tabla 24 se observa que el máximo porcentaje de desorción de cobre es de 46.9 para una concentración de adsorción de 204 ppm. En general, el porcentaje de desorción aumenta con la concentración inicial de adsorción. Por otra parte, el porcentaje de resolubilización tiende a estabilizarse con concentraciones iniciales mayores a 124 ppm a un valor de 31%.

Al final, existe un total de 53% de cobre que permanece adsorbido sobre la arcilla del filtro.

Tabla 25. Resultados de desorción de Cu para filtros de arcilla bentonítica modificada. pH inicial de adsorción 2

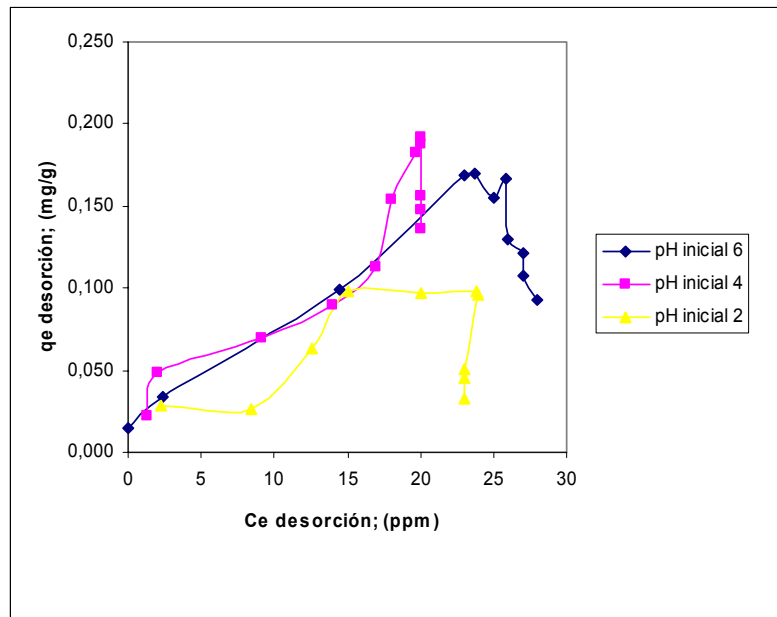
Ce desorción (ppm)	Co (ppm)	Ce + Cpr (ppm)	% desorción	q _e desorción (mg/g)	Ce (ppm)	% resolubilización
2,3	30	23,0	32,9	0,028	23	32,9
8,4	65	52,3	65,9	0,026	49	52,5
12,6	96	72,8	54,3	0,064	68	45,0
15	121	89,7	47,9	0,098	80	36,6
20	135	98,8	55,2	0,097	88	42,6
23,8	149	108,9	59,4	0,098	97	45,8
24	160	120,0	60,0	0,096	104	42,9
23	176	144,6	73,2	0,050	127	46,9
23	184	153,4	75,2	0,046	135	46,9
23	205	176,5	80,7	0,033	156	46,9

Al igual que en los casos anteriores, los resultados de la Tabla 25 muestran que la desorción de cobre aumenta con la concentración inicial de adsorción a pH 2, y el porcentaje de resolubilización empieza a estabilizarse después de los 170 ppm. Para este caso, comparativamente con la desorción de cobre a partir de filtros cargados con soluciones de pH inicial 6 y 4, se presenta el mayor porcentaje de desorción debido a que q_e de adsorción para pH inicial 2 es menor en comparación con los q_e de adsorción de pH inicial 4 y 6.

Según los datos, un total de 20% de cobre permanece adsorbido en el filtro al final del ensayo.

Los valores de q_{e desorción} son mucho menores (0,03 – 0,098) que los observados para los dos casos anteriores (0,09 -0,17 a pH inicial de 6 y 0,136 – 0.192 a pH inicial de adsorción de 4), indicando que la cantidad de metal que permanece adsorbido en la arcilla después de la desorción, es menor cuando la adsorción se realiza a bajo pH.

Figura 40. Isotermas de desorción de Cu



En la Figura 40 se observa la isoterma de desorción de cobre, para filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada, que fueron cargados durante los ensayos de adsorción con soluciones de diferente pH inicial. Esta curva se obtiene graficando la cantidad de cobre que permanece adsorbida (q_e desorción) en función de la concentración de cobre en el equilibrio de la solución al finalizar el ensayo de desorción (C_e desorción).

