

**MODIFICACIÓN DE UNA ARCILLA NATURAL MEDIANTE EL ÁCIDO 5-SULFOSALICÍLICO
PARA AUMENTAR LA CAPACIDAD DE CAPTACIÓN DE COBRE, NÍQUEL Y CINC DE
SOLUCIONES ACUOSAS**

JOHN EDWAR ARIAS
Ingeniero Químico UIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2007

**MODIFICACIÓN DE UNA ARCILLA NATURAL MEDIANTE EL ÁCIDO 5-SULFOSALICÍLICO
PARA AUMENTAR LA CAPACIDAD DE CAPTACIÓN DE COBRE, NÍQUEL Y CINC DE
SOLUCIONES ACUOSAS**

JOHN EDWAR ARIAS
Ingeniero Químico UIS

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN PRESENTADO
PARA OPTAR AL TÍTULO DE MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**

DIRECTOR: Ph. D. HUMBERTO ESCALANTE HERNÁNDEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2007

DEDICATORIA

A mi madre arquitecta de todo lo que soy, por su apoyo incondicional, cariño y ternura.

A Santiago y Damaris, gracias por ser la nueva fuerza que me mueve día a día.

A mi Tía Yamile, aunque no estas con nosotros tu rectitud y templanza me guian.

A mi Hermano Camilo, gracias por tu apoyo en los momentos difíciles.

JOHN EDWAR

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a:

Mi Alma Mater, por la oportunidad de desarrollarme profesionalmente y adquirir innumerables conocimientos.

A los profesores del grupo de investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente: Julio Elías Pedraza y Gustavo Neira por sus invaluable aportes a mi formación como profesional y como persona.

Al profesor Humberto Escalante Hernández por su ejemplo como profesional y como ser humano; por permitirme hacer parte de su grupo de trabajo, y brindarme su apoyo incondicional.

Gracias a los compañeros y amigos por su apoyo académico y personal durante el largo y duro proceso de mi maestría.

TABLA DE CONTENIDOS

INTRODUCCIÓN	14
1. HIPÓTESIS	22
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	24
2.1 DESCRIPCIÓN GEOLÓGICA DEL ÁREA DE RECOLECCIÓN DEL MINERAL	24
2.1.1 LOCALIZACIÓN Y GEOLOGÍA	24
2.1.2 ESTRATIGRAFÍA REGIONAL	24
2.1.3 ESTRATIGRAFÍA DEL ÁREA DE RECOLECCIÓN	25
2.2 ESTRUCTURA DE LOS MINERALES ARCILLOSOS	26
2.2.1 CLASIFICACIÓN DE LAS ARCILLAS⁸	27
2.2.1.1 Minerales Caoliníticos	29
2.2.1.2 Minerales Ilíticos	30
2.2.2 ORIGEN DE LAS CARGAS EN LAS ARCILLAS	31
2.3 ARCILLAS COMO MATERIALES ADSORBENTES	31
2.4 IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MINERALES ARCILLOSOS	32
2.5 BENEFICIO DE LAS ARCILLAS	35
2.6 MODELAMIENTO MOLECULAR (MoM)	36
2.7 ANÁLISIS TEÓRICO DEL PROCESO DE CAPTACIÓN DE METALES PESADOS	39
2.7.1 CINÉTICAS DE ADSORCIÓN	39
2.7.2 EFECTOS DIFUSIONALES DURANTE EL PROCESO DE ADSORCIÓN	42
2.7.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	43
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	49
3.1 BENEFICIO EN HÚMEDO DEL MINERAL RECOLECTADO	50
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL BENEFICIADO	52
3.2.1 ANÁLISIS QUÍMICO	52
3.2.2 LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO (CIC)	52
3.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	52
3.2.4 POTENCIAL Z	52
3.2.5 INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	53
3.2.6 ANÁLISIS TÉRMICO	53
3.2.7 ÁREA ESPECÍFICA BET⁵⁸	53
3.3 PROCESO DE MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA MEDIANTE EL SSA	54

3.4	ESTUDIO DE LA CONFORMACIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO ARCILLA–SSA FORMADO DURANTE LA MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA	57
3.5	ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE METALES	59
3.6	ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	59
3.6.1	EFEECTO DE LA CANTIDAD DE ADSORBENTE	59
3.6.2	EFEECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DEL METAL.....	60
3.6.3	EFEECTO DEL PH DE ADSORCIÓN DE METALES PESADOS.....	60
3.6.4	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	60
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
4.1	BENEFICIO EN HÚMEDO DEL MINERAL	61
4.2	CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL BENEFICIADO.....	62
4.2.1	ANÁLISIS TÉRMICO ⁷⁰	62
4.2.2	ESPECTRO DE INFRARROJO (IR-TF) ⁵⁸	63
4.2.3	ÁREA ESPECÍFICA	64
4.2.4	POTENCIAL Z.....	65
4.3	PROCESO DE MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA MEDIANTE EL SSA	65
4.4	ESTUDIO DE LA CONFORMACIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO ARCILLA–SSA FORMADO DURANTE LA MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA.	70
4.4.1	ANÁLISIS DE INFRARROJO	70
4.4.2	ANÁLISIS MEDIANTE MOM.....	71
4.4.3	FT-IR DE LA ARCILLA MODIFICADA CARGADA DE METAL PESADO	73
4.4.4	DRX DE LA ARCILLA MODIFICADA	74
4.5	ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE METALES	75
4.5.1	CINÉTICAS DE ADSORCIÓN.....	75
4.5.1.1	Cinética de primer orden.....	76
4.5.1.2	Cinética de Elovich.....	77
4.5.1.3	Cinética de segundo orden.....	79
4.5.2	ANÁLISIS DIFUSIONAL	80
4.5.2.1	Difusión intrapartícula.....	80
4.5.2.2	Difusión líquido sólido.....	81
4.6	ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	83
4.6.2	EFEECTO DE LA CANTIDAD DE MATERIAL ADSORBENTE	83
4.6.3	EFEECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DEL METAL.....	84
4.6.4	EFEECTO DEL pH.....	86

4.6.5	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	88
4.6.4.1	Cinc.....	88
4.6.4.1.1	Isotermas de Freundlich.....	89
4.6.4.1.2	Isotermas de Langmuir.....	90
4.6.4.1.3	Isoterma de Dubinin-Radushkevich.....	91
4.6.4.1.4	Isotermas de Langmuir-Freundlich.....	92
4.6.4.2	Cobre.....	93
4.6.4.2.1	Isotermas de Freundlich.....	94
4.6.4.2.2	Isotermas de Langmuir.....	95
4.6.4.2.3	Isoterma de Dubinin-Radushkevich.....	96
4.6.4.2.4	Isotermas de Langmuir-Freundlich.....	97
4.6.4.3	Níquel.....	97
4.6.4.3.1	Isotermas de Freundlich.....	98
4.6.4.3.2	Isotermas de Langmuir.....	99
4.6.4.3.3	Isoterma de Dubinin-Radushkevich.....	100
4.6.4.3.4	Isotermas de Langmuir-Freundlich.....	101
CONCLUSIONES		103
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		105

TABLA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de minerales arcillosos.	28
Tabla 2. Capacidades de intercambio catiónico de diferentes minerales.	33
Tabla 3. Niveles superior e inferior para las variables independientes del diseño factorial de experimentos para el proceso de modificación y adsorción de a) Cu, b) Ni y c) Zn con caolín modificado con SAS.	55
Tabla 4. Matriz de combinaciones.	56
Tabla 5. Matriz de experimentos para el proceso de adsorción de metales con caolín modificado con SSA	56
Tabla 6. Composición de las fases cristalinas presentes en la arcilla natural de Oiba.....	61
Tabla 7. Valores de la CIC y Comparación de la composición química para tres muestras del mineral natural y beneficiado a dos diferentes tiempos.	61
Tabla 8. . Picos del espectro de infrarrojo tomado con la técnica FT-IR a la muestra beneficiada a 100 min. y sin beneficiar.	63
Tabla 9. Porcentaje de captación de Zn aplicando el diseño de experimentos factorial.	66
Tabla 10. Porcentaje de captación de Ni aplicando el diseño de experimentos factorial.	66
Tabla 11. Porcentaje de captación de Cu aplicando el diseño de experimentos factorial.....	67
Tabla 12. Combinación de las variables que maximiza la respuesta del % de adsorción de los tres metales en la región de estudio.	70
Tabla 13. Frecuencias de vibración calculadas mediante Gaussian para los 6 modelos propuestos.	71
Tabla 14. Parámetros del ajuste lineal obtenidos de correlacionar las frecuencias experimentales con las teóricas para el mineral modificado a pH 8.0	72
Tabla 15. Parámetros del ajuste lineal obtenidos de correlacionar las frecuencias experimentales con las teóricas para el mineral modificado a pH 1.5	72
Tabla 16. Parámetros del ajuste lineal obtenidos de correlacionar las frecuencias experimentales con las teóricas para el mineral modificado a pH 5.0	73
Tabla 17. Parámetros cinéticos y r^2 para el ajuste de los modelos de primer orden, segundo orden y de Elovich aplicados a los datos de adsorción para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.	76
Tabla 18. Parámetros del modelo de Freundlich para las isothermas de adsorción de Zn mediante la arcilla natural y la arcilla modificada	90
Tabla 19. Parámetros del modelo de Langmuir para las isothermas de adsorción de Zn mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.	90

Tabla 20. Parámetros del modelo de D-R para las isothermas de adsorción de Zn mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.	92
Tabla 21. Parámetros del modelo de L-F para las isothermas de adsorción de Zn mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.	93
Tabla 22. Parámetros del modelo de Freundlich para las isothermas de adsorción de Zn mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.	94
Tabla 23. Parámetros del modelo de Langmuir para las isothermas de adsorción de Cu mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.	95
Tabla 24. Parámetros del modelo de D-R para las isothermas de adsorción de Cu mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.	96
Tabla 25. Parámetros del modelo de L-F para las isothermas de adsorción de Cu mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.	97
Tabla 26. Parámetros del modelo de Freundlich para las isothermas de adsorción de Zn mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.	99
Tabla 27. Parámetros del modelo de Langmuir para las isothermas de adsorción de Ni mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.	100
Tabla 28. Parámetros del modelo de D-R para las isothermas de adsorción de Ni mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.	101
Tabla 29. Parámetros del modelo de L-F para las isothermas de adsorción de Ni mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.	102

TABLA DE FIGURAS

Figura 1. Localización geográfica de la Vereda Barroblanco, Municipio de Oiba (Santander). Modificado por los autores de Portilla M., 1989 y Rodríguez R. y Rodríguez D., 1998.	25
Figura 2. Unidades estructurales básicas en minerales arcillosos.....	26
Figura 3. Estructura laminar de un mineral tipo caolinita. ⁷	29
Figura 4. Celda unitaria de caolinita ⁷	29
Figura 5. Estructura de un mineral tipo ilita. ⁷	30
Figura 6. Proceso de beneficio en húmedo de arcillas.....	36
Figura 7. Principales tipos de isoterms según Giles.....	44
Figura 8. Esquema del sistema sifón empleado para la separación de suspendidos.	51
Figura 9. Modelos conformacionales del complejo SSA-Si ⁺⁴ . a) Monodentado con el grupo carboxílico (MSi1); b) bidentado con el grupo carboxílico y fenólico a un átomo de Si ⁺⁴ (MSi2); c) bidentado con el grupo carboxílico y fenólico a dos átomos de Si ⁺⁴ (MSi3)	58
Figura 10. Modelos conformacionales del complejo SSA-Al ⁺³ . a) Monodentado con el grupo carboxílico (MAI1); b) bidentado con el grupo carboxílico a dos átomos de Al ⁺³ (MAI2); c) bidentado con el grupo carboxílico y fenólico a un átomo de Al ⁺³ (MAI3).....	59
Figura 11. Análisis Térmico del mineral ANB-100 mediante las técnicas de TGA y DSC.	62
Figura 12. Espectro FT-IR de la arcilla natural de Oiba sin beneficiar y beneficiada.	64
Figura 13. Isoterms de adsorción deserción y Distribución BJH de mesóporos obtenidos para la arcilla natural beneficiada a 100 min.	64
Figura 14. Esquema del potencial Z para la arcilla natural de Oiba beneficiada ANB-100	65
Figura 15. Diagrama de Pareto para la variable respuesta porcentaje de adsorción. a) Zn, b) Ni y c) Cu.	68
Figura 16. Diagrama de efectos principales encontrado mediante el diseño de experimentos factorial para cada una de las variables respuesta. a) Zn; b) Ni y c) Cu.	69
Figura 17. Espectro FT-IR para la arcilla modificada con el SSA a) pH 1.5, b) pH 5.0, c) pH 8.0 y d) espectro IR del ácido 5-sulfosalicílico.	70
Figura 18. Espectro de infrarrojo de la arcilla modificada mediante el SSA y de la arcilla modificada luego de adsorber Cu ⁺⁺	74
Figura 19. Comparación de los Espectros de DRX de la arcilla modificada y natural.....	74
Figura 20. Cinéticas de adsorción de Zn (a), Ni (b) y Cu (b), para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.	75
Figura 21. Ajuste de cinéticas de pseudo primer orden para la adsorción de Zn (a), Ni (b) y Cu (b), para la arcilla natural y la arcilla modificada.....	77

Figura 22. Ajuste de cinéticas de Elovich a la adsorción de Zn (a), Ni (b) y Cu (b), para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.	78
Figura 23. Ajuste de cinéticas de pseudo segundo orden para la adsorción de Zn (a), Ni (b) y Cu (b), para la arcilla natural y la arcilla modificada.....	79
Figura 24. Ajuste del modelo de adsorción controlada por difusión de poro para la captación de Zn (a), Ni (b) y Cu (c), para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.	81
Figura 25. Ajuste del modelo difusión de cationes de Zn (a), Ni (b) y Cu (b) de la solución a la superficie de la arcilla natural y modificada mediante el SSA.	82
Figura 26. Efecto de la cantidad de adsorbente sobre la capacidad de captación de Cu (a), Ni (c) y Zn (b) para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.....	84
Figura 27. Efecto de la concentración inicial del metal pesado en solución acuosa, sobre la capacidad de adsorción de Zn (a), Cu (b) y Ni (b), para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.....	85
Figura 28. Efecto del pH de la solución de metal pesado sobre la capacidad de adsorción de Zn (a), Cu (b) y Ni (b), para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.....	86
Figura 29. Isotermas de adsorción de Zn a diferentes pH para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.	88
Figura 30. Ajuste del modelo de Freundlich a las Isotermas de adsorción de Zn para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.	89
Figura 31. Ajuste del modelo de Langmuir a las Isotermas de adsorción de Zn para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.	90
Figura 32. Ajuste del modelo de D-R a las Isotermas de adsorción de Zn para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.	92
Figura 33. Isotermas de adsorción de Cu a diferentes pH para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.	93
Figura 34. Ajuste del modelo de Freundlich a las Isotermas de adsorción de Cu para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el	
.....	94
Figura 35. Ajuste del modelo de Langmuir a las Isotermas de adsorción de Cu para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.	95
Figura 36. Ajuste del modelo de D-R a las Isotermas de adsorción de Cu para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.	96
Figura 37. Isotermas de adsorción de Ni a diferentes pH para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.	98

Figura 38. Ajuste del modelo de Freundlich a las Isotermas de adsorción de Cu para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.99

Figura 39. Ajuste del modelo de Langmuir a las Isotermas de adsorción de Ni para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.100

Figura 40. Ajuste del modelo de D-R a las Isotermas de adsorción de Cu para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.101

TÍTULO: MODIFICACIÓN DE UNA ARCILLA NATURAL MEDIANTE EL ÁCIDO 5-SULFOSALICÍLICO PARA AUMENTAR LA CAPACIDAD DE CAPTACIÓN DE COBRE, NÍQUEL Y CINCO DE SOLUCIONES ACUOSAS*

AUTOR: John Edwar Arias **

PALABRAS CLAVE: adsorción, metales pesados, arcilla, Illita, caolinita, ácido 5-sulfosalicílico, intercambio catiónico, isoterma, modelamiento molecular.

RESUMEN: En el presente trabajo de investigación se estudió la remoción de iones cobre, níquel y cinc presentes en soluciones sintéticas, mediante una arcilla natural procedente de la mina Barroblanco del municipio de Oiba Santander. En primera instancia se realizó un beneficio a la arcilla con el fin de eliminar impurezas e incrementar la fracción de arcillas. En una segunda etapa, y con el fin de aumentar su capacidad de captación, la arcilla fue modificada utilizando una molécula orgánica, el ácido 5-sulfosalicílico, se determinaron las mejores condiciones de modificación mediante un diseño factorial de experimentos. Posteriormente se analizó teóricamente el tipo de interacción entre el modificante y la arcilla mediante modelamiento molecular usando el software Gaussian 03. Para el análisis experimental de la modificación se emplearon los análisis de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-TF) y Difracción de Rayos X (DRX). Se encontró evidencia de la modificación del material y se determinó el tipo de complejo que se forma entre el modificante y la arcilla. En la última etapa se estudió el proceso de adsorción de los iones de níquel, cobre y cinc a través de diferentes modelos conocidos para el análisis de la cinética y el equilibrio de adsorción, comparando el nivel de adsorción tanto en la arcilla modificada como en la arcilla natural.

* Trabajo de Investigación

** Maestría en Ingeniería-Área Química. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Director: Ph.D. Humberto Escalante Hernandez

TITLE: MODIFICATION OF NATIVE CLAY WITH 5-SULFOSALICYLIC ACID TO INCREASE ITS HEAVY METALS SORPTION CAPACITY*

AUTOR: John Edwar Arias **

KEYWORDS: adsorption, heavy metals, clay, Illita, Kaolinite, 5-sulfosalicylic acid, cationic exchange, isotherm, molecular modeling.

ABSTRACT: The present work investigates the adsorptive interactions of Ni, Cu and Zn ions with native clay from barroblanco mine of oiba santander (northeast colombia), using synthetic solutions. The native clay contains sand and other noncolloidal mineral. These were removed to increase fraction of illite and Kaolinite. In order to increase its sorption capacity, the natural clay was modified using an organic molecule in solution, 5-sulfosalicylic acid (SSA). The best conditions of modification process were determined using a factorial experimental design. Afterwards, to examine possible bonding mechanisms of 5-sulfosalicylic acid to native clay were investigated through the use of Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and molecular orbital calculations. FT-IR spectra were collected to determinate the vibrational frequencies or organic surface complexes. Molecular calculations on deferent clusters were using to predict the infrared spectra. Strong correlations were found between theoretical and observed infrared frequencies. A monodentate complex involving one carboxylate oxygen is most probable under process conditions; a monodentate complex involving carboxylate oxygen atoms and one vicinal Al^{+3} octahedra is likely to dominate at higher pH. The Ni, Cu and Zn sorption effectiveness of the clay was also studied elaborating and adjusting sorption isotherms to recognized models, comparing then the level of sorption in the natural clay as well as in the SSA-modified clay.

* Research work

** Master in Engineering-emphasis Chemical. Physical-chemical engineering faculty. Director: Ph.D. Humberto Escalante Hernandez

INTRODUCCIÓN

El sector industrial de los electrorrecubrimientos genera efluentes contaminados con metales pesados como el Cobre, el Níquel y el Zinc, los cuales debido a su elevada concentración pueden causar efectos nocivos para la salud². Las intoxicaciones con Ni, provocan reacciones alérgicas y cáncer de pulmón, las de cobre puede causar escozor y dermatitis; aunque el cinc es un elemento esencial para humanos y animales, en altas concentraciones puede causar vomito, dolor abdominal, vértigo y falta de coordinación. La EPA ha determinado como niveles máximos permisibles para el Ni, Cu y Zn 0,04 ppm, 3 ppm y 5 ppm, respectivamente⁸¹.

La caracterización fisicoquímica de los efluentes de industrias de electrorrecubrimientos en Bucaramanga muestran que en promedio una empresa que maneja 1.5 ton/mes de piezas metálicas, a las que realiza los procesos de cobrizado, niquelado, latonado y dorado, puede producir efluentes con concentraciones máximas de Ni, Cu y Zn cercanas a 1060 ppm, 7450 ppm y 1310 ppm respectivamente³. Tradicionalmente estas empresas vierten sus efluentes a la red de alcantarillado sin ningún tipo de tratamiento previo. Por lo anterior, es necesario reducir la concentración de los metales contaminantes, hasta niveles inferiores al límite aceptado por la normatividad ambiental¹.