Las isotermas de desorción pueden ser analizadas a partir de la clasificación general dada para las isotermas de adsorción. Una isoterma de desorción semejante en su forma a la clasificada como isoterma de adsorción desfavorable, indica una desorción favorable, teniendo en cuenta que éstos son procesos inversos. ^[16]

La isoterma de desorción obtenida para filtros cargados con soluciones de pH inicial 6 y 4, son de tipo desfavorable mientras que la de pH inicial 2, representa una desorción favorable.

Los valores de $C_{e \text{ desorción}}$ alcanzan un valor límite estable para las tres isothermas por que la solución de desorción no resolubiliza mas metal debido a que su volumen es limitado por el montaje del sistema.

Tabla 26. Resultados de desorción de Zn para filtros de arcilla bentonítica modificada. pH inicial de adsorción 6

Ce desorción (ppm)	Co (ppm)	Ce + Cpr (ppm)	% desorción	qe desorción (mg/g)	Ce (ppm)	% resolubilización
2	31	24,0	28,6	0,03	24	28,6
6	73	59,7	44,9	0,044	56	35,3
11	87	68,4	59,0	0,046	64	47,8
12	106	85,5	58,5	0,051	77	41,4
13	127	105,2	59,5	0,053	95	40,6
15	148	122,8	59,6	0,061	111	40,5
15	160	136,0	62,5	0,054	120	37,5
16	187	164,7	71,7	0,038	146	39,0
16	199	177,9	75,8	0,031	158	39,0
16	205	184,5	78,0	0,027	164	39,0

A partir de los resultados que se presentan en la Tabla 26, se observa que el porcentaje máximo de desorción de cinc que se alcanzó fue de 78% para una concentración inicial de la solución de 205 ppm. El porcentaje de resolubilización por otra parte, tiende a estabilizarse a un valor de 39% para concentraciones mayores a 106 ppm, esto debido a que la solución de desorción no resolubiliza mas metal.

En general, bajo las condiciones de los ensayos, un total de 22% de Zn permanece adsorbido sobre la arcilla.

Tabla 27. Resultados de desorción de Zn para filtros de arcilla bentonítica modificada. pH inicial de adsorción 4

Ce desorción (ppm)	Co (ppm)	Ce + Cpr (ppm)	% desorción	q _e desorción (mg/g)	Ce (ppm)	% resolubilización
3	30	23,0	42,9	0,024	23	42,9
10	62	47,1	67,1	0,029	44	55,6
10,6	96	68,8	39,0	0,100	64	33,1
11	92	64,6	40,1	0,098	60	34,4
12,7	101	80,1	60,7	0,049	72	43,8
13	78	54,9	56,3	0,061	51	48,1
13	111	87,9	56,2	0,061	79	40,6
13,2	138	109,0	45,6	0,095	98	33,0
14,8	161	130,1	47,9	0,097	114	31,5
15	197	168,7	53,0	0,080	149	31,3
15	209	182,9	57,5	0,067	162	31,9

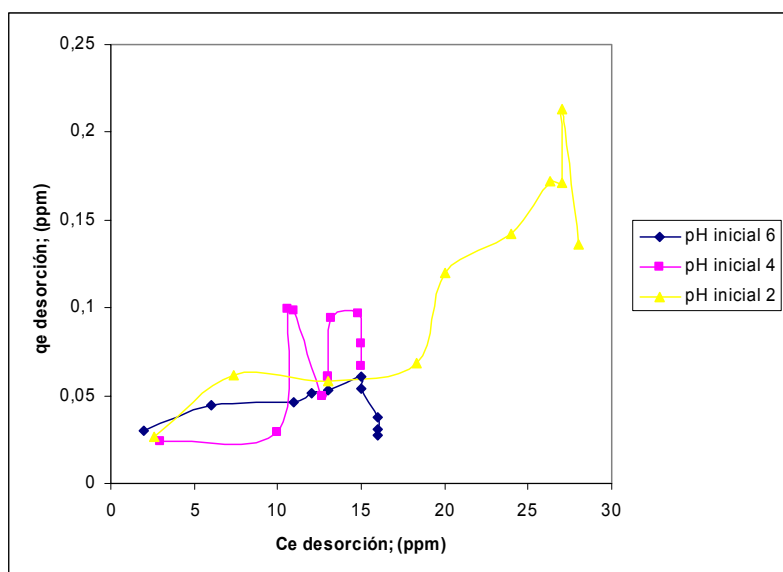
La máxima desorción de cinc obtenida con filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada y cargados con soluciones de pH inicial 4, cuyos resultados se muestran en la Tabla 27, es 57.5%, y se logró cuando la concentración inicial para el ensayo de adsorción fue de 209 ppm, debido a que con mayores concentraciones de metal en la solución inicial hay un mayor porcentaje de metal precipitado. Un 43% de cinc permanecerá adsorbido en la arcilla bajo las condiciones de los ensayos realizados.

Tabla 28. Resultados de desorción de Zn para filtros de arcilla bentonítica modificada. pH inicial de adsorción 2

Ce desorción (ppm)	Co (ppm)	Ce + Cpr (ppm)	% desorción	q _e desorción (mg/g)	Ce (ppm)	% resolubilización
2,6	29	22	37,1	0,026	22	37,1
7,35	67	49,4	41,6	0,062	46	35,0
13	85	62,3	57,1	0,059	58	48,1
18,3	116	86,3	61,6	0,069	77	46,9
20	150	110	50,0	0,12	95	36,4
24	163	115,3	50,3	0,142	99	37,5
26,3	180	125	47,8	0,172	107	36,0
27	194	138,4	48,6	0,172	119	36,0
27	214	151,4	43,1	0,214	130	32,1
28	223	172,3	55,2	0,136	150	38,4

La Tabla 28 presenta los resultados de la desorción de cinc en filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada, que fueron cargados con cinc a partir de soluciones de pH inicial 2, donde la mayor desorción alcanzada fue 55.2%, con una concentración inicial 223 ppm. El porcentaje de resolubilización tiende a estabilizarse a partir de una concentración inicial de 163 ppm. Según los datos, un total de 45% de cinc permanece adsorbido en el filtro al final del ensayo.

Figura 41. Isotermas de desorción de Zn



Según los resultados de las isotermas de desorción que se muestran en la Figura 41, la parte inicial de las isotermas de desorción de cinc indica que son de tipo desfavorable para las soluciones de pH inicial 2 y 6 mientras que la de pH inicial 4 es favorable ^[16].

En la misma figura se observa que los valores de $C_{e \text{ desorción}}$ alcanzan diferentes valores límite según el pH de adsorción. Así, para pH 2 se alcanza un valor de $C_{e \text{ desorción}}$ de 27 ppm, y a pH 6 y 4 se llega a 16 y 15 ppm, respectivamente.

4.7 Ensayos de adsorción de cobre y cinc simultáneamente

Teniendo en cuenta que en los efluentes de las industrias de electrorrecubrimientos se encuentran mezclados los iones de cobre y cinc ^[22], se realizaron ensayos de adsorción con soluciones que contenían iones de estos dos metales, para así observar el comportamiento del filtro.

4.7.1 Adsorción de cobre y cinc simultáneamente en filtros de arcilla natural

En este caso, se realizaron ensayos de adsorción y desorción utilizando filtros de arcilla natural con una solución que contenía una composición global de 104 ppm de cobre y 111 ppm de cinc. Los resultados de estos ensayos se presentan en la Tabla 29.

Tabla 29. Resultados de adsorción y desorción de Cu y Zn para filtros de arcilla natural; concentración inicial 104 y 111 ppm respectivamente; pH inicial de adsorción 6

	C _o (ppm)	Adsorción				Desorción		
		C _e (ppm)	Pre (ppm)	% ads	% rem	C _{e des} (ppm)	% des	% res
Cobre	104	75	8.32	20	28	11	53.2	38
Cinc	111	78	8.9	22	30	9	37.3	27

De la Tabla anterior:

C_o: es la concentración inicial del metal en la solución, ppm.

C_e: es la concentración en equilibrio después del ensayo de adsorción, ppm.

Pre: es la cantidad de metal precipitado en ppm.

% ads: es el porcentaje de adsorción (Ecuación 6).

% rem: es el porcentaje de remoción (Ecuación 5).

C_{e des}: es la concentración en equilibrio después del ensayo de desorción.

% des: es el porcentaje de desorción. (Ecuación 9).

% res: es el porcentaje de resolubilización. (Ecuación 8).