Para mitigar el problema de contaminación causado por altas concentraciones de metales pesados en efluentes, se ha estudiado la disminución de metales contaminantes, presentes en efluentes industriales, mediante el empleo de tecnologías como: la neutralización química^{16,17}, la osmosis inversa¹⁶, la electrodiálisis¹⁸, los tratamientos pasivos con humedales aeróbicos y anaeróbicos y la biosorción². Sin embargo, aun cuando estos procesos presentan buenos resultados, los efluentes pueden quedar con niveles de metales por encima de la normatividad ambiental, razón por la cual es usual combinar los tratamientos de remediación con la adsorción²¹ y el intercambio iónico²². Las ventajas que cada tecnología tiene sobre otra dependen de los diferentes requerimientos técnicos y de aspectos económicos.

Debido a la importancia de la disminución de la contaminación causada por metales pesados en efluentes, se han llevado a cabo alrededor del mundo estudios encaminados al desarrollo de materiales adsorbentes de bajo costo. Diferentes tipos de materiales adsorbentes han sido empleados en la captación de cationes de soluciones acuosas, entre ellos, el carbón activado²⁸, las zeolitas^{29, 30} y diferentes tipos de arcillas^{31, 32}. La arena, la sílica y la alúmina se emplearon para remover Fe, Cr, Pb, Ni, Cd, Cu y Zn, de un efluente de la industria de baterías; en ésta experiencia se determinó que la alúmina presenta un mejor comportamiento logrando reducir las concentraciones de los metales hasta niveles inferiores a los permitidos por la legislación ambiental²³

Las arcillas son aluminosilicatos que presentan una estructura laminar resultante de la unión entre una o dos laminas tetraédricas de silicio y una lamina octaédrica de aluminio, estos minerales son el principal constituyente de la fracción coloidal de los suelos y rocas sedimentarias debido a que su tamaño de partícula es menor a $2 \mu\text{m}$ ³³. Las arcillas presentan una serie de características que las hacen excelentes para ser usadas como adsorbentes de metales: a) estabilidad química y mecánica, b) gran superficie específica, c) carga neta negativa fija debido a sustituciones isomórficas³¹ (Caras planas del cristal) d) carga negativa dependiente del pH (aristas del cristal), y e) bajo costo debido a su facilidad de obtención y abundancia en la naturaleza.

El empleo de arcillas como adsorbente de cationes metálicos ha sido ampliamente estudiado, Slavec et. al.⁹⁶ estudiaron los efectos del pH en la retención de Cu, Pb, Cd, Cr y Zn por caolinita, illita y bentonita, en medio ácido. Los autores encontraron un incremento en la adsorción de metales pesados en un rango de pH entre 3,0 y 6,0. Barnes et al.⁹⁸, utilizaron caolinitas y bentonitas para la remoción del cromo en los desechos del Estado de New Jersey y encontraron que las bentonitas eran mejores adsorbentes que las caolinitas para dicha adsorción. Sarkar et. al.¹⁰⁸ desarrollaron experiencias de adsorción de Hg en caolinita, en función del pH, el efecto de diferentes ligandos y el efecto de otros metales presentes en la solución, Llegaron a la conclusión de que la superficie de la caolinita está compuesta en proporciones iguales de grupos =SiO- y =AlO. Helios et. al.⁹⁷, utilizó arcillas tipo montmorillonita, caolinita e illita, para adsorber Zn, Cd y Mg, y consiguió remociones de hasta un 80 a 90% usando arcillas de la serie de las esmectitas (illita y montmorillonita), y una remoción de un 50% de estos metales usando caolinita.

Para incrementar la capacidad de adsorción y selectividad de las arcillas, es usual realizar diferentes tratamientos físicos o químicos a las arcillas^{23, 30, 34, 36, 40, 42,46}. La modificación de una arcilla involucra el uso de un compuesto orgánico ó inorgánico como agente modificante, aplicando diferentes procedimientos, estas modificaciones permiten aumentar la capacidad de captar metales pesados, ya sea mediante el reemplazo de cationes intercambiables por otros mas fácilmente sustituibles, o por la reacción de sitios activos del mineral, poco afines a los metales, con moléculas que poseen grupos funcionales capaces de atrapar los cationes de los metales pesados.

Los compuestos orgánicos empleados para modificar las arcillas, deben contener grupos funcionales afines, los cuales se intercambian con cationes interlaminares, o reaccionan con enlaces insaturados del Al o del Si presentes en las capas octaédrica o tetraédrica del material. Al realizar la modificación de una arcilla con un compuesto orgánico se logra reemplazar sitios del mineral, que son poco afines a los metales pesados, por otros grupos funcionales que permiten una mayor capacidad de captación de cationes. Lagadic et. al.¹⁰⁹ estudiaron la adsorción de Hg, Pd y Cd en una arcilla sintética modificada con el grupo funcional tiol, se alcanzaron

adsorciones cercanas a 603, 365 y 210 mg/g de adsorbente de los tres metales antes mencionados. Benyahya et.al⁸⁶ investigaron la adsorción de Cd, Zn, Co y Mn en alúmina, sílica y caolinita en sus formas natural y modificada mediante el ácido salicílico, determinaron que los grupos funcionales carboxílico y fenólico son afines a sitios activos del mineral. Heidmann et al.³⁹ y Miranda-Trevino et al.⁴¹ estudiaron la retención de Zn, Cu, Pb y Cd en caolinita natural, Determinaron que los cambios en el pH de la solución muestran la retención de iones hidrogeno por el mineral, donde probablemente están involucrados los grupos OH expuestos en la caras y bordes del mineral. Celis et al.³⁰ y Mercier et al.⁴³ emplearon una sepiolita y una montmorillonita modificadas mediante el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPS) y el 2-mercaptoetilamonio (MEA) para captar Zn, Pb y Hg respectivamente, una conclusión importante de este trabajo, fue que al relacionar la estructura de la arcilla con el modificante conveniente, se puede mejorar el funcionamiento de la arcilla modificada como adsorbente de metales pesados en solución, para el caso particular, una arcilla fibrosa (Sepiolita) con una molécula que posee un grupo funcional que se liga al mineral(Silanol), o una arcilla expandible (Montmorillonita) con una molécula que posee un grupo funcional catiónico intercambiable (amonio).

Colombia posee diferentes yacimientos de minerales arcillosos, sin embargo, la calidad de estos materiales varía ampliamente de un sitio a otro. Las manifestaciones arcillosas son residuales y transportadas y pertenecen a todas las edades geológicas; los yacimientos más explotados son del cuaternario y terciario. Los depósitos arcillosos en el país se dividen por regiones, donde la región nororiental esta constituida por los departamentos de Boyacá, Norte de Santander y Santander. En Oiba Santander - Colombia, se encuentra la mina “Barro Blanco”, que posee una reserva natural de arcillas cercana a las 1'333.000 toneladas y actualmente se emplea en la fabricación de cemento blanco, cerámicos y papel. Una caracterización física, química y mineralógica realizada a la arcilla de Oiba Santander¹¹⁰, ha mostrado que este mineral en su gran parte esta conformado por: Illita y caolinita, características que lo hacen apto para la adsorción de diferentes metales. La utilización del Caolín de Oiba, como adsorbente de Cu y Zn, presente en una disolución acuosa a concentración de 100 ppm, ha sido estudiada por Quitian et. al.¹¹² quienes encontraron que en su forma natural es posible adsorber hasta un 92% para cada metal. Minerales con características similares al caolín, han sido empleados como adsorbentes, al respecto se conocen los trabajos de Volzone²⁵ en 1998, Garnier⁸⁸ en 1999 y Miranda⁴¹ en 2003 quienes han empleado arcillas, de composición mineralógica similar a la arcilla natural de Oiba, analizaron la remoción de Zn, Cd, Pb, Co y Mn presentes en efluentes contaminados, llegando a encontrar que los caolines poseen ventajas estructurales debido a su alta estabilidad química y bajo coeficiente de expansión.

Teniendo en cuenta la problemática de los efluentes industriales contaminados y los desarrollos alcanzados en cuanto al uso de arcillas como adsorbentes, se planteó el presente trabajo de investigación, cuyo objetivo fundamental fue estudiar la modificación del caolín de Oiba – Santander, con miras a incrementar su capacidad

de adsorción de metales. El estudio se centró sobre la remoción de Cobre, Níquel y Cinc presentes en efluentes líquidos. Se seleccionaron niveles de concentración de los metales cercanos al promedio de concentración presente en los efluentes de la Empresa de Herrajes Fantaxias LTDA. Como agente modificante, para el caolín de Oiba, se seleccionó el ácido 5-sulfosalicílico (SSA). Este tipo de compuesto ha sido utilizado para la modificación de arcillas y SiO_2 , debido a la propiedad de acomplejar metales mediante los grupos funcionales sustituyentes del anillo bencénico. Las investigaciones muestran que los grupos carboxílico y fenólico presentes en el ácido 5-sulfosalicílico, así como en el ácido salicílico, pueden formar complejos coordinados bidentados o monodentados con sitios activos presentes en la superficie del mineral, esto permite obtener interacciones más fuertes entre la arcilla y el modificante que las obtenidas por fuerzas de Van der Waals y en consecuencia materiales adsorbentes más estables, tal y como lo demostraron Cui et. al.¹¹¹ al modificar el SiO_2 mediante esta molécula orgánica, con el fin de incrementar la captación de Fe de soluciones acuosas.

Los sitios activos ($=\text{Al-OH}$) reportados por Kubicki et. al.^{55, 56} y Jiang et. al.⁶² en sus investigaciones, como responsables de la interacción entre el mineral y el SSA, presentan un menor rango de pH donde su carga es negativa, por lo que son menos afines a los cationes en solución que otros sitios químicamente activos en el mineral. La sustitución de sitios con poca afinidad por la molécula orgánica, ocasiona un incremento de la capacidad de captación del mineral. La modificación del caolín mediante el ácido 5-sulfosalicílico, incluyó el estudio de variables inherentes al proceso tales como: el pH y la concentración de las soluciones de ácido 5-sulfosalicílico. Adicionalmente se realizó un estudio comparativo para determinar el efecto de la modificación sobre la capacidad de captación y la afinidad de las arcillas modificadas y naturales por el Cu, el Ni y Zn. Finalmente se planteó un posible mecanismo para describir los tipos de interacción entre el mineral y molécula orgánica.

La investigación se llevó a cabo de acuerdo con las siguientes etapas metodológicas:

- Beneficio en húmedo del mineral
- Caracterización física, química y mineralógica del mineral beneficiado.
- Modificación química de la arcilla natural de Oiba empleando el ácido 5-sulfosalicílico. En esta etapa se determinaron las mejores condiciones de pH, relación masa de arcilla a volumen de solución modificante y concentración del compuesto orgánico para la funcionalización del mineral, aplicando un diseño de experimentos factorial donde se tomó como variable respuesta el porcentaje de captación del metal.

- Estudio de la conformación estructural del complejo arcilla–SSA formado durante la modificación. Se determinó mediante espectroscopia de absorción infrarroja (IR) las conformaciones de la molécula adsorbida en el mineral a las mejores condiciones de modificación obtenidas en la etapa anterior, además para el análisis teórico de las conformaciones del complejo, se usó modelamiento molecular mediante el programa de simulación Gaussian 03W, con el fin de identificar mediante la predicción del IR, vibraciones asociadas a la interacción mineral-molécula orgánica, y de esta manera definir el modelo o los modelos del complejo más afines a los resultados experimentales.
- En la quinta etapa de la investigación se realizó el estudio cinético del proceso de adsorción de Cu, Ni y Zn de soluciones acuosas por la arcilla natural y la modificada. Se definió el modelo cinético que mejor describe el comportamiento del proceso. Se analizaron las etapas de difusión líquido-sólido y la difusión intrapartícula.
- Estudio del equilibrio de adsorción. En primera instancia se determinó la influencia del pH de la solución, concentración inicial del metal y cantidad de adsorbente sobre el equilibrio. Luego se estudió el proceso de adsorción de los metales mediante la clasificación de las isotermas y del modelo que mejor representaba los datos experimentales. Del análisis de la isoterma no solo se puede detallar el comportamiento del adsorbente bajo diferentes condiciones de operación, fundamentales para el escalamiento de proceso, sino también para describir el fenómeno de adsorción. En el presente estudio se emplearon cuatro modelos para describir el equilibrio de adsorción del Cu, Ni y Zn, El modelo de Langmuir, Freundlich, Freundlich-Langmuir y Dubinin-Radushkevich.

Al llevar a cabo las anteriores etapas metodológicas, se encontraron los siguientes resultados para cada una de ellas:

- En la primera etapa, se determinó que un tiempo de sedimentación de 100 minutos favorece el incremento de la fracción de ilita en el mineral y el aumento en la Capacidad de intercambio catiónico (CIC).
- En la segunda etapa, se encontró que el comportamiento térmico del mineral está acorde con su composición mineralógica, al igual que el espectro de infrarrojo. Se clasificó al mineral como mesóporoso con un área específica de 29.18 m²/g. Empleando el potencial Z se halló que el punto de carga cero se encuentra situado a un pH de 2.0 aproximadamente.
- En la tercera etapa, se encontró que para la modificación a pH 8.0, Relación de 40 g de arcilla por litro de solución modificante y concentración de 0.02 M del ácido 5-sulfosalicílico, el porcentaje de adsorción en el

equilibrio de Zn fue 68% para la arcilla natural y 92% para la arcilla modificada, en el caso del Ni se encontró 54% y 86.5%, para el Cu 74% y 96.2% respectivamente.

- En la cuarta etapa, se identificaron las vibraciones características de los grupos funcionales involucrados en la interacción. Mediante el análisis de la modificación realizado en esta etapa, se determinó que un solo tipo de conformación del complejo arcilla- molécula orgánica no puede explicar todas las bandas encontradas en el espectro de IR recolectado del material modificado.
- En la quinta etapa, no se encontró una influencia significativa de la difusión líquido-sólido y la difusión intrapartícula sobre el proceso de adsorción. Al analizar el comportamiento cinético, se encontró que los tres metales en forma individual siguen modelos cinéticos de segundo orden lo que permitió calcular la velocidad inicial de adsorción y determinar que la modificación genera el aumento de la afinidad de la arcilla por los metales pesados en solución.
- El análisis de las isothermas de adsorción mediante los modelos de Langmuir, Freundlich, Freundlich-Langmuir y Dubinin-Radushkevich, permitieron determinar la naturaleza favorable del proceso de adsorción de los tres metales pesados empleando el material natural y el material modificado, se determinó que el modelo de Freundlich-Langmuir es el que mejor ajusta las isothermas encontradas para los tres metales, este modelo predice la naturaleza heterogénea del material adsorbente.

1. HIPÓTESIS

El caolín de Oiba, dadas sus características, como muchas arcillas tiene capacidad de adsorber cationes de Cu, Ni y de Zn, sin embargo el porcentaje de adsorción no es muy elevado. Quitian et al.¹¹², Espinosa et. al. El fundamento teórico de este proceso tiene su base en que el caolín de Oiba contiene arcillas tipo 2:1 (ilita) y 1:1 (caolinita), con formaciones bidimensionales de Si-O tetraédricas y de Al-OH octaédricas, y con altos valores de área superficial que puede variar entre 10 y 100 m² / g, luego existe una gran superficie activa con enlaces no saturados; cuando este tipo de material se pone en contacto con una disolución que contiene metales, los sitios activos localizados en las aristas de los granos del mineral presentan baja afinidad por los cationes. Sin embargo, diferentes estudios muestran que las arcillas pueden someterse a procesos físicos o químicos para incrementar su capacidad de adsorción de cationes^{23,30,34}, ya que estos grupos presentes en las Caolinitas y en las ilitas³⁴, pueden reaccionar y formar enlaces con compuestos que a su vez presentan por su conformación química, mayor capacidad de captar cationes que los sitios del mineral que reemplazaron.

Las arcillas presentan dos tipos de cargas de interés, la carga negativa de valor fijo asociada a la presencia de sustituciones isomórficas en su estructura, esta se compensa con cationes en el espacio interlaminar que pueden ser intercambiados fácilmente al contacto de la arcilla con una solución de otros cationes, la propiedad mencionada se conoce como capacidad de intercambio catiónico⁸. El otro tipo de carga es la asociada a enlaces insaturados en los bordes y superficies externas de los cristales, su comportamiento varía en función del pH y es químicamente activo⁸. Esta última característica de las arcillas permite que puedan reaccionar con diversas sustancias orgánicas e inorgánicas, entre estos compuestos polares (alcoholes, cetonas, etc.), cationes orgánicos (aminas, sales cuaternarias de amonio etc.), aniones orgánicos (fenolatos, carboxilatos, sulfonatos, etc.)¹⁶.

Las ilitas, se distinguen por la ausencia de dilatación entre las láminas ya sea por agua o compuestos orgánicos. Esta característica es atribuida a un enlace electrostático específico efectuado sobre la lámina por los iones potasio que compensan la carga de las láminas, estos cationes son del tamaño justo para estabilizar favorablemente la coordinación con anillos de Oxígeno hexagonal opuesto de la lámina adyacente. Sólo los iones sobre la superficie externa pueden ser intercambiados por otros cationes³⁷. La Caolinita al igual que la ilita, es una arcilla no expandible. La energía de cohesión de las láminas que conforman las caolinitas, es principalmente electrostática, aumentada por atracciones de Van der Waals y por la formación de puentes de Hidrógeno entre los grupos hidroxilo de una lámina y los átomos de Oxígeno de la lámina adyacente.

Por sus características estructurales las ilitas y las caolinitas son arcillas no expandibles, por lo tanto, la mayor parte de su actividad de sorción se debe al comportamiento de los bordes de las laminas (Carga dependiente del pH), más que al intercambio de cationes interlaminares, esto hace difícil o imposible el intercambio de estos

cationes, caso contrario ocurre con las arcillas expandibles como las esmécticas. Lo anterior permitió concluir que la modificación a realizar en este tipo particular de material no debía enfocarse a mejorar las características asociadas al espacio interlaminar, debido a su inaccesibilidad, sino a los sitios activos disponibles en los bordes de los cristales.

Los aniones orgánicos como el SSA son adsorbidos en los bordes de las partículas de la arcilla por acomplejamiento con los iones de, silicio tetraédrico, o aluminio octaédrico y tetraédrico expuesto, en consecuencia, la carga de arista puede ser transformada. Los autores emplean diferentes evidencias para determinar la ubicación del sitio de reacción, por ejemplo, si durante la reacción se observa expansión interlaminar, la posibilidad de que la reacción ocurra en las superficies planas debe ser considerada.

Hermosín et. al. proponen la modificación de sepiolita y montmorillonita mediante moléculas orgánicas bifuncionales (Llamados así por la presencia de grupos funcionales afines a la superficie del mineral y a los metales en solución), MPS y MEA respectivamente, encuentran que la interacción del MEA con la montmorillonita se debe al intercambio catiónico entre el Na y los cationes de MEA; para la sepiolita proponen la formación de enlaces covalentes coordinados entre el MPS y los grupos $\equiv Si-OH$ superficiales, exponen que el grupo $-SH$ presente en estos compuestos puede inmovilizar los cationes de los metales pesados en solución. Garnier et. al. en 1999, Kubicki et. al. en 1997 y 1999 estudiaron la formación de complejos monodentados y bidentados del ácido salicílico (AS) con la superficie de alúmina, sílica y caolinita en el primer caso, e ilita en el segundo. Garnier profundiza en el efecto de la adsorción del ácido salicílico sobre la capacidad de captación de Zn, concluye que el AS se adsorbe sobre la alúmina, formando complejos bidentados con los iones de Al^{+3} presentes en el mineral. Gao L. et al. en 2002 estudia la adsorción del AS y SSA sobre alúmina encontrando resultados similares a los del estudio de Garnier, para el caso de SSA queda expuesto el grupo sulfónico lo que permitiría la interacción de cationes en solución con este grupo. Teniendo en cuenta la naturaleza fisicoquímica de las arcillas presentes en el material natural de Oiba y los estudios citados anteriormente se afirma lo siguiente:

“Es posible modificar el caolín de Oiba mediante la inclusión de una molécula orgánica: “el ACIDO 5-SULFOSALICÍLICO”, que forma complejos bidentados o monodentados con las aristas del mineral, para incrementar la Capacidad de captación de metales pesados presentes en un efluente líquido.”