Los resultados de adsorción y desorción, presentados en la Tabla 29, con filtros fabricados con arcilla natural, para soluciones que contienen iones de cobre y cinc muestran una remoción de 28% para cobre y 30% para cinc, mientras que el porcentaje de adsorción para el cobre es 20% y para el cinc 22%. Estos resultados indican que tanto el porcentaje de remoción como el porcentaje de adsorción para estos dos metales varían con valores ligeramente cercanos, lográndose concentraciones similares de equilibrio en la solución final.

La desorción para el cobre llegó hasta un porcentaje de 53.2 y para el cinc de 37.3%, lo que nos indica que se desorbe en mayor cantidad el cobre que el cinc en solución para estos casos. Es importante recordar que el uso de soluciones de H₂SO₄ como eluyente puede ser un tratamiento demasiado drástico.

4.7.2 Adsorción de cobre y cinc simultáneamente en filtros de arcilla modificada

Se realizaron ensayos de adsorción y desorción utilizando filtros de arcilla bentonítica modificada, con una solución que contenía inicialmente, 104 ppm de cobre y 111 ppm de cinc. Los resultados de estos ensayos se presentan en la Tabla 30.

Tabla 30. Resultados de adsorción y desorción de Cu y Zn para filtros de arcilla modificada; concentración inicial 104 y 111 ppm respectivamente; pH inicial de adsorción 6

	C _o (ppm)	Adsorción				Desorción		
		C _e (ppm)	Pre (ppm)	% ads	% rem	C _{e des} (ppm)	% des	% res
Cobre	104	66	8.32	28.5	37	18	60.6	47
Cinc	111	79	8.9	21	29	15	65	47

Los resultados de la Tabla 30 muestran una adsorción de cobre del 28.5% que es mayor a la adsorción de cinc lograda en este ensayo, y un porcentaje de desorción

de 60.6% para el cobre y 65% para el cinc, mostrando también un porcentaje de resolubilización similar para ambos metales.

Cuando se utilizan filtros fabricados con arcilla bentonítica modificada para adsorber iones de cobre y cinc presentes en una misma solución, se observa una mayor afinidad por los iones de cobre. En general el desempeño de la arcilla modificada es mejor para la adsorción de cobre, mientras para la adsorción de cinc no se observa una mejora apreciable en el nivel de adsorción.

En general se espera que la arcilla tenga una mayor afinidad por el cobre cuando se utilizan soluciones con diferentes iones metálicos.^[21]

Finalmente se observó que existe una mayor resolubilización de los dos metales cuando se emplea un filtro de arcilla modificada. Así mismo, el porcentaje de desorción es mayor que con la arcilla natural.

4.8 Ensayos con efluentes reales

Los ensayos de adsorción y desorción utilizando filtros de arcilla bentonítica modificada se realizaron a partir de los efluentes tomados en el punto M10 del proceso de la empresa de electro recubrimientos Fantaxías Ltda (Ver anexo 2). La composición global de este efluente y los resultados de estos ensayos se observan en la Tabla 31.

Tabla 31. Datos de adsorción y desorción para efluentes reales

	Concentración inicial de metal en el efluente (ppm)	Concentración después de oxidar cianuros (ppm)	Adsorción				Desorción		
			Ce (ppm)	Cpr (ppm)	% Ads	% Rem	Ce (ppm)	% Des	% res
Cobre	2530	184	110	18.4	30.2	40	39	70.1	53
Cinc	648	99.7	66.8	8	24.9	33	14.5	58.2	44

Los efluentes evaluados además de tener una concentración inicial de cobre y cinc muy alta, tenían una concentración de cianuros de 2500 ppm, por lo cual fue necesario oxidarlos con hipoclorito de sodio para evitar la interferencia en el proceso de adsorción. Con este tratamiento inicial también se logró disminuir la concentración de cobre y cinc en la solución, tal como se muestra en la Tabla 31.

En forma coincidente con los resultados obtenidos con soluciones sintéticas, se observó que la adsorción de cobre es mayor que la de cinc, al igual que el nivel de desorción, obteniéndose que el porcentaje de adsorción de cobre y cinc es de 30.2 y 24.9% respectivamente. Por otro lado, el porcentaje de desorción observado para el cobre fue de 70.1% y para el cinc 58.2%.

Finalmente es importante señalar que las concentraciones de equilibrio de la solución al final de la adsorción presentaron un valor que es todavía superior a los límites permisibles, a pesar de que se logran importantes niveles de remoción total de cobre y cinc 58 y 40.6%, respectivamente.