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos que guiaron el desarrollo de este trabajo de investigación. En primera instancia se expone la definición de minerales arcillosos, haciendo énfasis en la descripción del área de recolección de la arcilla, clasificación y las propiedades que caracterizan las arcillas presentes en el mineral natural de Oiba. Luego se especifica el beneficio del mineral, proceso indispensable para disminuir el contenido de impurezas e incrementar la fracción de componentes responsables en la adsorción de cationes.

En una segunda parte de este capítulo se plantean los conceptos sobre el uso de Gaussian 03W para el modelamiento molecular, y los modelos matemáticos empleados para el análisis de las cinéticas y de las isotermas de adsorción, esto con el fin de que presentar la versatilidad de estas ecuaciones en el análisis de un proceso de adsorción.

2.1 DESCRIPCIÓN GEOLÓGICA DEL ÁREA DE RECOLECCIÓN DEL MINERAL

2.1.1 LOCALIZACIÓN Y GEOLOGÍA

En Colombia, hay presencia de arcillas en todas las regiones del país; sin embargo, la calidad de estos materiales varía ampliamente de un sitio a otro. Las manifestaciones arcillosas son residuales y transportadas, y pertenecen a casi todas las edades geológicas; no obstante los yacimientos más comúnmente explotados son del Cuaternario y Terciario⁵⁰. Los depósitos arcillosos del país han sido divididos por regiones, la región nororiental donde se ubica el departamento de Santander y en él, la vereda Barroblanco al este del municipio de Oiba, lugar de recolección del material de estudio. El sitio se muestra en la figura 1⁵¹.

2.1.2 ESTRATIGRAFÍA REGIONAL

Las unidades sedimentarias correspondientes al Jurásico y Cretácico se encuentran dispuestas sobre un basamento metamórfico de edad precámbrica denominado Macizo de Santander. El Macizo de Santander, ubicado en la Cordillera Oriental de los Andes Colombianos, se caracteriza por presentar un metamorfismo de tipo regional predominante, alcanzando condiciones de facies anfíbolita. Las rocas metamórficas de este macizo se encuentran agrupadas en las unidades Neis de Bucaramanga, Formación Silgará y Ortoneis.

2.1.3 ESTRATIGRAFÍA DEL ÁREA DE RECOLECCIÓN

En el área del Municipio de Oiba afloran rocas sedimentarias con edades desde el Jurásico hasta el Cretácico Inferior. Estas rocas sedimentarias están representadas por las formaciones Girón, Arcabuco, Cumbre, Rosablanca y Paja. Toda esta secuencia sedimentaria se encuentra sobre el Complejo ígneo – metamórfico del Macizo de Santander. Las formaciones geológicas aflorantes en el área de estudio, se encuentran relacionadas a la geometría del Anticlinal de Cerro Negro, sobre cuyo núcleo se encuentra el depósito de caolín. Este núcleo está conformado por la Formación Cumbre, que es también la formación más antigua aflorante; suprayaciendo a la Formación Cumbre se encuentran las formaciones Rosablanca y Paja (Miembro Arenoso), las cuales constituyen los flancos de la estructura. El depósito de caolines en la Vereda Barroblanco esta encajado en la Formación Cumbre. Igualmente se reporta la misma relación en el área Norte del Departamento de Boyacá, sobre la carretera que de Arcabuco conduce hacia Moniquirá⁵².

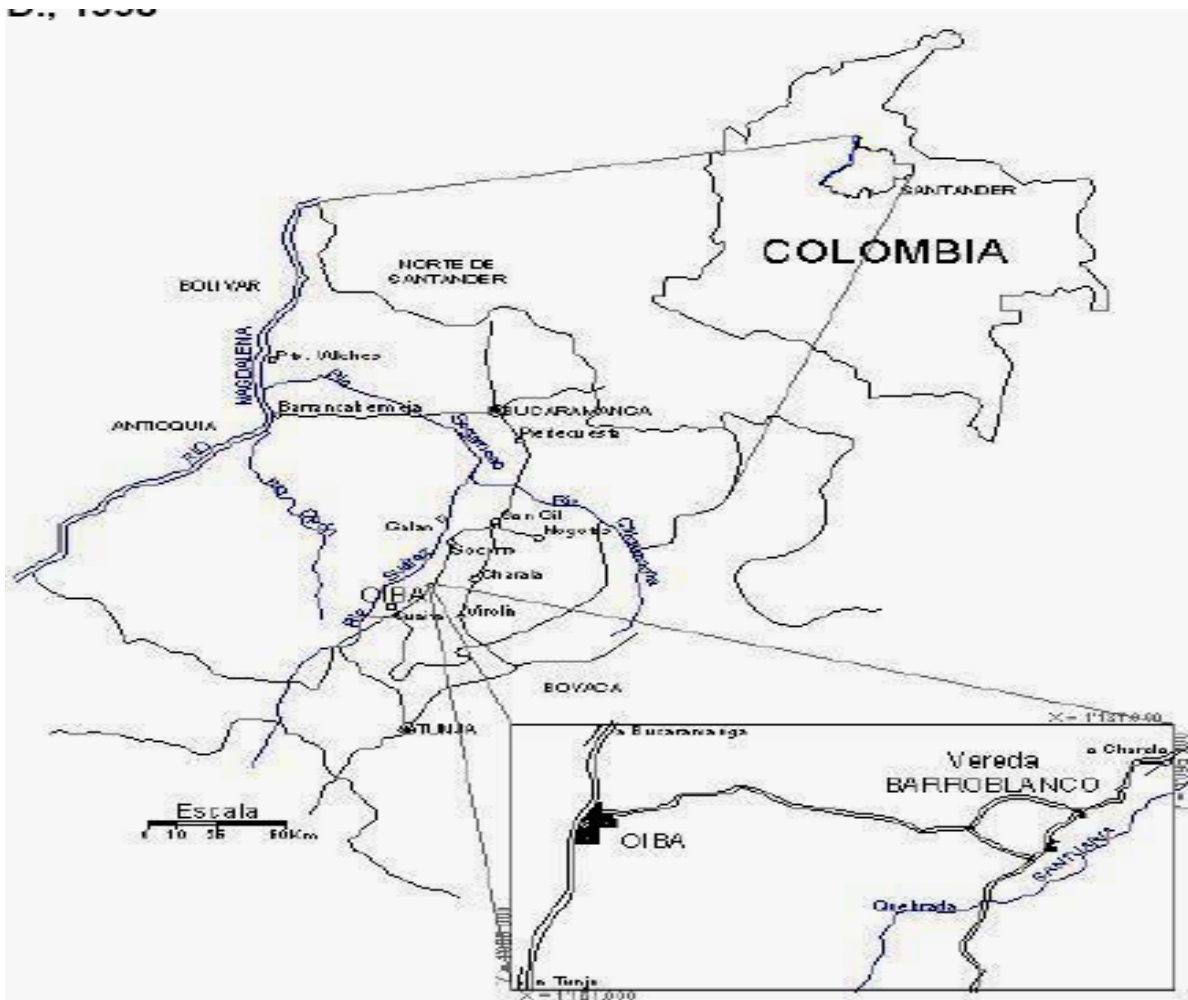


Figura 1. Localización geográfica de la Vereda Barroblanco, Municipio de Oiba (Santander). Modificado por los autores de Portilla M., 1989 y Rodríguez R. y Rodríguez D., 1998.

2.2 ESTRUCTURA DE LOS MINERALES ARCILLOSOS

Las arcillas pertenecen al grupo de los aluminosilicatos. Su principal constituyente son las formaciones bidimensionales de Si-O tetraédricas (T) y las formaciones bidimensionales de Al ó Mg-O-OH octaédrica (O), las cuales pueden conformar estructuras de capas como se observa en la figura 2, donde se esquematiza la organización de un mineral arcilloso. En la capa (T) el átomo de Silicio esta coordinado con cuatro átomos de Oxígeno. Los átomos de Oxígeno están localizados en las cuatro esquinas de un tetraedro regular con el átomo de Silicio en el centro. En la capa (T), tres de los cuatro átomos de Oxígeno de cada tetraedro están compartidos con tres tetraedros vecinos. En la capa (O), el átomo de Al ó Mg esta coordinado con seis átomos de Oxígeno o grupos OH los cuales están localizados alrededor del átomo de Al o Mg con sus centros sobre las seis esquinas de un octaedro regular. La simetría análoga y las dimensiones casi idénticas de las capa (T) y (O) permiten que los átomos de Oxígeno sean compartidos entre éstas.

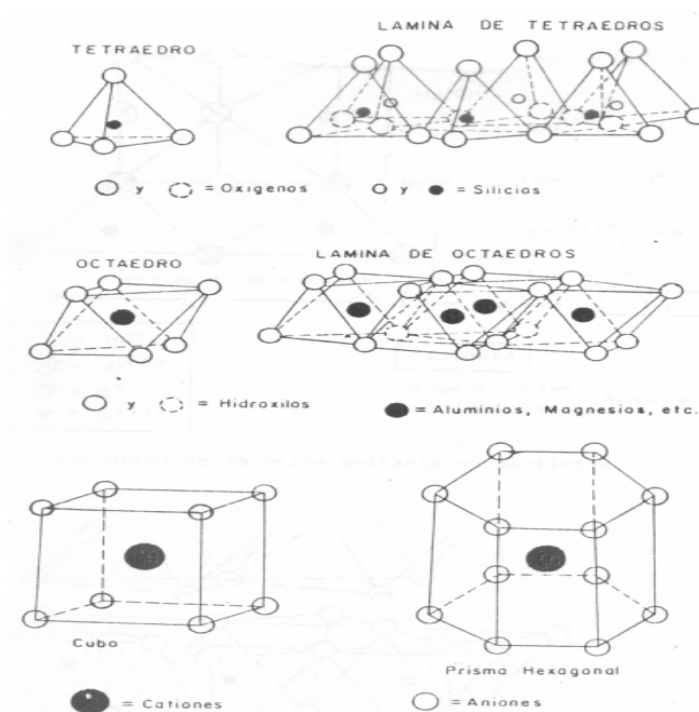


Figura 2. Unidades estructurales básicas en minerales arcillosos.

Las capas no son eléctricamente neutras debido a que existen sustituciones isomórficas en su estructura. Así por ejemplo el Si^{4+} de la capa tetraédrica puede estar remplazado por Al^{3+} , y el Al^{3+} de la capa octaédrica puede ser remplazado por Fe^{2+} , Mg^{2+} , etc. Estos reemplazos isomórficos originan déficit de cargas, las cuales son compensadas con la entrada, en el espacio interlamina, de cationes débilmente ligados. La entrada de cationes (adsorción) se consigue al estar en contacto el mineral con una solución de otros cationes. Por consiguiente la suma de todos los cationes de cambio, que un mineral puede adsorber a un determinado pH, se la conoce como Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)⁶, la cual es equivalente a la medida del total de cargas negativas del

mineral. Además de las cargas negativas originadas por sustituciones isomórficas, estas cargas pueden aparecer por los enlaces insaturados en los bordes y superficies externas y por disociación de los grupos hidroxilos accesibles. Estos tipos de carga varían en función del pH y de la actividad iónica; son químicamente activos y representan el 20% de la carga total de la lámina⁷.

2.2.1 CLASIFICACIÓN DE LAS ARCILLAS⁸

Los minerales arcillosos provienen de la alteración de minerales primarios, cuyos residuos se modifican estructuralmente para conformar un cuerpo mineralógico cristalino, con características coloidales y de tamaño menor de 2 μm denominado arcilla.

La palabra arcilla presenta diferentes significados entre los cuales los comunes son:

- **Significado usual:** constituyente plástico y moldeable llamado en otros casos tierra gredosa o greda.
- **Significado petrográfico:** roca plástica en estado húmedo (arcillosita), integrada por elementos clásticos finos, con diámetros comprendidos entre 4 y 2 micrones.
- **Significado mineralógico:** mineral alumino-silicatado, con grado variable de hidratación y estructura microcristalina.
- **Significado granulométrico:** definido según el criterio específico utilizado. Para las clasificaciones norteamericana e internacional, el límite máximo se encuentra en el diámetro de 2 μm , no obstante, algunas clasificaciones geológicas consideran diámetros de 4 μm como límite máximo.

Los criterios clásicos de clasificación de las arcillas se basan fundamentalmente en los siguientes aspectos:

- **La Estructura de las láminas:** hace referencia a la asociación de una o de dos capas tetraédricas con una capa octaédrica, de tal manera que se constituyen diferentes modelos así: a) los T-O-T (arcillas de relación 2:1, dos capas tetraédricas y una octaédrica), y b) los T-O (una capa tetraédrica y una octaédrica los 1:1).

- **El Espaciamiento de las láminas:** se refiere a la expansión que pueden sufrir las láminas de las arcillas y de los minerales asociados. La acción expansiva de una arcilla, está íntimamente relacionada con sus características mineralógicas y normalmente se expresa en unidades \AA , ayudan fundamentalmente en su caracterización. Es importante evaluar esta propiedad en la caracterización de una arcilla, por ejemplo La Montmorillonita presenta espaciamiento de 10\AA , sin embargo al ser sometida a tratamiento con glicerol o etilenglicol pueden llegar a presentar una expansión entre laminas máxima hasta de $17-19 \text{\AA}$, mientras que por el contrario minerales tipo Caolinita e ilita presentan valores de espaciamiento de $7-7,2 \text{\AA}$ y 10\AA respectivamente y no pueden expandirse.
- **La Estructura de la capa octaédrica:** esta propiedad se refiere al agrupamiento de átomos con 6 valencias, las cuales pueden estar satisfechas por 2 aluminios o por 3 magnesios. En el primer caso se habla de minerales dioctaédricos y en el segundo de minerales trioctaédricos.

Independiente de los tres criterios anteriores, se considera también la morfología que presenta el material, subdividiéndose en arcillas laminares y fibrosas. En la Tabla 1, se muestra un resumen de la clasificación de las arcillas.

Tabla 1. Clasificación de minerales arcillosos.7

- I. Materiales amorfos (Grupo de la alófana)
- II. Materiales cristalinos:
 - a. Tipo de dos capas (tetraedro-octaedro)
 - i. Equidimensionales: Grupo de la caolinita (caolinita, nacrita, etc.)
 - ii. Alongadas: Grupo de la haloisita
 - b. Tipo de tres capas (dos capas tetraédricas y una octaédrica)
 - i. Expandibles
 1. Equidimensionales: Grupo de la montmorillonita y Vermiculita.
 2. alongados: Grupo de la montmorillonita (nontronita, saponita, hectorita).
 - ii. No expandibles.
 1. Grupo de la ilita
 - c. Tipo de capas regulares mezcladas (ordenamiento de capas alternadas)
 - i. Grupo de la clorita
 - d. Tipo de estructura en cadenas (Tetraedros enlazados por grupos octaédricos con oxígeno e hidróxidos; la estructura contiene además aluminio y magnesio).
 - i. Atapulgita y Sepiolita

2.2.1.1 Minerales Caolínicos.

Estos minerales están compuestos por tetraedros de silicio y octaedros de aluminio, combinados en la unidad estructural que se muestra en la figura 3.

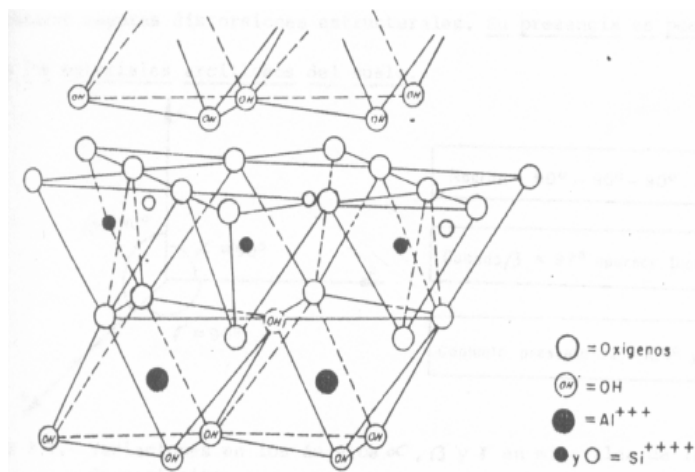


Figura 3. Estructura laminar de un mineral tipo caolinita.⁷

En la estructura están presentes radicales OH, razón por la cual se establece un puente de hidrógeno que une muy fuertemente las capas como se muestra en la figura 4; dicha unión, fomenta la aparición de unidades grandes y en segundo lugar no se presenta agua interlaminar. En consecuencia no se produce expansión ni contracción por el efecto de humedecimiento.

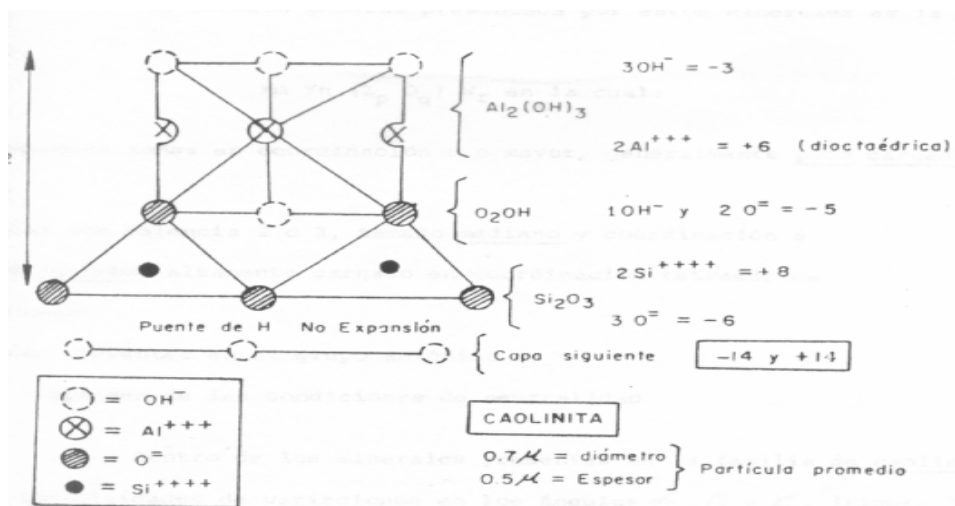


Figura 4. Celda unitaria de caolinita⁷

El puente de hidrógeno presenta una energía de 3-7 Kcal/mol, la cual es muy pequeña en relación con el valor de la energía de un enlace covalente (50-100 Kcal/mol), pero mucho mayor que la energía asociada a las fuerzas de

Van der Waals (1 Kcal/mol). Las arcillas del tipo 1:1 son eléctricamente neutras, de tal manera que cualquier carga que se desarrolle deberá originarse por rompimiento en las aristas del cristal, o por disociación del hidrogeno enlazado a los cationes estructurales⁷. La capacidad de intercambio de cationes se presenta en general, entre 3-15 meq/100 g para la caolinita.

2.2.1.2 Minerales Ilíticos.

La estructura básica de este tipo de minerales consta de una lámina integrada por dos capas tetraédricas y una octaédrica central. Como se muestra en la figura 5 a diferencia de la montmorillonita, algunos iones de silicio tetraédrico son sustituidos por aluminio, lo que ocasiona la neutralización de la carga resultante por medio de iones de potasio interláminar.

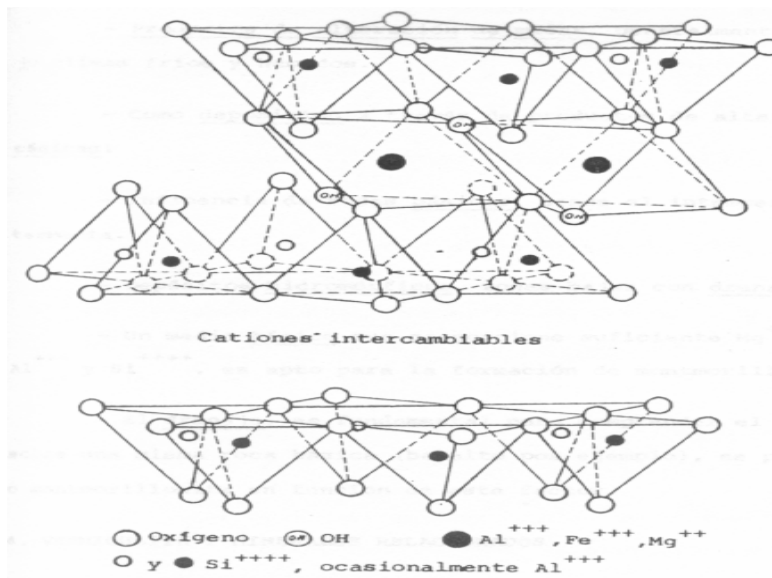


Figura 5. Estructura de un mineral tipo illita.⁷

Los iones K⁺ presentes en la illita se ubican en el centro de las capas hexagonales de oxígeno, que pertenece a las capas basales de silicio tetraédrico, cuando estas capas se presentan unidas, el número de oxígenos que rodean al K⁺ es de 12. La fijación del potasio es alta en este tipo de minerales, lo que dificulta el acceso al espacio interlaminar de este tipo de arcillas.