5. CONCLUSIONES

- La utilización de arcilla bentonítica modificada en el filtro aumenta la capacidad de adsorción de cobre desde 0.2 para arcilla natural hasta valores de 0.31 mgCu/g de arcilla (qe) para soluciones con de pH inicial 4.
- La capacidad de adsorción de cinc es mayor para la arcilla modificada, aumentando desde 0.17 mg Zn/g para la arcilla natural hasta valores de 0.37 mg Zn/g para la arcilla modificada, cuando se emplean soluciones con pH inicial de 2.
- De acuerdo con los resultados de la investigación, el proceso de adsorción de iones Cobre y Cinc sobre arcilla bentonítica natural y modificada con soluciones de SDS, presenta un comportamiento que puede ser representado mediante el Modelo de Adsorción de Freundlich.
- Las pruebas de adsorción y desorción realizadas con efluentes provenientes de la empresa de electrorecubrimientos Fantaxias Ltda., mostraron que la arcilla puede ser utilizada para la remoción simultánea de cobre y cinc, aunque bajo las condiciones empleadas en este trabajo no se llegó a niveles de concentración inferiores al límite permisible.

- La reutilización del filtro, tal como está diseñado, no es viable técnicamente cuando se emplean ciclos repetitivos de adsorción-desorción debido a que su resistencia mecánica se ve afectada negativamente con el paso de la solución.

6. RECOMENDACIONES

- Comprobar el nivel de metal que permanece adsorbido en la arcilla después de la desorción, y evaluar el empleo de eluyentes no acidificados.
- Estudiar el uso de otros aglomerantes que no modifiquen el valor del pH de la solución durante el proceso de adsorción, pero que permitan conservar un buen nivel de resistencia mecánica y permeabilidad del filtro.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Emilia García Romero e Mercedes Suárez Barrios. Universidad Complutense (Madrid), universidad de Salamanca. Las Arcillas Propiedades y Usos.
2. Mc. Cabe. Warren L. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. Cuarta Edición. Mc Graw-Hill. Pag 797.
3. TREYBAL. Robert E. Operaciones de Transferencia de Masa. Segunda edición. editorial Mc Graw-Hill Pag 629-708.
4. Christopher Breen , Ruth Watson. Acid-activated organoclays: preparation, characterisation and catalytic activity of polycation-treated bentonites. 1997.
5. Daniel F. Lovera Dávila; Ing. Italo Vásquez; Ing. Luis Puente; Ing. Janet Quiñónez; & Ing. Vladimir Arias. Planta piloto de procesos secuenciales en la remediación de efluentes industriales - Parte I, Perú 2000.T.
6. Vengris, T., Binkiene, R. y Sveikauskaitė, A. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. Applied Clay Science 18 (2005) Pag 183-190

7. Mónica Regina Marques Palermo de Aguiar y Amanda Cardoso Novaes. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos São Paulo Nov./Dec. 2002.
8. Sen Gupta, Susmita. Adsorption of Ni(II) on clays. Journal of Colloid and Interface Science 295 (2006) Pág 21–32
9. Environmental Systems, The use of inexpensive adsorbents to remove pollutants from waste water, Vol 36 (1994) Pág 41- 71.
10. D. Montoya, M. Garcia R; E; Luque R, J, Martin-Vivaldi C, J. L. y R Gonzalez, M. (1991). "Arcillas Industriales: Yacimientos y Aplicaciones". En: Yacimientos Minerales. Editores: R. Lunar y R. Oyarzun. Editorial centro de Estudios Ramon Areces, S.A.
11. CARVAJAL PINZON Javier, ISAZA TOBIAS Octavio. Desorción de oro desde carbón activado. 2000.
12. SARRIA PALACIOS Vianney. Adsorción de oro y plata sobre carbón activado partiendo de las soluciones del proceso de cianuración. Universidad Industrial de Santander. Tesis (pregrado) 1988.
13. BARRERA CASTRO Marcy, MEJIA ROJAS Adriana. Preparación de nanocompuestos de polímero silicato usando bentonitas colombianas modificadas. Universidad Industrial de Santander. Tesis (pregrado) 2006.
14. GAMBOA GUALDRON Maritza, QUIROGA ESPITIA Lenny Maritza. Desarrollo de una técnica de precipitación para reducir el contenido de cobre, níquel, zinc presentes en las aguas industriales de la empresa de electro-recubrimientos fantaxías Ltda. de Bucaramanga. UIS. 2006