2.2.2 ORIGEN DE LAS CARGAS EN LAS ARCILLAS

Las características coloidales, de superficie y de carga eléctrica arcillas que poseen las arcillas, son las responsables de las propiedades asociadas con reacciones de absorción, de intercambio iónico, de electrocinética y de electroquímica. La carga presente en las arcillas se origina por:

- a. Carga de arista: Se origina en la ruptura o terminación del mineral arcilloso. De esta manera se genera la carga negativa útil para el intercambio de cationes en la caolinita. Esta carga es dependiente del pH y adquiere mayor importancia a medida que éste aumenta en valor, debido a la reacción de los radicales OH con los grupos Si-OH o Al-OH. En este aspecto, presenta un comportamiento similar a la carga relacionada con grupos carboxílicos y fenólicos presentes en la materia orgánica del suelo.⁷
- b. Carga de sustitución isomórfica: Las sustituciones isomórficas producen una carga eléctrica no satisfecha, la cual está generalmente balanceada por diferentes cationes, cuando el mineral se hidrata expande su estructura y se libera algo de este elemento; la carga en cuestión es entonces aprovechable para el intercambio de cationes. Esta carga no es dependiente del pH y se presenta en minerales del grupo de esméctica, vermiculita, illita y clorita.⁷

2.3 ARCILLAS COMO MATERIALES ADSORBENTES

Las arcillas presentan características de material adsorbente: a) Alta superficie específica, b) carga neta negativa fija, debido a sustituciones isomórficas, c) carga negativa dependiente del pH y c) gran abundancia en la naturaleza, lo que da un bajo costo al material⁷. Sin embargo estos materiales también presentan desventajas, como baja capacidad de captación y baja selectividad^{33, 34}. Para mejorar las características adsorbentes del mineral natural, se han llevado a cabo investigaciones tendientes a modificar minerales como la Bentonita³⁵, la caolinita^{36, 37, 38, 39, 40}, la montmorillonita^{41, 42, 43} y la moscovita^{44, 45, 46}. Las montmorillonitas poseen mayor CIC. Sin embargo, es posible el uso de otras arcillas, con CIC menor, siempre y cuando se modifiquen mediante un tratamiento químico ó físico, de acuerdo a sus características superficiales y estructurales. Por ejemplo, Tarasevich et al. en 2001 modificaron la caolinita por condensación de polifosfatos, y hallaron capacidades de adsorción de níquel en un vertimiento de la industria galvánica de 100 – 300 mg/g, logrando bajar la concentración del efluente de 200 a 0.5mg/L²⁴.

Los tratamientos efectuados sobre las arcillas para incrementar su capacidad adsorbente de metales pesados, son muy variados y básicamente se enfocan en el uso de compuestos orgánicos e inorgánicos para su modificación, aplicando diferentes técnicas. Dentro de los compuestos inorgánicos empleados se encuentran el Na^{+35} , $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^{35, 43, 47}, NH_4^+ ⁴⁸, H^+ ^{32, 41}, KOH ³⁷ etc. Para estos los autores reportan absorciones cercanas a 40 mg/g de adsorbente. C. Volzone²⁵ trabajó con arcillas naturales de Argentina a las cuales se les realizaron modificaciones con especies poliméricas de OH-Al encontrando un aumento en la adsorción de cromo desde 10 mg/g de Cr (III) hasta un valor mayor a 40 mg/g de Cr (III). Igualmente realizó la modificación de arcillas naturales que contenían diferentes proporciones de caolinita e illita con KOH observando que la cantidad de cromo retenido aumentaba de 7 mg/g de Cr (III) hasta 36 mg/g de Cr (III)²⁶. Esta técnica ya se ha llevado a gran escala; en 1999 Montana Techo of the University of Montana y MSE technology Applications, Inc. presentaron ante U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development el estudio de remoción de metales pesados a nivel de escala piloto utilizando caolín modificado como material adsorbente²⁷.

Para la modificación de minerales empleando compuestos orgánicos, se han usado moléculas orgánicas con grupos funcionales tiol^{22, 7, 41}, amino^{40, 42, 43}, sulfoxido⁴⁴ y carboxílico. Los compuestos se intercambian con cationes interlaminares o reaccionan con grupos superficiales activos en las arcillas a diferentes condiciones de pH, concentraciones de soluciones tratantes entre otras, de tal forma que se modifica la superficie y algunas veces la estructura. Garnier et. al.⁸⁷ en 1999, Kubicki et. al.^{54, 63} en 1997 y 1999 estudian la formación de complejos monodentados y bidentados del AS con alúmina, sílice y caolinita. Garnier profundiza en el efecto de la adsorción del ácido salicílico sobre la capacidad de captación de Zn. Kubicki se enfoca en el proceso de modificación, mediante el uso de cálculos moleculares concluye que el AS no se adsorbe apreciablemente sobre la caolinita, pero si, sobre la alúmina, formando complejos bidentados con los iones de Al^{+3} presentes en la arista del cristal. Gao L. et al.⁶¹ en 2002 estudiaron la adsorción del AS y SSA sobre alúmina encontrando resultados similares a los del estudio de Kubicki, para el caso de SSA.

2.4 IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MINERALES ARCILLOSOS

Los métodos mas empleados para la identificación y caracterización de la fracción arcillosa de un mineral son:

- El análisis Químico⁷.
- La Capacidad de intercambio catiónico⁹. (CIC)
- La Difracción de Rayos X (DRX)^{13, 14}.
- El Análisis Termogravimétrico y calorimétrico (TGA y DSC)⁷.
- La Absorción de Infrarrojo (FT-IR)¹⁵.

- Cálculo de la Superficie Especifica¹⁶.

Análisis Elemental: brinda información sobre los porcentajes de silicio, aluminio, hierro, titanio, calcio, magnesio, sodio, potasio y agua presentes en una muestra de un mineral.

Capacidad de Intercambio Iónico en arcillas (CIC): La capacidad de intercambio ayuda en la caracterización del tipo de arcilla, ya que está depende de sí el mineral presenta o no sustituciones isomórficas. En la tabla 2 se relacionan algunos de los valores más conocidos de CIC para algunas arcillas, sin embargo esta propiedad por sí sola no es suficiente para clasificar a una arcilla.⁷.

Tabla 2. Capacidades de intercambio catiónico de diferentes minerales.

MINERAL	CIC (meq/100g)
Caolinita	3-15
Haloisita con 2H ₂ O	5-10
Haloisita con 4H ₂ O	40-50
Montmorillonita	80-150
Vermiculita	100-150
Clorita	10-40
Sepiolita-Atapulgita	3-15
Al ₂ O ₃ 3H ₂ O	350
Fe ₂ O ₃ H ₂ O	25
SiO ₂	25

Difracción de rayos X (DRX): Este método analítico es el único capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre compuestos en una muestra sólida¹⁰. El DRX se basa en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, si se encuentra una igualdad exacta entre el diagrama de un patrón y una muestra desconocida, se puede dar por determinada la identidad química del sólido. En este método se hacen incidir rayos x sobre la muestra, los cuales se difractan al atravesar la muestra y luego son recibidos por un detector que registra el ángulo de difracción y la intensidad de las líneas. El ángulo de difracción depende de la estructura cristalina única de cada compuesto y la intensidad depende del número y del tipo de centro atómico de reflexión. La interpretación del espectro registrado se lleva a cabo analizando los picos obtenidos mediante el software del equipo de análisis. Saleemi et. al.¹¹³ usaron DRX para caracterizar depósitos de caolín pakistanés, determinaron la aplicación industrial más adecuada al conocer el porcentaje de caolinita y de los demás componentes cristalinos. Miranda et. al.⁴⁰ estudiaron la composición de un caolín empleado para adsorber Pb, Zn y Cd; mediante DRX hallaron que el 2% del mineral es ilita y el resto caolinita. El análisis permitió correlacionar la capacidad de intercambio catiónico de cada fase cristalina con los resultados. En el

caso de Celis et al. el DRX permitió determinar el cambio en el espacio interlamilar de la montmorillonita al ser tratada con 2-mecaptoetilamonio, la modificación se llevo a cabo para aumentar la capacidad de captar Hg, Pb y Zn.

Análisis Térmico Termogravimétrico (TGA): Las técnicas térmicas aplicadas al estudio mineralógico pueden llevarse a cabo siguiendo los cambios que suceden, ya sea en peso (ganancia o pérdida) o bien en energía (Análisis térmico diferencial). El estudio de la pérdida de peso en los minerales arcillosos, se denomina análisis térmico integral o total y está relacionado con el agua asociada a estos minerales. La pérdida total de agua permite diferenciar los minerales del tipo 2:1 de los tipo 1:1.^{5,56}

Análisis Térmico Diferencial (DSC): Este método identifica las reacciones exotérmicas y endotérmicas que ocurren en los minerales al ser sometidos a cambios de temperatura crecientes o constantes. Los cambios que suceden al realizar el análisis corresponden a cambios en el contenido de agua de los minerales o a cambios estructurales asociados a reagrupamientos cristalinos. Los picos ubicados en la parte superior de la grafica corresponde a reacciones Exotérmicas en caso contrario pertenecen a reacciones Endotérmicas es ocasionado por la conductividad térmica relativa de la muestra y el inerte o por el calor específico de las dos. Este análisis también permite realizar determinaciones cuantitativas de los constituyentes de la muestra.⁶⁹

Espectrometría de adsorción infrarroja: La absorción infrarroja, es de especial utilidad en el estudio y caracterización de arcillas. Como técnica complementaria en el análisis de minerales arcillosos, proporciona información sobre la presencia de grupos Si-O, Al-O, OH, etc. Esta técnica ha sido utilizada por Du et. al. emplearon IR para determinar la interacción del ácido flúvico con arcilla ilita, encontraron que la interacción se da por formación de puentes de hidrogeno. Álvarez et al. en 2005 emplearon FT-IR para caracterizar una arcilla tipo ilita, determinaron la presencia de impurezas de Caolinita debido a la presencia de picos a 3695 y 694 cm^{-1} , al igual que un pico a 3622 cm^{-1} característico de ilitas ricas en hierro. Qtaitat et. al.¹¹⁵ en 2005 usaron esta técnica para caracterizar una caolinita procedente del sur del río Jordán, determinaron propiedades importantes como la cristalinidad y la presencia de impurezas entre otras.

Superficie específica: La superficie específica no es característica de ningún material arcilloso, ya que puede variar considerablemente de acuerdo con la distribución de partículas, la forma. Esta técnica se fundamenta en la adsorción de N_2 en equilibrio al punto de ebullición normal en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. El área superficial medida de esta manera puede no ser la efectiva para adsorber cationes, sin embargo proporciona valiosa información sobre las características superficiales del mineral¹¹⁴.

2.5 BENEFICIO DE LAS ARCILLAS

Las arcillas recién extraídas de las minas contienen altas cantidades de cuarzo, y un elevado contenido de impurezas del tipo óxidos e hidróxidos de hierro, óxidos de titanio, materia orgánica, mica, feldespato, sulfuros de hierro, óxidos de titanio (anatasa, rutilo), micas, feldespatos, y materia orgánica. El porcentaje de mineral arcilloso puede ser inferior al 20% y la única manera de elevarlo es sometiendo la muestra a un proceso de beneficio. Los procesos utilizados en el beneficio de arcillas se clasifican de acuerdo a la calidad de los minerales naturales presentes así:¹⁰

Beneficio por vía seca. Este proceso consta de las siguientes etapas: trituración, secado, pulverización y clasificación neumática. Esta técnica ha sido usada para las arcillas que de cierta forma ya poseen la blancura y distribución granulométrica adecuadas, y que contiene bajo tenor de cuarzo.

Beneficio por vía húmeda. Las impurezas en las arcillas influyen directamente en las propiedades de blancura y abrasión del caolín. La remoción de las impurezas se realiza a través de beneficio en húmedo y consta de etapas como: dispersión/disgregación, desarenamiento, clasificación, fraccionamiento granulométrico a través de centrífuga, filtración y secado¹¹⁰. El proceso se esquematiza en la figura 6.

- **Dispersión/disgregación.** En este proceso se aprovecha la propiedad hidrofílica de la arcilla caolinítica, sin embargo, debido a las cargas presentes en los bordes de sus partículas ocasionadas por enlaces rotos, se hace necesario la adición de un dispersante químico para la anulación de dichas cargas. De esta manera se logra una pulpa con menor viscosidad.
- **Desarenamiento.** Consiste en la eliminación de partículas de gran tamaño, como en el caso del cuarzo, donde se aprovecha la fuerza de la gravedad y la diferencia de tamaños entre los minerales para la eliminación de este.

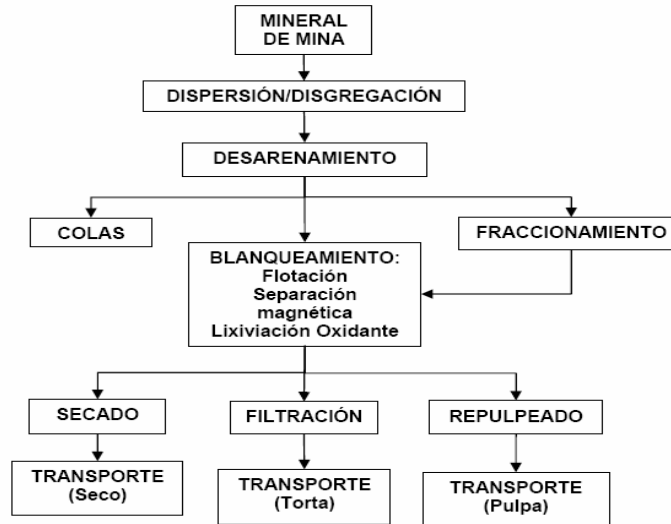


Figura 6. Proceso de beneficio en húmedo de arcillas.

2.6 MODELAMIENTO MOLECULAR (MoM)

El MoM puede ser definido como el uso de las teorías o leyes de la física y la química en la descripción de los modelos que representan un fenómeno a escala micro, cuya solución, exclusivamente por computador, es capaz de predecir el comportamiento de las sustancias a escala molecular.¹⁷

La interpretación de los cálculos moleculares realizados en el presente trabajo de investigación, permitieron predecir el espectro de IR de diferentes modelos de conformación con el fin de analizar cuales describen el o los complejos formados entre la molécula orgánica y el mineral. La formación del complejo entre la arcilla y la molécula orgánica conduce a grandes cambios en las frecuencias de vibración en el espectro de infrarrojo, de los diferentes grupos funcionales presentes en la molécula, esto hace que sea difícil comparar los espectros del complejo y la molécula orgánica empleando sólo el espectro IR obtenido experimentalmente. El modelamiento mediante cálculos de orbital molecular de las posibles conformaciones de los complejos arcilla-molécula orgánica es útil para la interpretación de las frecuencias del complejo formado entre la molécula orgánica y el mineral. A continuación se hace una breve descripción de los fundamentos del modelamiento molecular.

Fundamentos de los cálculos moleculares

Los cálculos de estructura electrónica se basan en las teorías de la mecánica cuántica y son una de las herramientas fundamentales del Modelamiento Molecular (MoM). Según la mecánica cuántica, el movimiento

de los electrones dada una posición de los núcleos atómicos, se describe por la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo ⁹⁴:

$$H(r, R)\psi(r, R) = E(R)\psi(r, R)$$

En esta ecuación, $H(r, R)$ es el operador Hamiltoniano del sistema molecular, depende de las coordenadas electrónicas r y de las nucleares en forma paramétrica (aproximación de Born-Oppenheimer: "la energía cinética nuclear puede despreciarse en comparación con la electrónica"). Este operador contiene los términos de energía cinética de los electrones, energía potencial de atracción entre los electrones y los núcleos y la energía potencial de repulsión entre los electrones.

La función de onda $\psi(r, R)$ determina la densidad electrónica, el momento bipolar y el potencial electrostático entre otras propiedades. Con la energía del sistema $E(R)$ es posible construir la superficie de energía potencial, la cual determina las estructuras de equilibrio, los estados de transición en una reacción química, las coordenadas normales de vibración y *las frecuencias vibracionales*. Esta ecuación solo puede ser resuelta analíticamente para el sistema hidrogenoide (n núcleos con un sólo electrón) en donde no existe el término de correlación electrónica. Debido a esto, se han desarrollado métodos aproximados para la solución de la ecuación de onda, los cuales se pueden agrupar en semiempíricos, ab initio y métodos de la teoría de los funcionales de la densidad electrónica (DFT: density functional theory). Los métodos semiempíricos utilizan sólo los electrones de valencia (ignoran el core) y reducen la complejidad de la ecuación introduciendo parámetros experimentales; de esta forma los cálculos semiempíricos son rápidos en expensas, en algunos casos, de la exactitud. Dentro de estos métodos se encuentran MNDO/d, AM1 y PM3. El método Zindo ha sido utilizado en problemas de aplicación industrial.

Los métodos ab initio solucionan "desde el comienzo" la ecuación de Schrödinger, es decir no incluyen datos experimentales y tienen en cuenta todos los electrones. Estos métodos se basan en la aproximación de Hartree-Fock (H-F), la cual considera el término de repulsión electrónico como la interacción entre cada electrón y una nube que representa a los demás electrones. El proceso de solución de la ecuación es iterativo, resultando al final la energía y la función de onda electrónica del sistema; este método iterativo es denominado comúnmente como el método del campo autoconsistente (SCF: self consistent field).

La teoría de los funcionales de la densidad electrónica o DFT se ha vuelto muy popular en los últimos años, principalmente por su contribución a la teoría de la reactividad química y a que, en relación con los métodos ab initio, resultan computacionalmente más económicos y con un grado de exactitud comparable. La premisa del

método DFT es que la energía del sistema puede ser obtenida por medio del funcional de la densidad electrónica (ρ). El DFT se fundamenta en los teoremas de Hohenberg y Kohn y en la ecuación de Kohn y Sham, la cual hizo posible su implementación en los paquetes computacionales modernos. La solución de la ecuación de Kohn y Sham necesita la especificación de la energía de correlación de intercambio ϵ_{XC} cuya forma exacta es desconocida. Sin embargo, existe un gran número de funciones que se han utilizado para aproximar este funcional; algunos de estos funcionales, fueron desarrollados utilizando la mecánica cuántica, mientras que otros se basan en ajustes semiempíricos de los resultados experimentales. Los métodos de aproximación de ϵ_{XC} pueden ser divididos en cuatro: Método X^α , el método de la aproximación local de la densidad (VWN), métodos de gradiente corregido (BLYP, PW91, P86 y B96) y el método de los funcionales híbridos (B3LYP, B3P86 y B3PW91).

Los cálculos ab initio y DFT deben seleccionar una función que aproxime a los orbitales atómicos y moleculares. La aproximación que se realiza comúnmente es la combinación lineal de un número finito de funciones de base; dichas funciones de base representan las propiedades de los electrones y su forma matemática puede ser aproximada por las funciones tipo Slater (STO) y las funciones tipo gaussianas (GTF). Los STO proporcionan un muy buen ajuste a los orbitales moleculares, pero su evaluación requiere enormes esfuerzos computacionales a medida que aumenta el tamaño del sistema. Para reducir el tiempo de cómputo en los cálculos de estructura electrónica, las funciones tipo STO son reemplazadas por funciones tipo GTF. Estas funciones están conformadas por una combinación lineal de un número específico de funciones gaussianas contraídas (CGTF) denominadas primitivas. La clasificación para las bases CGTF es la misma que para los STO, sólo que se debe especificar el número de funciones gaussianas primitivas para la formación de la base. Una base mínima CGTF, especifica 3 funciones gaussianas primitivas para la formación de la base contraída de cada orbital y se denomina STO-3G.

Las bases GTF son del tipo SV que siguen la nomenclatura "c-vG", donde c es el número de gaussianas primitivas contraídas para el core, v es un código para la base de la capa de valencia y G simboliza la base gaussiana. El código v está compuesto por 2 (VDZ) o 3 (TDZ) números; el primero representa el número de gaussianas primitivas contraídas y los otros números (1 y 1) introducen más gaussianas primitivas para la segunda y tercera capa de valencia desdoblada respectivamente.

Las bases gaussianas pueden incluir primitivas adicionales con el fin de representar la distorsión de los orbitales por formación de la molécula (polarización) y las regiones lejanas de los núcleos atómicos (función difusa). Si la polarización y la función difusa se aplican a los átomos pesados, se representa por "*" o "(d)" y "+" respectivamente. Si la polarización y la función difusa son aplicados tanto a átomos pesados como a los

átomos de hidrógeno, se representa por "***" o "(d,p)" y "++"; de esta forma se encuentran las bases 3-21+G, 6-21++G*, 6-311++G(d,p), etc. Es posible aumentar las funciones de polarización en el tratamiento molecular, con lo cual se obtienen las bases G(3df,2p), que agrega 3 funciones gaussianas primitivas tipo "d" y una tipo "f" a los átomos pesados y dos tipo "p" al hidrógeno en la capa de valencia. Una corrida para un cálculo ab initio o DFT se especifica describiendo primero el método y después la base utilizada; esto es Método/base. De esta forma se reportan cálculos de estructura electrónica como los siguientes: B3LYP/6-31G (d), HF/6-31G* y MP2/6-311+G(3df, 2p). El uso del método y de la base está determinado por el problema a tratar y pueden encontrarse trabajos de investigación dedicados a elucidar este importante hecho.

Gaussian reporta las frecuencias vibracionales de los grupos moleculares, con estas se verifican los modos vibracionales y se determina el espectro IR. Entre los métodos que han dado resultados relativamente satisfactorios se encuentra el DFT con el funcional B3LYP junto a bases Gaussianas de gran tamaño, estos cálculos se efectúan en una etapa posterior a la optimización geométrica.

Tunega et al.¹⁰² emplean simulación molecular para estudiar los sitios de adsorción sobre las superficies octaédricas y tetraédricas del grupo de los minerales caolíníticos tomando como moléculas modelo el agua y el ácido acético. Pelmeshnikov y Leszczynski¹⁰³ analizaron la adsorción de 1,3,5-trinitrobenceno en sitios silano de minerales arcillosos, empleando cálculos moleculares DFT a nivel 6-31G(d) B3LYP y superiores mediante el paquete Gaussian 94, encontraron las posibles conformaciones de la molécula sobre los sitios activos propuestos. Boek y Spriz¹⁰⁴ estudiaron la hidratación de Na-esmectita, usaron cálculos moleculares con B3LYP para predecir el espectro de FT-IR y compararlo con el hallado experimentalmente. Kubicki en 1997⁵⁴, 1999⁶³ y 2004⁶⁵ empleó cálculos moleculares para estudiar las posibles conformaciones de interacción entre diferentes ácidos orgánicos con minerales como el cuarzo, la illita y la caolinita, predecía el espectro de IR o UV Raman del material modificado y lo comparaba con el espectro hallado experimentalmente, esto le permitió inferir acerca de los tipos de interacción más probable y acerca de los métodos más adecuados para llevar a cabo los cálculos moleculares.

2.7 ANÁLISIS TEÓRICO DEL PROCESO DE CAPTACIÓN DE METALES PESADOS

2.7.1 CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

El estudio del proceso de adsorción de los metales pesados por parte del material adsorbente con respecto a la variable tiempo, permite determinar la importancia de los efectos difusionales y comparar el comportamiento cinético del mineral natural y modificado, fundamental para predecir o diseñar dispositivos. Por esta razón, se

analizaron las etapas del proceso de adsorción con el fin de establecer cual era la etapa controlante, si la difusión líquido-sólido o la difusión intrapartícula. Para analizar el comportamiento cinético del proceso de sorción de los tres metales en la arcilla natural y modificada, las constantes cinéticas de 3 diferentes modelos fueron determinadas⁸⁰. La cinética de adsorción se estudió mediante un conjunto de experimentos que realizados a temperatura constante y donde las concentraciones de los metales en solución son monitoreadas en el tiempo. A continuación se presentan los tres modelos cinéticos empleados en la presente investigación para el análisis del proceso de adsorción.

Cinética de primer orden: Este modelo considera que la velocidad de ocupación de sitios activos es proporcional al número de sitios no ocupados¹⁰¹. Para la cinética de primer orden, la velocidad de adsorción puede ser evaluada empleando la ecuación de Lagergen. Su transformación lineal es:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 * t$$

Donde:

q_e : cantidad de metal adsorbido por masa de adsorbente en el equilibrio, (mg/g)

q_t : cantidad de metal adsorbido por masa de adsorbente en cualquier tiempo t , (mg/g)

k_1 : constante cinética de primer orden.

Los valores de k_1 se pueden calcular de la pendiente de la línea recta obtenida al graficar el $\ln(q_e - q_t)$ vs. t .

Si el modelo de primer orden no ajusta de forma adecuada las cinéticas experimentales de la adsorción de los metales, generalmente puede deberse a dos causas: a) $k_1 (q_e - q_t)$ no representa el número de sitios activos disponibles, y b) $\ln(q_e)$ no es igual a la intercepción de la curva resultante de graficar $\ln(q_e - q_t)$ vs. t . En este caso la cinética de segundo orden podría representar los datos experimentales⁷⁹. Weng et. al.⁸⁴, Wang et. al.² y Bhattacharya et al.⁸³ emplean el modelo de cinética de primer orden para estudiar la adsorción de Cu, Ni y Zn en arcilla activada, Na- Mordenita y alúmina activada respectivamente, establecieron que este modelo no describe de manera adecuada las cinéticas de adsorción. Rakhshae et. al. y Bhattacharya et. al. en 2006 determinaron que la cinética de primer orden es la que mejor describe el proceso de adsorción de Cd, Ni, Zn en Biomasa y cascarilla de arroz respectivamente.

Cinética de segundo orden: La expresión cinética de segundo orden ha sido aplicada a sistemas de sorción sólido líquido⁸⁰. El modelo linealizado se representa por la ecuación:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Donde

k_2 : constante cinética de segundo orden

$k_2 * q_e$: velocidad inicial de captación de metal.

La construcción de la grafica de t/qt vs. t permite calcular k_2 , q_e y la velocidad inicial de adsorción del metal. Este modelo asume que la velocidad de ocupación de los sitios de adsorción es proporcional al cuadrado del número de sitios no ocupados¹⁰¹. Bhattacharyya y Gupta^{105,79, 81} utilizaron este y otros modelos para describir la adsorción de Pb, Ni y Cd en arcillas montmorillonitas naturales y modificadas mediante compuestos orgánicos, o activadas con tratamientos ácidos, determinaron que la cinética de segundo orden es la que mejor describe el proceso, esto muestra que la cinética esta gobernada por la cantidad de sitios activos disponibles en la arcilla y de la cantidad de cationes en la solución¹⁰⁶. Huang et al.¹⁰¹ y Weng et al.⁸⁵ respectivamente, determinaron que el modelo cinético de segundo orden presentan una buena correlación con los datos experimentales.

Cinética de Elovich: La ecuación de Elovich se emplea para describir cinéticas de segundo orden, asumiendo que la superficie del material adsorbente es energéticamente heterogénea. Por lo tanto es útil para en los procesos dominados por la quimisorción y llevados a cabo por adsorbentes fuertemente heterogéneos¹⁰⁵. La forma lineal de la ecuación esta dada por:

$$qt = \beta \ln(\alpha * \beta) + \beta \ln(t)$$

Donde

β : Coeficiente de Elovich, que representan la constante de desorción (g/mg)

α : Coeficiente de Elovich que representa la velocidad de adsorción inicial (mg/(g*min)).

Los coeficientes de Elovich pueden calcularse de la grafica de qt vs. $\ln t$. El modelo de Elovich no sugiere ningún mecanismo en particular para describir la interacción entre el metal en solución y el material adsorbente¹⁰⁵. El modelo cinético de Elovich es también empleado por Bhattacharyya y Gupta^{105,79} para estudiar la adsorción de Pb y Ni en arcillas del tipo montmorillonita y caolinita en sus estados natural y modificada mediante compuestos orgánicos o activadas con tratamientos ácidos. A pesar de la popularidad del modelo de Elovich para describir la cinética de adsorción en materiales altamente heterogéneos, en los trabajos

referenciados las cinéticas de primer y segundo orden describen mejor la adsorción de metales pesados en arcillas.

2.7.2 EFECTOS DIFUSIONALES DURANTE EL PROCESO DE ADSORCIÓN

Cuando la solución de iones metálicos es mezclada con el adsorbente, ocurre el transporte de los iones desde la solución y pasa a través de la interfase sólido-adsorbente, hacia los poros de las partículas del material. Hay cuatro etapas principales en el proceso de adsorción por adsorbentes porosos⁹⁰: a) Transferencia del soluto desde la solución al inicio de la capa límite que rodea la superficie del adsorbente, b) Transporte del soluto a través de la capa límite, desde su inicio hasta la superficie del sólido, c) Difusión desde la superficie del sólido hasta los sitios activos presentes en la zona intrapartícula, d) Interacción entre las moléculas de soluto y los sitios de adsorción disponibles en la superficie interna del adsorbente. Uno o varios de estos 4 pasos pueden controlar la cinética del proceso de adsorción. En el presente trabajo de investigación se evaluó la importancia de la segunda, tercera y cuarta etapa en el proceso de adsorción de los tres metales en la arcilla natural y modificada, con el fin de determinar cuál o cuales son las etapas controlantes del proceso. Wang et al.², Dali-Youcef et. Al.⁸⁰ y Gupta⁷⁹ estudiaron los efectos difusionales en el proceso de adsorción de Ni y Zn, Pb en Na-Mordenita, Sedimento natural y montmorillonita respectivamente. Wang² et al. concluyeron que la difusión intrapartícula es el paso controlante, esto puede estar asociado a la estructura de la mordenita. En el caso de Dali-Youcef et al. se determinó que la difusión intrapartícula no es la única etapa controlante de la adsorción. Para Gupta la difusión intrapartícula es una etapa importante en la adsorción de Ni en montmorillonita, mientras la difusión de la solución a la superficie de la arcilla no es un factor controlante.

Difusión intrapartícula: La difusión intrapartícula es una de las etapas del proceso de adsorción, involucra el transporte de las moléculas de soluto hacia el interior de los poros, es un proceso lento que puede ser descrita mediante la siguiente ecuación⁹¹.

$$qt = k_i * t^{0.5}$$

Donde:

k_i : Constante de velocidad de difusión intrapartícula

t : Es el tiempo para una determinada captación.

Cuando la difusión intrapartícula juega un papel importante en la adsorción del soluto, es decir controla la cinética del proceso, la gráfica de qt vs. $t^{0.5}$ da una línea recta que pasa a través del origen y la pendiente de la línea recta representa k_i^2 .

Difusión en película líquida: Cuando el transporte de los cationes en solución de la fase líquida a la interfase sólido-líquido es el paso determinante en la cinética de adsorción, el proceso es bien descrito mediante el siguiente modelo:

$$\ln(1 - F) = -k_{fd} * t$$

Donde

F : razón entre la captación de metales en cada tiempo con respecto a la captación en el equilibrio.

k_{fd} : constante cinética de adsorción.

Si la gráfica de $-\ln(1-F)$ vs. t es lineal e intercepta en el origen de coordenadas, sugiere que la cinética del proceso de adsorción es controlado por la difusión a través de la película de líquido al sólido adsorbente¹⁰⁵.

2.7.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción representan la variación en la distribución de la cantidad de soluto adsorbido, por unidad de masa de adsorbente o fase sólida (q) con la concentración remanente de soluto en la disolución o fase líquida (C), la funcionalidad se representa matemáticamente como $q = I(C)$, la forma de I depende de las consideraciones tomadas en cuenta para la construcción de la isoterma. Las isotermas se construyen a partir de los datos de equilibrio, definido como el instante en el que la velocidad de adsorción del soluto sobre la superficie del sólido adsorbente, coincide con la velocidad de fuga del soluto. La forma de las isotermas depende del mecanismo de adsorción asociado a las características fisicoquímicas del soluto, del solvente y la interacción entre ellos, convirtiéndose en la mejor herramienta para describir y predecir la movilidad de sustancias en soluciones. Del análisis de los datos dados por la isoterma no solo se puede detallar el comportamiento del adsorbente bajo diferentes condiciones de operación, fundamentales para el escalamiento de proceso, sino también para describir el fenómeno de adsorción.

Giles⁶⁹ en 1974 clasificó las isotermas de adsorción en cuatro tipos asociados a las cuatro principales formas de isoterma comúnmente observadas:

- **Isoterma tipo C:** La curva es una línea recta que pasa por el origen como se muestra en la Figura 7. Esto significa que la relación entre la concentración remanente del compuesto en la solución y adsorbido sobre el sólido, es la misma a cualquier concentración, Esta relación se llama usualmente coeficiente de distribución o de partición. La isoterma tipo C se emplea a menudo debido a que es una aproximación fácil de usar, más que por su exacta descripción del proceso. La simplicidad de esta isoterma no debe justificar su uso sin

verificación, de otra manera podría llevar a conclusiones erróneas. Por ejemplo si el sólido tiene una cantidad limitada de sitios de adsorción, la isoterma podría ser no lineal.

- **Isoterma tipo L:** La relación entre la concentración remanente del compuesto en la solución y adsorbido sobre el sólido, disminuye cuando la concentración del soluto se incrementa resultando en una curva cóncava como se muestra en la Figura 7. Esto sugiere una saturación progresiva del sólido. Usualmente se hacen dos tipos de subgrupos: a) La curva alcanza una asíntota bien definida (El sólido tiene una capacidad de adsorción limitada), y b) La alcanza una asíntota bien definida (El sólido no muestra una un límite claro de su capacidad). Usualmente es difícil conocer si una isoterma se encuentra en uno u otro subgrupo.
- **Isoterma tipo H:** Esta isoterma es un caso particular de la isoterma tipo L, donde la pendiente inicial es muy alta, como se muestra en la Figura 7. Este caso se distingue de los demás por el comportamiento que muestra en algunas ocasiones, tal como una alta afinidad por el sólido de manera que la pendiente inicial no puede distinguirse del infinito, incluso si no tiene sentido desde el punto de vista termodinámico.
- **Isoterma tipo S:** La curva tiene un punto de inflexión bien definido. Esta isoterma es siempre el resultado de al menos dos mecanismos opuestos. La sorción de compuestos orgánicos no polares es un caso típico: estos tienen una baja afinidad por las arcillas, pero tan pronto como la superficie del mineral es cubierta por estos compuestos, otras moléculas orgánicas son captadas más fácilmente. Este fenómeno se llama adsorción cooperativa y se observa también en el caso de los tensóactivos.

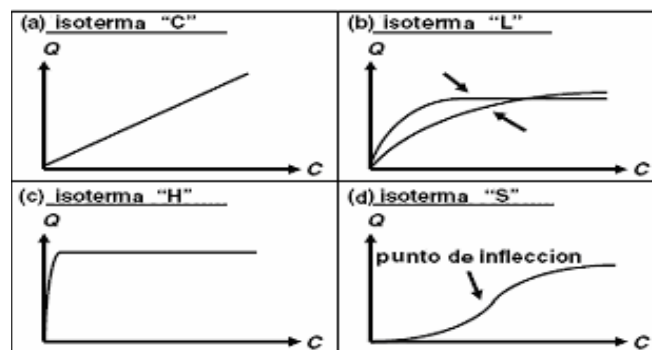


Figura 7. Principales tipos de isothermas según Giles.

Modelos De Isothermas De Adsorción. La forma de la isoterma esta determinada por el tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, relación que puede ser descrita, para los diferentes casos específicos, por algunos de los siguientes modelos matemáticos:

Isoterma de Freundlich: Se basa en la adsorción sobre una superficie heterogénea.

$$q_e = k_f * C_e^n$$

Donde

C_e : concentración del adsorbato en el equilibrio en la fase líquida

Q_e : concentración correspondiente del adsorbato en la fase sólida respectivamente

k_f : coeficiente de Freundlich.

N : coeficiente de Freundlich

Los valores de k_f son un indicador de la capacidad de adsorción de un material dado y n la intensidad de adsorción². Los valores de n menores de 10 representan una adsorción favorable⁸³.

Isoterma de Langmuir: Esta ecuación fue desarrollada por Irving Langmuir en 1916 para describir la sorción de las moléculas de un gas sobre una superficie plana. El modelo de Langmuir sugiere como hipótesis, que la captación ocurre mediante la formación de una monocapa sobre una superficie homogénea y por un potencial de adsorción constante⁹⁰, sin que exista interacción entre las moléculas adsorbidas².

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b * q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$$

Donde

b : coeficiente de Langmuir que representa la constante de equilibrio para el adsorbato-adsorbente.

q_m : constante de equilibrio para el adsorbato-adsorbente y la capacidad de la monocapa.

La ecuación de Langmuir se emplea para obtener R_L , conocido como el factor de separación y se calcula de la siguiente expresión:

$$R_L = \frac{1}{1 + b * C_o}$$

Donde

C_o : concentración inicial del adsorbato.

Si la adsorción es favorable $0 < R_L < 1$; si $R_L > 1$, $R_L = 1$ y $R_L = 0$ la adsorción se clasifica como desfavorable, lineal e irreversible respectivamente. Wang et. al.⁹³ emplean el modelo de Langmuir para analizar la adsorción de Ni y Zn mediante biomasa, determinaron que el proceso de adsorción se hace más favorable con el incremento del tamaño de partícula. Weng et al.⁸⁴ emplea el mismo modelo y el de Freundlich para el análisis de adsorción de

cobre en arcilla activada, concluyen que las máximas adsorciones se dan a pH altos y que los dos modelos ajustan de forma adecuada los datos experimentales

Isoterma de Langmuir-Freundlich²: Esta isoterma es una fusión entre las isotermas de Langmuir y de Freundlich, se caracteriza por hacer una buena descripción de la adsorción en materiales heterogéneos. Su principal característica es el factor de heterogeneidad n_1 , y puede ser empleado para describir la heterogeneidad del sistema. La expresión es la siguiente:

$$qe = \frac{K_{LF} * C_e^{n_1}}{1 + a_{LF} * C_e^{n_1}}$$

Donde

K_{LF} : constante de Langmuir-Freundlich (L/mg).

a_{LF} : coeficiente de afinidad (L/mg).

n_1 : factor de heterogeneidad.

En este estudio se evaluó el modelo de L-F mediante técnicas de ajuste a modelos no lineales, usando como software especializado de apoyo MatLab 7.0.

Isoterma de Dubinin-Radushkevich: Este es más general que el modelo de Langmuir pues no asume superficie homogénea o potencial de sorción constante^{55, 90}, por esta razón el modelo D-R indaga acerca de la heterogeneidad energética de la superficie del adsorbente, puede ser escrito en forma lineal de la siguiente manera:

$$\ln(qe) = \ln(Xm) - \beta * F^2$$

$$F = R * T * \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

Donde

qe : cantidad de adsorbato captado por el material adsorbente (mol/g).

Xm : máxima capacidad de adsorción del adsorbente (mol/g).

β : Constante (kJ^2/mol^2) relacionada con la energía.

F : potencial de Polany.

R : Constante universal de los gases ($\text{J}/\text{mol} * \text{K}$).

T : Temperatura absoluta K.

Ce : Concentración del metal en el equilibrio (mol/L).

Los valores de la energía de adsorción (E_s) (kJ/mol) puede ser calculada con β mediante la siguiente ecuación:

$$E_s = \frac{1}{\sqrt{-2 * \beta}}$$

La magnitud de E_s útil para estimar el tipo de adsorción. Si la magnitud de E_s , está entre 8 y 16 kJ/mol, la adsorción se lleva a cabo por intercambio catiónico, mientras que para los valores < de 8 kJ/mol el mecanismo de adsorción es dominado por interacciones de naturaleza física². Si $E_s > 16$ kJ/mol, el proceso de adsorción es dominado por la difusión intrapartícula⁹⁰. Akcay⁵⁵ empleó el modelo de Freundlich y el de Dubinin-Radushkevich para estudiar la adsorción de tetrabutyl-amonio en montmorillonita, determinaron que el valor de “ E_s ” es útil para estimar el tipo de adsorción.