15. HOYOS GARCIA Martha Guiomayra, SIERRA NARANJO Charrys Ivonne. Mejoramiento de la colapsibilidad del sistema arena/silicato de sodio/ gas carbonico mediante la adición de harina de bagazo de caña de azucar. Universidad Industrial de Santander. Tesis (pregrado) 2002
16. Fernández Maria. Comportamiento de plaguicidas en suelos de Andalucía Occidental y Bajo Alentejo: Efecto de la adición de enmiendas orgánicas. Universidad de Sevilla. Sevilla 2004.
17. REYES ECHEVERRIA Jose Andrés. Adsorción de Ni^{2+} presente en efluentes de la industria de electrorecubrimientos mediante arcillas naturales modificadas. Tesis (posgrado)(2007)
18. Salager Jean – Louis. Surfactantes en solución acuosa. Laboratorio de formulación, interfases reología y procesos. Escuela de Ingeniería Química. Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela. (1993).
19. Aguilera D. Antonio. Formulación de surfactantes y especies alcalinas en el destintado por flotación. Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela. (2002).
20. MOCCHIUTTI Paulina, ZANUTTINI Miguel. Carga superficial de las fibras determinada por adsorción polielectrolítica. Instituto de tecnología Celulosita, Facultad de ingeniería Química. Santa Fe, Argentina
21. Ozlem Oter, Husamettin Akcay. Use of natural clinoptilolite to improve xater quality: Sorption and selectivity studies of Lead (II), Copper(II), Zinc(II), and Nickel(II). Water Environment Research. (2007)

22. Querrero Gomez, Andres Javier y Romero Cabezas, Ludwink Manuel. Evaluación de la carga contaminante de los vertimientos líquidos de la empresa de herrajes Fantaxias Ltda. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. Tesis (pregrado), 2006
23. M.H. Al-Qunaibit, W.K. Mekhemer. The adsorption of Cu(II) ions on bentonite-a kinetic study. Journal of colloid and interface science. (2005)
24. PIMIENTO RODRIGUEZ Kelly Johana. Diseño y evaluación de un filtro a base de bentonita modificada para la captación de iones Ni de efluentes industriales. Tesis (pregrado) 2008
25. Somnath Mukherjee, Sunil Kumar. Removal of aqueous Nickel using laterite as a low-cost adsorbent. 2006

INTERNET

26. (<https://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3694/1/55706-1.pdf>)
27. (<http://www.usal.es/~delcien//doc/GA.PDF>)
28. (<http://www.ucm.es>)
29. (<http://www.monografias.com/trabajos14/ladrillocolomb/ladrillocolomb/shtml>)

ANEXO 1. Concentraciones máximas permisibles para verter a un cuerpo de agua y/o red de alcantarillado público

Parámetro	Expresada como	Norma (mg/L)
Arsénico	As (mg/L)	0.5
Bario	Ba (mg/L)	5.0
Cadmio	Cd (mg/L)	0.01
Carbamatos	Agente activo	0.1 *
Cianuro	CN (mg/L)	1.0
Cinc	Zn (mg/L)	5.0
Cobre	Cu (mg/L)	3.0
Compuestos fenólicos	Fenol (mg/L)	0.2
Compuestos organoclorados	Concentración de agente activo	0.05 *
Compuestos organofosforados	Concentración de agente activo	0.1 *
Cromo hexavalente	Cr ⁺⁶ (mg/L)	0.5
Dicloroetileno	Dicloroetileno	1.0
Difenil policlorados	Concentración de agente activo	N.D. **
Mercurio	Hg (mg/L)	0.02
Mercurio orgánico	Hg (mg/L)	N.D. **
Níquel	Ni (mg/L)	2.0
Plata	Ag (mg/L)	0.5
Plomo	Pb (mg/L)	0.5
Selenio	Se (mg/L)	0.5

Parámetro	Expresada como	Norma (mg/L)
Sulfuro de carbono	Sulfuro de carbono (mg/L)	1.0
Tetracloruro de carbono	Tetracloruro de carbono (mg/L)	1.0
Tricloroetileno	Tricloroetileno (mg/L)	1.0

* *Concentración de tóxico que produce la muerte del organismo.*

** Se entenderá por valor No Detectable (N.D.) a la concentración de la sustancia que registra valores por debajo de los límites de detección empleando los métodos del manual Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (última edición)

ANEXO 2. Diagrama de Operación actualizado de la sección Galvánica de la empresa FANTAXIAS LTDA [17]