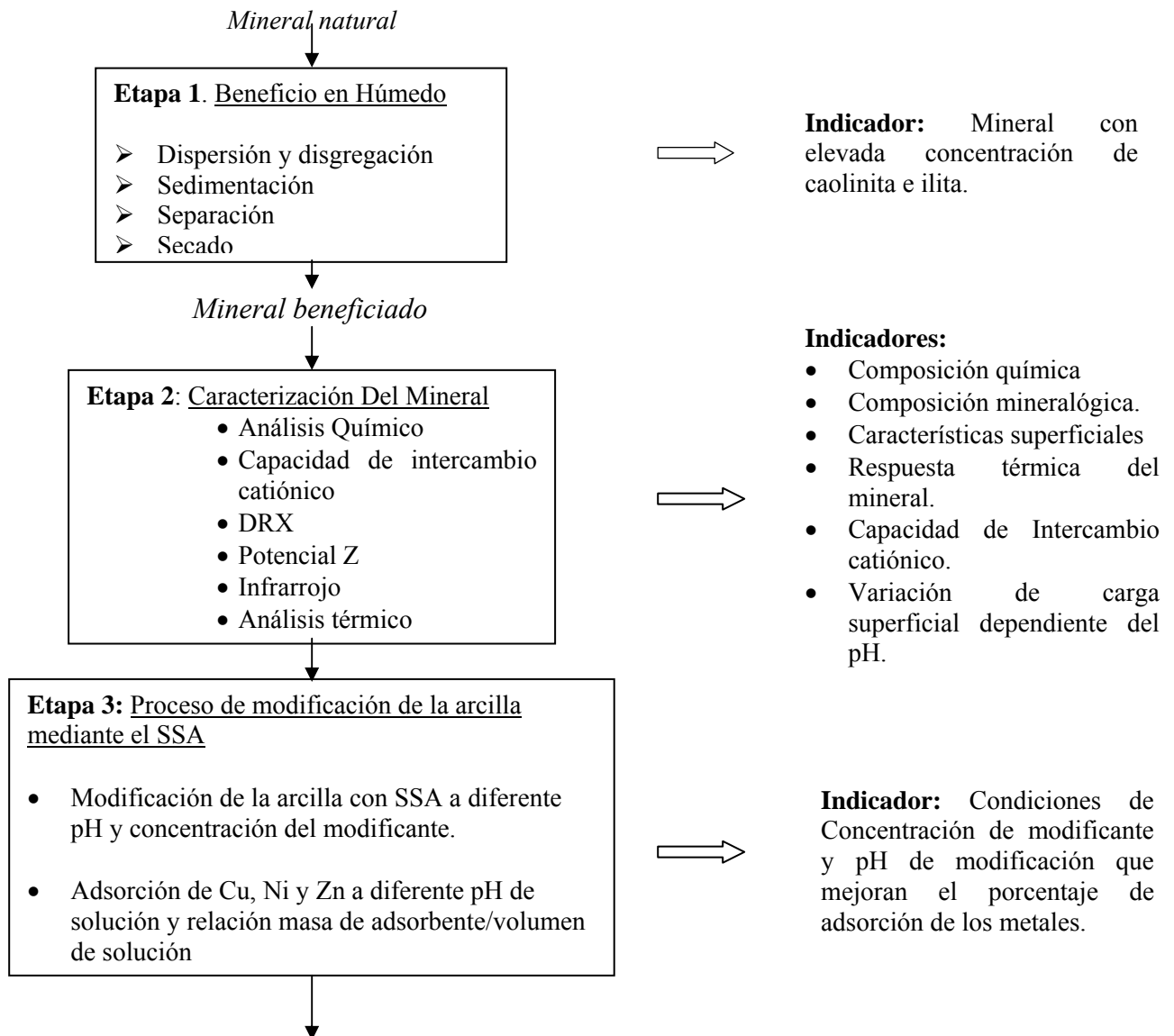
Varios autores han aplicado en sus trabajos de investigación diferentes modelos de isothermas, tales como Freundlich, Langmuir, Langmuir-Freundlich (L-F) y Dubinin-Radushkevich (D-R), con el fin de evaluar cual es el modelo que mejor describe cuantitativamente la retención de metales pesados en arcillas. La posibilidad de encontrar diferentes mecanismos de adsorción, exige la evaluación de varios modelos, desde el más simple hasta el más complejo, teniendo en cuenta el significado físico de los parámetros. Altin et. al.¹⁰⁶ emplean los cuatro modelos de isothermas en el análisis de la adsorción de Cd y Pt en caolinita y montmorillonita, Determinó que la isoterma de D-R presenta un funcionamiento superior en las regiones de baja y alta concentración para los dos materiales, esto se fundamenta en la no heterogeneidad de la superficie de adsorción, además describieron la bondad de los ajustes lineal y no lineal en términos de términos del r^2 , que es el cuadrado del coeficiente de correlación. Seki et. al.⁹¹ usan los modelos de Langmuir, Freundlich y D-R para estudiar la adsorción de paraquat en arcillas naturales y modificadas, mediante el modelo de Langmuir hallaron la capacidad de la monocapa y con el modelo D-R fijaron el tipo de interacción, al igual que en el anterior trabajo de investigación, emplearon el coeficiente de correlación para analizar la bondad del ajuste. Argun et al.⁹⁰ utilizan las isothermas de Langmuir y D-R para estudiar la adsorción de Cu, Ni y Cr en aserrín de roble, sugieren que el modelo de D-R es más adecuado para describir las condiciones industriales. Wang et al. Aplican las cuatro isothermas presentadas para profundizar en el estudio de la adsorción de Ni en Na-Mordenita, encontraron que el modelo de F-L es el que mejor representa el proceso, confirmando la heterogeneidad del material. Huang et al.¹⁰⁰ estudiaron la adsorción de Cu en óxidos de Fe, emplearon los modelos de Langmuir y Freundlich concluyendo que el de Freundlich es el que mejor ajusta las isothermas de adsorción. Con el fin de realizar un análisis más detallado del proceso de adsorción, en el presente trabajo de investigación se emplearon los cuatro modelos de isothermas antes

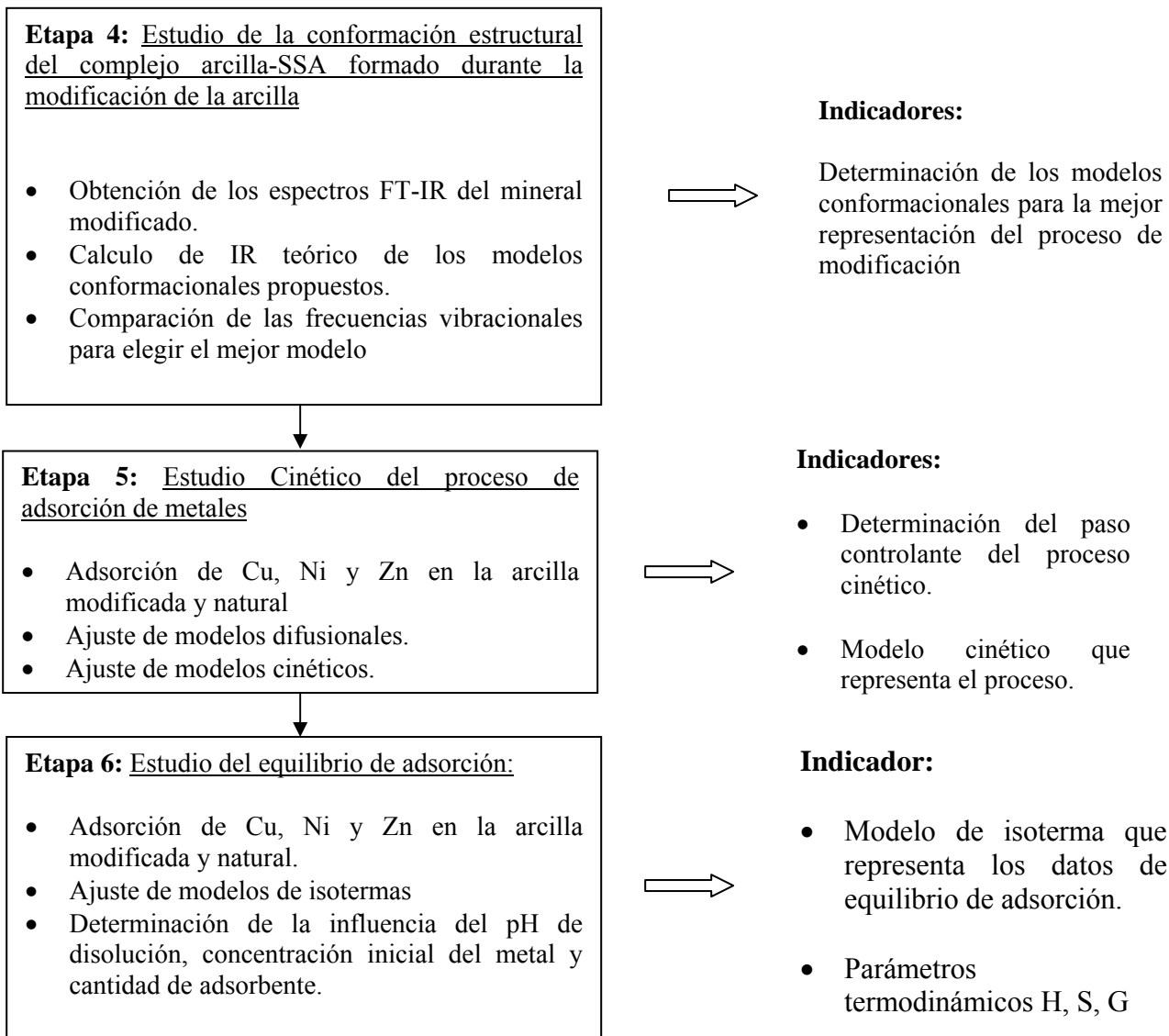
mencionados. Mediante el ajuste de estos modelos a los datos experimentales se puede inferir acerca de los fenómenos relacionados con la adsorción de metales pesados en la arcilla natural o modificada. Para determinar la bondad del ajuste se utilizó r^2 “coeficiente de determinación” al igual que Altin¹⁰⁷ en 1998, Seki⁹² 2005, Adebawale⁸⁶ et. al. en 2006.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo metodológico se llevo a cabo en seis etapas: 1) Beneficio en húmedo del mineral, 2) Caracterización del mineral beneficiado, 3) Proceso de modificación de la arcilla mediante el SSA, 4) Estudio de la conformación estructural del complejo arcilla–SSA formado durante la modificación de la arcilla, 5) Estudio cinético del proceso de adsorción de metales y 6) Estudio del equilibrio.

A continuación se presenta un diagrama de flujo donde se muestran las etapas metodológicas con sus respectivos indicadores.





3.1 BENEFICIO EN HÚMEDO DEL MINERAL RECOLECTADO

En este estudio se seleccionó como mineral adsorbente de los metales Cu, Ni y Zn, una arcilla proveniente de la vereda Barroblanco, en el municipio de Oiba – Santander. Para la recolección del mineral, se realizaron tres perforaciones de 5 m de profundidad empleando un barreno. Las perforaciones se realizaron en tres frentes característicos de la mina, de estas se tomaron 2 Kg. de arcilla que fueron empacados y etiquetados en bolsas plásticas. Las tres muestras se mezclaron en igual proporción formando un composito que se rotuló como AN (Arcilla Natural).

Para retirar las impurezas del mineral, e incrementar la concentración de los componentes capaces de adsorber los metales, se realizó una adecuación previa al material, mediante un beneficio en húmedo⁵³, el cual incluyó las etapas que se presentan a continuación. Aunque la presencia de carbón orgánico en las arcillas puede afectar los resultados obtenidos, no se realizó ningún tratamiento con respecto a esta impureza, debido a que trabajos previos sugieren que la remoción de carbono orgánico podría afectar la superficie del mineral más que su presencia⁵⁴.

- **La dispersión y disgregación de la arcilla:** se realizó en un equipo de agitación DENVER, utilizando frascos plásticos de 5000 ml, a los cuales se les adicionó 945 g de arcilla, 2200 ml de agua desionizada y 4.7 ml de dispersante (silicato de sodio comercial). La mezcla se sometió a agitación de 1000 rpm durante 20 min.
- **Sedimentación:** La suspensión procedente de la etapa anterior se dejó en reposo durante tiempos de 70 y 100 minutos (AN-70 y AN-100) para permitir que las partículas no arcillosas de mayor tamaño se sedimentarán. Teniendo en cuenta los resultados de los análisis de DRX y análisis Químico, se eligió entre los dos minerales obtenidos a los dos diferentes tiempos de sedimentación, una muestra a la que se le aplicaron los restantes análisis para complementar la caracterización.
- **Separación:** se separaron las fases mediante un sistema sifón, como se muestra en la figura 8. Obteniéndose una suspensión de cerca del 60% del volumen inicial de la mezcla.

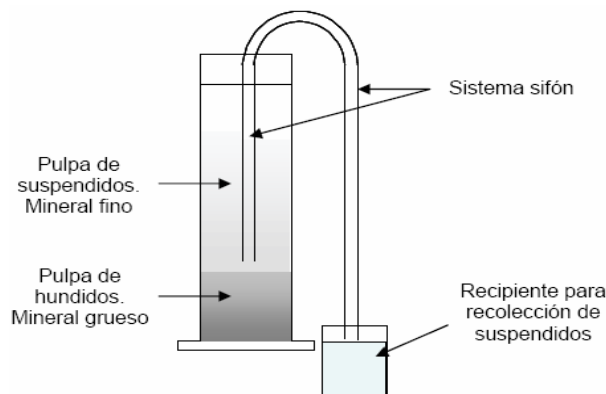


Figura 8. Esquema del sistema sifón empleado para la separación de suspendidos.

- **Secado:** La suspensión recolectada de la etapa anterior se depositó en bandejas metálicas que fueron introducidas en una estufa a temperatura de 50 °C, hasta conseguir peso constante. El mineral resultante se almacenó en bolsas plásticas etiquetadas.

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL BENEFICIADO

3.2.1 ANÁLISIS QUÍMICO

El análisis químico permite encontrar proporciones entre elementos, como el aluminio y el silicio, presentes en el mineral de tal forma que se puede entre otros, determinar si después del beneficio el % de óxidos de silicio disminuye o aumenta, como indicio del cambio en la proporción de arcilla en el mineral, además se pueden identificar los elementos característicos presentes en algunas arcillas como el K en ilitas⁵⁵. El análisis químico se realizó mediante la norma ICONTEC 864 para determinar Si, Al, Fe, K, Ca, Mg y Ti.

3.2.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO (CIC)

La CIC permite clasificar el tipo de arcilla dentro de rangos reportados en la literatura para cada mineral, además indica, con cierto nivel de precisión, la aplicabilidad del material como adsorbente⁵⁵. Para evaluar la CIC se tomó una muestra de 2,5 g de arcilla y se mezcló con 25 ml de acetato de amonio 1N. La mezcla se sometió a agitación durante 12 horas. Luego se filtró la suspensión, se tomó 1 ml de la disolución, se agregó 1 ml de lantano y se aforó hasta un volumen de 50 ml con agua desionizada. La concentración de cationes intercambiables (Na, K, Ca y Mg) en disolución se determinó mediante la técnica de adsorción atómica, utilizando un equipo de adsorción atómica PERKIN ELMER modelo 3110.

3.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La determinación cuantitativa de las especies mineralógicas cristalinas presentes en la muestra de mineral se realizó mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). La muestra se maceró en un mortero de ágata, hasta una malla 325 Tyler, luego fue colocada en un portamuestra de aluminio, mediante la técnica de llenado lateral. El equipo empleado fue un Difractómetro Rigaku modelo D-MAX-III/B, a una velocidad de barrido de 3°/min., en el rango de medición de 2 a 70°. Los datos cristalográficos se tomaron de Powder Diffraction File (PDF-2) the Internacional Center for Diffraction Data (ICDD).

3.2.4 POTENCIAL Z

El potencial Z permite determinar el comportamiento de la carga superficial del mineral en solución a diferente pH, esto es importante para establecer el intervalo de pH en el que la carga del material es afín a los cationes en solución. Para el potencial Z se prepararon varias soluciones acuosas con un contenido de 0.01% de sólidos en

un rango de pH de 1 a 12, mediante un equipo Z-Meter 3.0. Las variaciones del pH de las soluciones acuosas, se realizaron adicionando HCl 1:1 y NaOH 3N. Las mediciones se registraron mediante el uso del equipo pH-Meter METRON 632.

3.2.5 INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Este método es esencial para la caracterización de materiales sólidos debido a que se pueden identificar grupos funcionales característicos de cada tipo de arcilla⁵⁶. El análisis de infrarrojo se realizó mediante el empleo de pastillas de KBr en el equipo FTIR-8400S SHIMADSU. Se tomó una relación del 3 % de muestra a KBr, luego se maceró en un mortero de carey hasta mezcla homogénea, para introducirlo en una prensa donde se compactaba la pastilla. La pastilla se colocó en el portamuestras para incidir el infrarrojo con una resolución de 2.0 y un número de barridos de 100.

3.2.6 ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico proporciona información del tipo de arcilla, las características de humedad y transformaciones del mineral que ocurren a diferentes temperaturas⁵⁷. Se pesaron 15 mg de muestra para introducirlos en una cápsula metálica que fue colocada en el equipo para realizar el análisis termogravimétrico (TGA). El rango de temperatura analizado fue de 30 a 950 °C, con una velocidad de calentamiento de 7 °C/min. El equipo utilizado fue un TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer.

3.2.7 ÁREA ESPECÍFICA BET⁵⁸

Este análisis permite estudiar la superficie del mineral. El Área superficial BET, volumen total de poro y la distribución del tamaño de poros de la arcilla se obtuvieron a partir de datos de adsorción-desorción de N₂ en un equipo Quantachrome NOVA1200.

El volumen total de poros fue determinado a partir de la cantidad de N₂ adsorbido a una presión relativa cercana a la unidad. Sobre los datos de la isoterma de desorción se utilizó la ecuación de Kelvin para calcular el diámetro de poro en función de la presión relativa P/P₀ (razón entre la presión actual de N₂ y la presión de vapor del N₂ sobre una superficie plana a una temperatura de -190°C).

Se utilizó el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para determinar la distribución del tamaño de poro. El volumen y el área de microporos se determinaron por medio del método t.

3.3 PROCESO DE MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA MEDIANTE EL SSA

La evaluación de la influencia de la modificación del mineral en el proceso de adsorción, involucra dos etapas: modificar el mineral con el ácido sulfosalicílico y llevar a cabo la adsorción de los metales. Estos dos procesos son dependientes el uno del otro, y a su vez existe una serie de variables que los condicionan, por ejemplo: la masa de mineral, la concentración de modificante, la concentración de los metales en disolución, la temperatura y el pH tanto de la etapa de modificación como de adsorción.

Para cada prueba en primera instancia, se llevó a cabo la modificación del mineral mediante el SSA. Se tomaban 2 gramos del mineral beneficiado y acondicionado, se mezclaron con 50 ml de disolución de SSA, a concentración dada por el diseño de experimentos (ver tabla 3). El pH de la pasta resultante se ajustó, de acuerdo al valor requerido, empleando NaOH o HCl 0.01 N. La mezcla se mantuvo en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Mediante centrifugación se separó el mineral y fue lavado con volúmenes iguales de agua hasta pH constante. El mineral obtenido se sometió a secado a temperatura de 50°C hasta peso constante.

Para la etapa de adsorción de los metales se fijó una masa de mineral y se varió el volumen de disolución acuosa, que contenía los metales, a fin de establecer los diferentes valores de la variable “R”. La mezcla de mineral modificado y disolución metálica se sometió a agitación, durante 24 horas, a temperatura y pH constantes. Una vez alcanzado el equilibrio, la mezcla se filtró y la pasta mediante papel filtro franja azul. El líquido remanente fue almacenado en frascos de polietileno para posteriormente analizar la concentración de los metales mediante espectroscopia de absorción atómica.

Debido a la importancia de entender la influencia que sobre la capacidad de captación de los metales pesados, tienen las variables del proceso de modificación, de la arcilla natural, se planteó un diseño factorial de experimentos donde se seleccionaron cuatro variables independientes, dos del proceso de modificación (pH y Concentración del modificante) y dos del proceso de adsorción (pH y relación masa modificante/volumen de solución “R”). Como variable respuesta se definió el porcentaje de adsorción, calculado como:

$$\%AD = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100$$

Donde:

C_i = Concentración inicial del metal en la solución, en ppm.

C_f = Concentración final del metal en la solución, en ppm.

Las concentraciones de los metales en solución empleadas para el cálculo del porcentaje de adsorción se hallaron mediante la técnica de absorción atómica. En cuanto a la temperatura, se mantuvo constante en esta etapa, debido a que se detallará su influencia en el último capítulo. La frecuencia de agitación se determinó en experimentos preliminares. La concentración inicial de los metales pesados, se mantuvo constante en 100 ppm debido a que es el valor de equilibrio cuando se lleva la solución de metales a pH neutro en el proceso de precipitación¹¹². El efecto que sobre el equilibrio de adsorción de los metales pesados tiene la concentración inicial de los metales se presenta en la sección 8.4. La influencia de la temperatura, la concentración inicial del modificante y el tiempo de modificación en el porcentaje de adsorción del modificante, no se estudiaron debido a la dificultad de cuantificar la adsorción de la molécula orgánica sobre el mineral mediante técnicas instrumentales o volumétricas fiables.

En el diseño factorial de experimentos, el límite superior e inferior de la variable pH, de la etapa de adsorción, se seleccionaron acorde a los requerimientos necesarios para evitar la precipitación de los metales. En cuanto a la selección del tipo de modificante, sus concentraciones, así como a las relaciones de masa de mineral a volumen de ácido sulfosalicílico, los niveles de estas variables fueron determinados a partir de los análisis de investigaciones reportados por la literatura para el proceso en cuestión⁶⁵. Para mejorar la confiabilidad de los resultados arrojados por el análisis de experimentos, se realizaron dos pruebas con los valores de las variables independientes dados por los puntos medios de los rangos especificados en cada diseño, esto generó un total de 18 experiencias para cada metal (cobre, níquel y cinc). En la tabla 3. se reportan los valores de los niveles de experimentación, y en la tabla 4 y tabla 5 la matriz de experimentos.

Tabla 3. Niveles superior e inferior para las variables independientes del diseño factorial de experimentos para el proceso de modificación y adsorción de a) Zn, b) Ni y c) Cu con caolín modificado con SAS.

a) Cinc:

Variables		Niveles	
		(-)	(+)
A	pH Adsorción	3.0	5.5
B	Relación "R"	4	40
C	Conc. De Modificante	0.005	0.02
D	pH de Modificación	1.5	8

b) Níquel:

Variables		Niveles	
		(-)	(+)
D	pH Adsorción	3.0	5.5
C	Relación "R"	4	40
B	Conc. De Modificante	0.005	0.02
A	pH de Modificación	1.5	8

c) Cobre:

Variables		Niveles	
		(-)	(+)
A	pH Adsorción	3.0	5.5
B	Relación "R"	4	40
C	Conc. De Modificante	0.005	0.02
D	pH de Modificación	1.5	8

Tabla 4. Matriz de combinaciones.

COMBINACIONES			
A	B	C	D
(-)	(-)	(-)	(-)
(+)	(-)	(-)	(-)
(-)	(+)	(-)	(-)
(+)	(+)	(-)	(-)
(-)	(-)	(+)	(-)
(+)	(-)	(+)	(-)
(-)	(+)	(+)	(-)
(+)	(+)	(+)	(-)
(-)	(-)	(-)	(+)
(+)	(-)	(-)	(+)
(-)	(+)	(-)	(+)
(+)	(+)	(-)	(+)
(-)	(-)	(+)	(+)
(+)	(-)	(+)	(+)
(-)	(+)	(+)	(+)
(+)	(+)	(+)	(+)

Tabla 5. Matriz de experimentos para el proceso de adsorción de metales con caolín modificado con SSA

Pruebas en puntos medios (2)	
Variables	Valor
pH Adsorción	4.25
Relación "R"	22
Conc. De Modificante	0.0125
pH de Modificación	4.75

De esta etapa del estudio se tomaron las condiciones de modificación que permitieron obtener las mayores capacidades de adsorción de los metales, dentro de los límites elegidos para realizar el diseño de experimentos, y con estas condiciones se desarrollaron los análisis posteriores.

3.4 ESTUDIO DE LA CONFORMACIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO ARCILLA–SSA FORMADO DURANTE LA MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA

Diferentes trabajos de investigación han encontrado evidencia de que los aniones orgánicos como el 5-sulfosalicilato son adsorbidos en los bordes de las partículas de la arcilla por acomplejamiento con los iones de silicio tetraédrico, o aluminio octaédrico y tetraédrico expuesto. Kubicki et. al. en 1997 y 1999 propusieron la formación de complejos monodentados y bidentados del ácido salicílico (AS) con la superficie de ilita. Gao L. et al. en 2002 estudia la adsorción del AS y ácido 5-sulfosalicílico (SSA) sobre alúmina encontrando resultados similares a los del estudio de Kubicki, Gao sugiere que para el caso de SSA queda expuesto el grupo sulfónico, lo que permitiría la interacción de cationes en solución con este grupo. El análisis de FT-IR ha sido la prueba idónea en la determinación de la forma de interacción entre moléculas orgánicas y minerales.

La técnica de FT-IR permite estudiar los tipos de interacción entre moléculas orgánicas y minerales. Hoch y Bandara⁵⁹ (2005) emplearon el FT-IR como única técnica analítica, para estudiar la interacción entre el tributiltin y monobitiltin y caolinita. Madejova¹⁵ publicó un Review en 2003 donde expone el uso de la técnica para estudiar la estructura, composición y cambios estructurales por modificaciones químicas en minerales arcillosos, esto sin usar accesorios especiales y mediante la técnica de pastillas de KBr. Celis et al.³² (2000) emplean FT-IR y DRX para estudiar la modificación de Sepiolita y montmorillonita mediante 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, y 2-mercaptoetilamonio. Gao et al.⁶¹ en 2002 emplean FT-IR como única técnica para el estudio de los complejos formados por el ácido salicílico, el ácido sulfosalicílico y el Tiron en alúmina. Kubicki et al. emplea la técnica ATR-FTIR para encontrar el espectro del complejo ilita-ácido salicílico y utiliza cálculos de moleculares para interpretar los modos vibracionales encontrados experimentalmente.

La formación del complejo entre el SSA y la arcilla puede conducir a grandes cambios en las frecuencias de vibración del SSA puro, esto hace que sea difícil comparar los espectros de infrarrojo del complejo formado y la molécula orgánica. En la presente investigación se empleó la técnica de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y cálculos de orbital molecular para estudiar las posibles conformaciones de interacción entre el ácido 5-sulfosalicílico y la arcilla natural. El FT-IR permitió obtener las frecuencias vibracionales del complejo formado entre la molécula orgánica y la superficie del material. Los cálculos moleculares realizados dieron como resultado las frecuencias vibracionales teóricas de diferentes modelos de los complejos arcilla-SSA propuestos⁶⁴. La comparación entre los espectros IR experimentales y Teóricos, permitieron identificar cualitativamente los grupos funcionales responsables de las diferentes bandas de vibración encontradas experimentalmente. Se llevaron a cabo pruebas de adsorción en batch a pH de modificación de 1.6, 5.0 y 8.0. Las condiciones de modificación se tomaron de acuerdo a los resultados del diseño de experimentos planteado en la sección anterior.

El espectro FT-IR fue recolectado en la región de 1300 a 2000 cm^{-1} en un equipo Shimadzu FTIR-8400S, usando la técnica de pastillas de KBr (relación 5:1 de KBr a muestra y peso constante⁵⁹). Se ajustó el equipo para 100 barridos a una resolución de 2 cm^{-1} y se tomo como background la arcilla natural.

Los cálculos se llevaron a cabo usando el programa Gaussian 03⁶⁰, el método usado para determinar la mínima energía potencial de las estructuras fue DFT con los funcionales híbridos B3LYP y la base 6-31G (d), con un factor de escalamiento de 0.98⁹⁵ para las frecuencias vibracionales. En trabajos previos se ha demostrado que bases menores con H-F dan buenos resultados para determinar estructuras moleculares y frecuencias vibracionales de compuestos aromáticos y Al-Orgánico^{62, 63}. A los modelos moleculares les fue calculada la mínima energía potencial permitiendo la variación de las longitudes de enlace, ángulos y ángulos diedricos, sin asumir simetría.

A Los 6 modelos del complejo arcilla natural-SSA que se presentan en la figura 9 y 10, se les aplicó los cálculos moleculares realizados en el presente estudio, estos fueron tomados de trabajos de investigación previos llevados a cabo por Yost et al. en 1990, Kubicki et al. en 1997, 1999 y 2004 y Jiang et al. 2002 donde se encontraron las conformaciones más probables entre el ácido salicílico-Geotita, ácido salicílico-alúmina o en ilita y el ácido 5-sulfosalicílico en alúmina respectivamente.

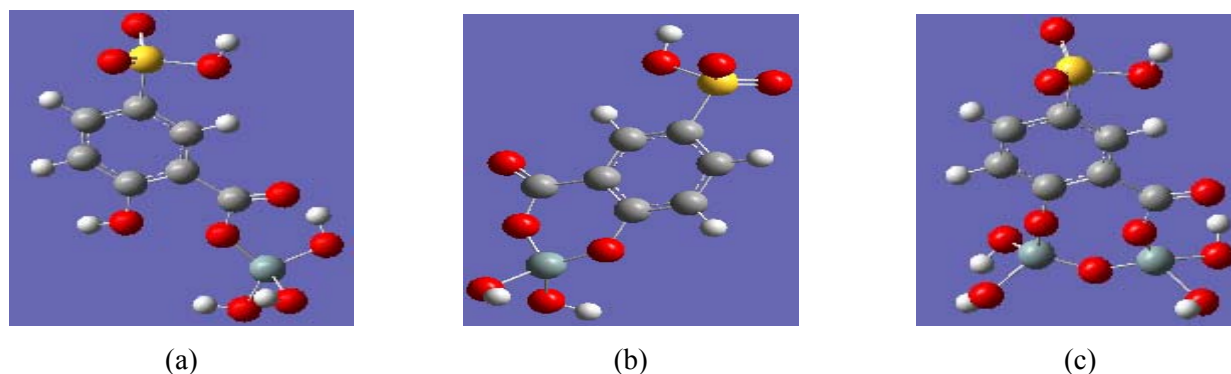


Figura 9. Modelos conformacionales del complejo SSA-Si⁺⁴. a) Monodentado con el grupo carboxílico (MSi1); b) bidentado con el grupo carboxílico y fenólico a un átomo de Si⁺⁴ (MSi2); c) bidentado con el grupo carboxílico y fenólico a dos átomos de Si⁺⁴ (MSi3)

3.6.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DEL METAL

La influencia de esta variable en la capacidad de captación no fue analizada en el diseño de experimentos, por tal razón se tuvo en cuenta para ser analizada en este capítulo siguiendo el procedimiento que se presenta a continuación. La concentración inicial de Ni, Cu y Zn fue variada de 50 a 300 mg/L manteniendo constante la relación “R” (arcilla a solución de metal) en 40 g/L, el pH en 5.0 y a temperatura ambiente.

3.6.3 EFECTO DEL PH DE ADSORCIÓN DE METALES PESADOS

El pH de la solución de metales, es uno de los parámetros más importantes en el proceso de adsorción^{40,67}. Para analizar el efecto del pH en la adsorción del Ni, Cu y Zn sobre la arcilla natural y la arcilla modificada, se estudió la variable en un rango de 3.0 a 6.0, este último con el fin de que no se presentará el efecto de precipitación⁶⁸. La R se mantuvo constante en 40 g/L al igual que la concentración inicial de los metales en 100 ppm, y el proceso se llevo a cabo a temperatura ambiente. El pH fue ajustado con HCl y NaOH 0.01 N.

3.6.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Debido a que la forma de las isotermas de adsorción esta determinada por el tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, el siguiente paso del estudio fue realizar, analizar y clasificar las isotermas de adsorción de Cu, Ni y Zn⁶⁹ sobre la arcilla natural y modificada. Para el análisis cuantitativo de los datos experimentales obtenidos, se aplicaron los modelos de Freundlich, Langmuir, Langmuir-Freundlich (L-F) y Dubinin-Radushkevich (D-R). Con el fin de elegir la isoterma que mejor representa los datos de equilibrio, se evaluó la bondad de los ajustes en términos de r^2 .

4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 BENEFICIO EN HÚMEDO DEL MINERAL

El análisis cuantitativo por difracción de rayos-X realizado a la muestra de mineral denominado AN y a dos muestras obtenidas a dos diferentes tiempos de sedimentación (AN-70 y AN-100), mostró que la illita es la fase mineral dominante, seguida por la caolinita y cuarzo e impurezas de anatasa. Además se encontró que al incrementar el tiempo de sedimentación en 30 min. se aumenta el porcentaje de illita en un 4%, a expensas de una disminución de los sólidos recuperados como se muestra en la tabla 6. La illita presenta mayor capacidad de intercambio catiónico que la caolinita ^{67, 54, 40}, razón por la cual es conveniente tener un mayor porcentaje de esta arcilla en la muestra final, teniendo en cuenta que, el objetivo es obtener un material absorbente que permita retener cationes presentes en solución.

Tabla 6. Composición de las fases cristalinas presentes en la arcilla natural de Oiba.

MUESTRA	FASE (%)					% de Sólidos recuperados.
	Illita	Caolinita	Cuarzo	anatasa	Amorfos	
AN	37.7	16.7	20.5	4.4	20.7	-
ANB-70	49.8	14.7	14.1	3.5	17.9	77
ANB-100	53.4	17.8	11.3	2.8	14.7	65

En la tabla 6 se presenta la composición química de las muestras AN, ANB-70 y ANB-100. Las concentraciones de SiO₂ son más grandes que las teóricas esperadas para un material compuesto por solo arcillas, esto se debe a la presencia de cuarzo en todas las muestras como lo indica el DRX. Después del Si los elementos, asociados a impureza, más abundantes son el Fe, Ti y K. todas las muestras presentan porcentajes de titanio alrededor del 1 %. Al igual que con el silicio la relación teórica entre el Al₂O₃ y el K₂O es mayor que la que se encontraría en la illita en estado puro, debido a que la caolinita es el segundo material mas abundante en la muestra como lo reporta el análisis de DRX.

Tabla 7. Valores de la CIC y Comparación de la composición química para tres muestras del mineral natural y beneficiado a dos diferentes tiempos.

Composición elemental	AN	ANB-70	ANB-100
%SiO ₂	62.9	53.4	51.0
% Al ₂ O ₃	28.6	38.2	40.1
% Fe ₂ O	1.2	0.9	0.7
%K ₂ O	4.8	5.6	6.5
%CaO	0.3	0.2	0.1
%MgO	0.8	0.8	0.6
%TiO ₂	1.4	0.9	0.8
CIC (meq/ 100 g arcilla)	6.44	9.44	10.50

En la tabla 7 se observa que un incremento en el porcentaje de arcillas presentes en el mineral natural, permite un aumento en la CIC. El valor de la CIC obtenida se encuentra dentro de los límites reportados en la literatura para mezcla de caolinita e ilita⁵⁵. Debido al uso final del material como adsorbente, se eligió la muestra AN-100 para realizar las demás técnicas de caracterización.

4.2 CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL BENEFICIADO

A continuación se presentan los resultados obtenidos al realizar el análisis térmico, análisis de infrarrojo (IR-TF), área específica y Potencial Z para la muestra AN-100 elegida de acuerdo a los resultados de DRX, composición química y CIC presentados en la sección anterior.

4.2.1 ANÁLISIS TÉRMICO ⁷⁰

El DSC y el TGA permiten complementar la caracterización del mineral y obtener información adicional acerca del comportamiento del mineral arcilloso sometido a diferentes temperaturas. En la Figura 11, se presentan las curvas de DSC y TGA para la arcilla AN-100.

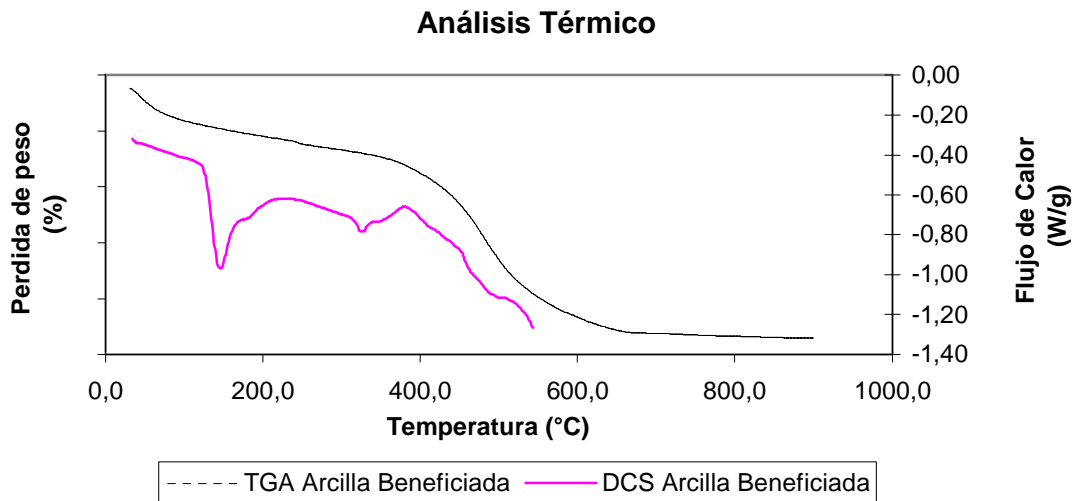


Figura 11. Análisis Térmico del mineral ANB-100 mediante las técnicas de TGA y DSC.

- Los picos endotérmicos reportados por el DSC en el rango de temperaturas de 120°C-280°C y 230°C-360°C, donde se da una pérdida de peso del 3% derivado del TGA, están asociados a la remoción del

agua adsorbida y del agua interlaminar. La baja intensidad del segundo pico y el bajo porcentaje de pérdida de peso confirma la presencia y dominio de arcillas no expandibles (ilita y Caolinita) en la muestra mineral.⁷

- El fuerte pico endotérmico a 390°C, determinado por el DSC y asociado con una pérdida de peso del 7% hallado con el TGA, resulta de la descomposición del mineral en Al₂O₃, SiO₂ y pérdida del agua de constitución (Hidroxílica) u OH estructurales.⁸

La forma de la curva encontrada por el TGA para el mineral es típica de arcillas tipo 1:1 como la caolinita o tipo 2:1 no expandibles como la ilita⁷¹, confirmando los resultados del DRX.

4.2.2 ESPECTRO DE INFRARROJO (IR-TF)⁵⁸

Los resultados encontrados en el espectro de 4000-400 cm⁻¹ se presentan en la Figura 12, se pueden observar picos característicos de una arcilla íltica. En la tabla 8 se muestran los picos resultantes del análisis de FT-IR. El pico a 3622 cm⁻¹ es asignado a la ν(OH) en ilitas; a 3438 cm⁻¹ se encuentra ν(OH) de agua; a 1635 cm⁻¹ δ(OH) de agua; a 527 y 471 cm⁻¹ δ(SiO) por la cavidad silícea hexagonal; a 791 cm⁻¹ δ(FeMgOH), 668 cm⁻¹ δ(MgAlOH) y 429 cm⁻¹ δ(AlAlOH) lámina de hidroxilos superficiales; y a 753 cm⁻¹ δ(Si-O-Al), y 722 cm⁻¹, δ(Al-O-Al) por vibraciones cristalinas. Los picos en 3695 cm⁻¹ ν(OH), y 694 cm⁻¹, δ(Al-O-Al), son típicos de arcillas caoliníticas y son resultado de la presencia de estas en el mineral. Las diferencias entre las bandas a 800 y 1430 cm⁻¹ características del cuarzo y los carbonatos se deben al beneficio realizado al mineral.

Tabla 8. . Picos del espectro de infrarrojo tomado con la técnica FT-IR a la muestra beneficiada a 100 min. y sin beneficiar.

LONGITUD DE ONDA	TIPO DE VIBRACIÓN
3622	V(OH) Iltas
3438	V(OH) Agua
1635	δ (OH) Agua
527-471	δ (Si-O)
791	δ (Fe-Mg-OH)
668	δ (Mg-Al-OH)
429	δ (Al-Al-OH)
753	δ (Si-O-Al)
722	δ (Al-O-Al)

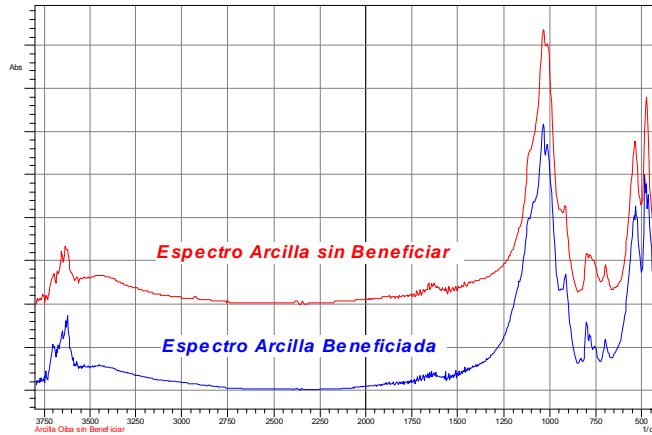


Figura 12. Espectro FT-IR de la arcilla natural de Oiba sin beneficiar y beneficiada.

4.2.3 ÁREA ESPECÍFICA

La histéresis de las isothermas de adsorción-desorción para el material arrojadas por el estudio puede clasificarse de acuerdo a su forma como tipo C, típica de una mezcla de poros en forma de cuñas aguzadas y con poros de extremos abiertos. El valor del área superficial obtenida empleando el método BET para el mineral, es de 29.18 m²/g. La distribución de poro BJH, como se presenta en la figura 13, muestra dos máximos a 34.05 y 120.28 Å, el diámetro promedio de poro reportado por el análisis fue de 123.44 Å. Con base en los anteriores resultados, es posible clasificar la arcilla natural como un material mesóporoso heterogéneo. Por consiguiente este material natural puede ser utilizado como adsorbente de metales pesados, gracias a que su tamaño de poro facilitará la difusión del adsorbato al adsorbente a través del material; como se demuestra cuantitativamente en la sección 4.5.2.1

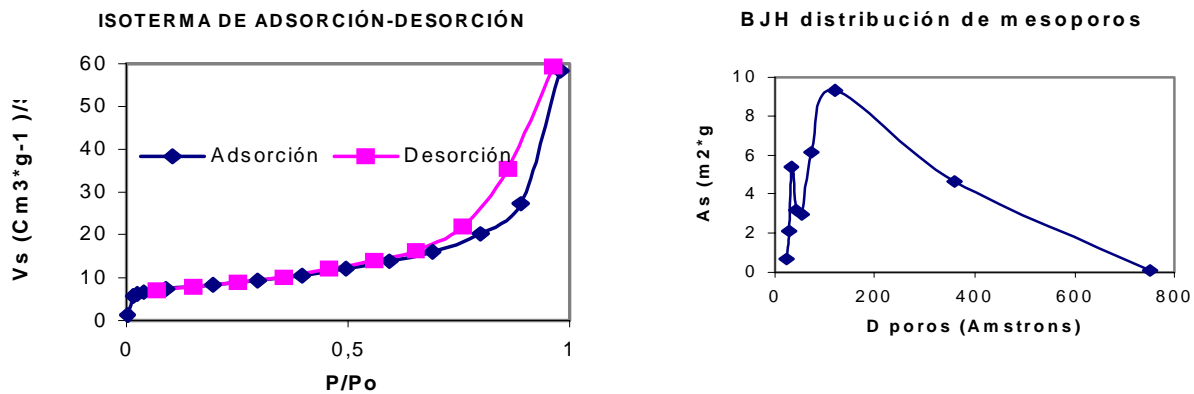


Figura 13. Isothermas de adsorción desorción y Distribución BJH de mesóporos obtenidos para la arcilla natural beneficiada a 100 min.

4.2.4 POTENCIAL Z

Con el fin de estudiar el comportamiento superficial de la arcillas a diferentes pH, en la figura 14, se muestra los resultados de las medidas del potencial Z. Claramente se observa que el punto de carga cero se encuentra situado a un pH aproximado de 2.0, esto permite decir que la arcilla tendría un amplio rango de pH de trabajo, donde mantendría su afinidad hacia cationes en solución debido a su comportamiento de carga superficial. El material analizado puede ser utilizado como adsorbente de metales pesados en solución acuosa. Se debe tener en cuenta que a mayor valor del pH el mineral se torna más afín a los metales, lo que concuerda con la curva de potencial Z que se presenta.

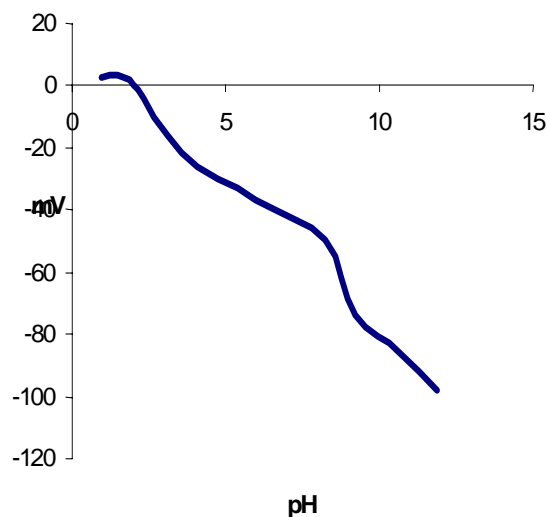


Figura 14. Esquema del potencial Z para la arcilla natural de Oiba beneficiada ANB-100

4.3 PROCESO DE MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA MEDIANTE EL SSA

Los resultados del diseño factorial de experimentos para la adsorción del cinc, níquel y cobre se presentan en las tablas 9, 10 y 11 respectivamente. Los mayores porcentajes de adsorción se encontraron en las mismas condiciones de modificación y adsorción para los tres metales y los valores fueron 92.1%, 86.5% y 96.2% para el Zn, el Ni y el Cu respectivamente.

Cinc:**Tabla 9. Porcentaje de captación de Zn aplicando el diseño de experimentos factorial.**

N° de Prueba	pH adsorción.	R	Concentración. Modificante.	pH Modificante.	% de Adsorción.
PZn16	3	4	0,005	1,5	3,1
PZn15	5,5	4	0,005	1,5	12,7
PZn14	3	40	0,005	1,5	45,8
PZn13	5,5	40	0,005	1,5	77,5
pZn12	3	4	0,02	1,5	5,2
PZn11	5,5	4	0,02	1,5	16
PZn10	3	40	0,02	1,5	51,8
PZn9	5,5	40	0,02	1,5	80,7
PZn8	3	4	0,005	8	5,9
PZn7	5,5	4	0,005	8	22,4
PZn6	3	40	0,005	8	48,5
PZn5	5,5	40	0,005	8	88,6
PZn4	3	4	0,02	8	9,1
PZn3	5,5	4	0,02	8	19,5
PZn2	3	40	0,02	8	54,8
PZn1	5,5	40	0,02	8	92,1
PZn17	4,25	22	0,0125	4,75	55,4
PZn18	4,25	22	0,0125	4,75	57,7

Níquel:**Tabla 10. Porcentaje de captación de Ni aplicando el diseño de experimentos factorial.**

N° de Prueba	pH de Modificación.	Concentración del Modificante	R	pH Adsorción.	% de Adsorción.
PNi17	4,75	0,0125	22	4,25	48,3
PNi18	4,75	0,0125	22	4,25	48,3
PNi16	1,5	0,005	4	3	1,9
PNi8	8	0,005	4	3	0,8
PNi12	1,5	0,02	4	3	2,2
PNi4	8	0,02	4	3	2,5
PNi14	1,5	0,005	40	3	35,3
PNi6	8	0,005	40	3	38,9
PNi10	1,5	0,02	40	3	41,3
PNi2	8	0,02	40	3	48,3
PNi15	1,5	0,005	4	5,5	6,9
PNi7	8	0,005	4	5,5	11,9
PNi11	1,5	0,02	4	5,5	8,5
PNi3	8	0,02	4	5,5	15,2
PNi13	1,5	0,005	40	5,5	75,1
PNi5	8	0,005	40	5,5	81,5
PNi9	1,5	0,02	40	5,5	80,1
PNi1	8	0,02	40	5,5	86,5

Cobre:

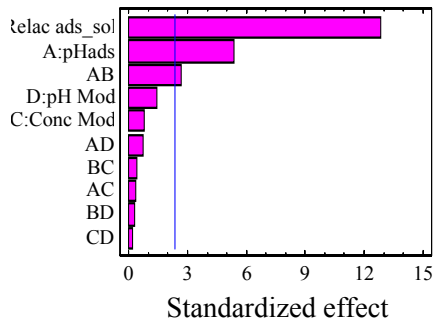
Tabla 11. Porcentaje de captación de Cu aplicando el diseño de experimentos factorial.

N° de Prueba	pH de Adsorción	R	Concentración del modificante.	pH de Modificación	% de Adsorción
PCu1	5,5	40	0,02	8	96,2
PCu15	5,5	4	0,005	1,5	26
PCu2	3	40	0,02	8	54,4
PCu16	3	4	0,005	1,5	4,2
PCu9	5,5	40	0,02	1,5	91,3
PCu8	3	4	0,005	8	7,3
PCu7	5,5	4	0,005	8	21,9
PCu5	5,5	40	0,005	8	94,1
PCu12	3	4	0,02	1,5	6,8
PCu14	3	40	0,005	1,5	47,4
PCu6	3	40	0,005	8	50,4
PCu13	5,5	40	0,005	1,5	89,1
PCu4	3	4	0,02	8	11,5
PCu11	5,5	4	0,02	1,5	28,5
PCu10	3	40	0,02	1,5	49,1
PCu3	5,5	4	0,02	8	21,9
PCu17	4,25	22	0,0125	4,75	55,6
PCu18	4,25	22	0,0125	4,75	53,1

El análisis de los resultados del diseño factorial, se realizó empleando un software estadístico STATGRAPHICS Plus 4.0, el cual permitió obtener las conclusiones que se presenta a continuación.

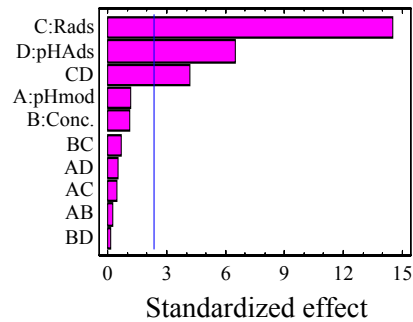
El diseño factorial permitió determinar los factores de importancia en el rango de trabajo, examinando que tan significativas son estadísticamente las variables independientes y sus interacciones⁷². La Tabla de Pareto que se muestra en la Figura 15 presenta los efectos estimados en orden decreciente de magnitud para la variable respuesta medida en las pruebas de los diseños efectuados. La línea vertical del dibujo clasifica los efectos que son estadísticamente significativos; así las barras que se extienden más allá de la línea corresponden a las variables o interacciones (efectos) que son estadísticamente significativas en los rangos estudiados con un 95% de confianza.

Standardized Pareto Chart for Porcentaje de Ac



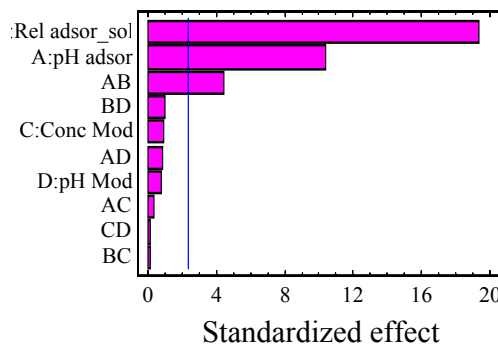
(a)

Standardized Pareto Chart for Porc de Adsorcic



(b)

Standardized Pareto Chart for Porcentaje de adsor



(c)

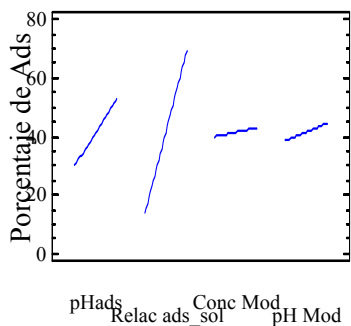
Figura 15. Diagrama de Pareto para la variable respuesta porcentaje de adsorción. a) Zn, b) Ni y c) Cu.

De acuerdo con los resultados del análisis estadístico, el pH y la Relación “R” de adsorción de los metales pesados al igual que la interacción entre estas tienen un efecto importante en la variable respuesta % de adsorción de los tres metales. Las gráficas de efectos principales presentada en la figura 16, muestran la variación del porcentaje de adsorción en función de cada una de las variables independientes. En cada gráfica la variable de interés es analizada desde su nivel inferior al superior mientras los otros efectos se mantienen constantes en sus valores centrales. Una mayor pendiente indica un mayor efecto de la variable sobre el proceso en el intervalo de interés.

De acuerdo con el diseño factorial, la variable de mayor influencia sobre el porcentaje de adsorción de los metales pesados es la relación de adsorción “R”, esto era de esperarse debido a que a mayor masa de adsorbente mayor disponibilidad de sitios activos de adsorción, sin embargo como se demostrará en la sección 6.6.1., al

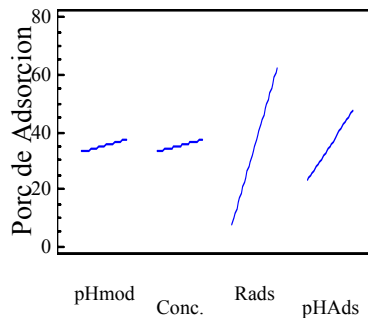
aumentar R disminuye la relación metal adsorbido a masa de adsorbente, tanto para el mineral natural como para el modificado. Teniendo en cuenta el significativo efecto del pH en el proceso de adsorción, en la sección 4.6.2. se estudia con más profundidad su efecto sobre el equilibrio de adsorción.

Main Effects Plot for Porcentaje de Ads



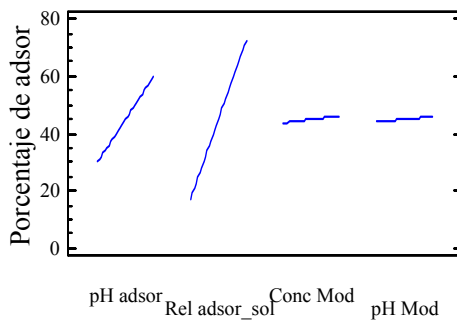
(a)

Main Effects Plot for Porc de Adsorcion



(b)

Main Effects Plot for Porcentaje de adsor



(c)

Figura 16. Diagrama de efectos principales encontrado mediante el diseño de experimentos factorial para cada una de las variables respuesta. a) Zn; b) Ni y c) Cu.

Ya conocido el comportamiento del porcentaje de adsorción con respecto a las variables evaluadas en el proceso de adsorción, se procedió a encontrar las mejores condiciones de modificación, mediante la ayuda del software especializado. El procedimiento realizado en el software muestra la combinación de las variables que dan el mayor % de adsorción de los tres metales en la región de estudio. Los resultados para la variable respuesta principal se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Combinación de las variables que maximiza la respuesta del % de adsorción de los tres metales en la región de estudio.

FACTOR	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR	OPTIMO
pH de adsorción	3.0	5.5	5.5
Relación adsorbente a volumen de solución	4.0	40.0	40.0
Concentración de modificante	0.005	0.02	0.02
pH de modificación	1.5	8.0	8.0

4.4 ESTUDIO DE LA CONFORMACIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO ARCILLA-SSA FORMADO DURANTE LA MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA.

4.4.1 ANÁLISIS DE INFRARROJO

En la figura 17, se muestra el espectro obtenido mediante el análisis de FT-IR a la arcilla modificada con el SSA a pH 1.5, 5.0 y 8.0. Diferentes picos se observan en la región de 1300 a 2000 cm^{-1} , dependiendo del pH del medio en el cual ocurrió la adsorción del modificante. Esta región del espectro cubre la mayoría de las vibraciones asignadas a compuestos orgánicos como el ácido 5-sulfosalicilato⁶¹ y excluye las del mineral⁵⁴. Para cada espectro se observan 8, 5 y 4 picos respectivamente, estos se asignan al complejo Arcilla-sulfosalicilato. Biber y Stumm⁷³ encontraron pequeños cambios en el espectro del ácido salicílico adsorbido en alúmina a pH 5 y pH 7, esto se debe a que la diferencia del rango de pH es pequeño y no suficiente para observar los cambios en los espectros⁵⁴.

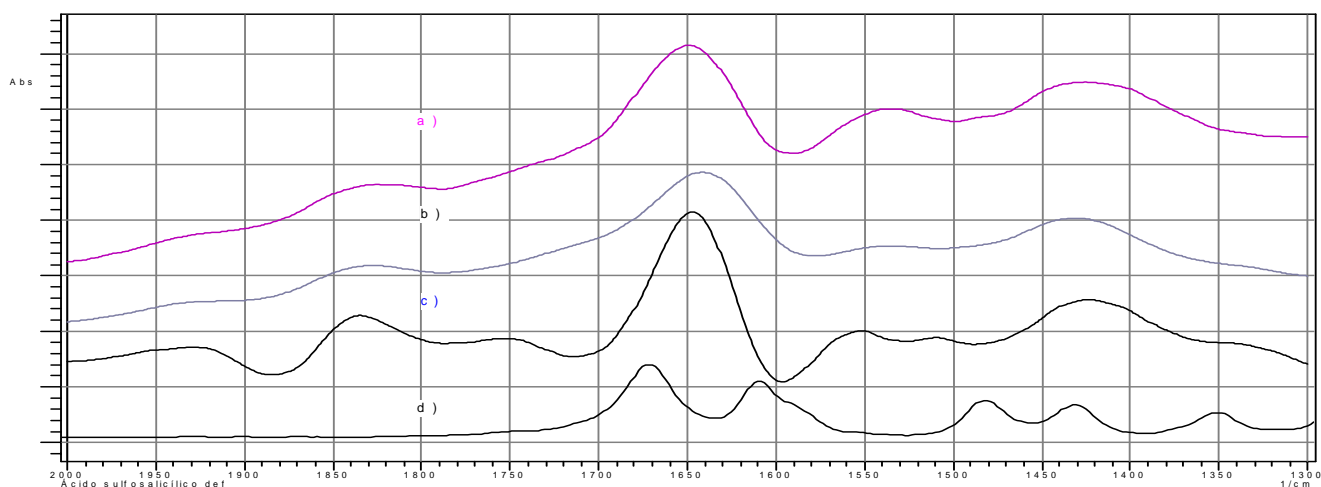


Figura 17. Espectro FT-IR para la arcilla modificada con el SSA a) pH 1.5, b) pH 5.0, c) pH 8.0 y d) espectro IR del ácido 5-sulfosalicílico.

Como se observa la figura 17, las bandas a 1672, 1607, 1481, 1431 y 1350 cm^{-1} presentes en el espectro del SSA puro cambian a 1648, 1551, 1510, 1422 y 1342 cm^{-1} en el espectro encontrado del mineral modificado con SSA

a pH 8.0. La banda de tensión de CO_2^{-1} simétrica asignada a 1350 cm^{-1} cambia a 1342 cm^{-1} , esto sugiere que el carboxilato forma un complejo monodentado con el mineral⁶⁶. La banda a 1607 cm^{-1} asignada a la tensión antisimétrica del CO_2^{-1} cambia a 1551 cm^{-1} confirma la participación del carboxilato en el complejo de interacción entre el mineral y la arcilla⁶³. Los cambios significativos en las otras bandas asociadas a las tensiones del anillo C-C se deben a la formación del complejo⁶⁶. Las bandas del SO_3^{-1} no fueron detectadas en la región de longitudes de onda que fueron estudiadas al igual que lo reporta Jiang et al. para la adsorción de SSA en Alúmina. En el espectro FT-IR encontrado para el complejo SSA-Arcilla natural no se observa evidencia clara de la participación del grupo fenólico en la formación del complejo, los resultados teóricos de Kubicki et al.⁵⁴ indican que un pico cerca de 1389 cm^{-1} esta asociado a la formación de enlaces de los ligandos COH.

Los resultados experimentales antes expuestos y analizados mediante observaciones de investigaciones reportadas en la literatura, evidencian la formación del complejo monodentado entre el SSA y la superficie del mineral por medio del grupo carboxílico, esto concuerda con lo encontrado por Kubicki et al. y Biber et al.^{54, 73} que mediante cálculos moleculares sugieren que a pH mayores de 6.0 domina la formación de un complejo monodentado en la quimisorción de ácido salicílico en ilita y alúmina respectivamente. Sin embargo, este planteamiento difiere al reportado por Jiang et al.⁶¹ quienes correlacionan el espectro experimental de SSA adsorbido en alúmina con un complejo bidentado sin corroborar las conclusiones mediante cálculos teóricos.

4.4.2 ANÁLISIS MEDIANTE MOM

Las frecuencias de vibración encontradas en los espectros de IR determinados mediante modelamiento molecular para los complejos propuestos se presentan en la tabla 13.

Tabla 13. Frecuencias de vibración calculadas mediante Gaussian para los 6 modelos propuestos.

MAI1 (cm^{-1})	MAI2 (cm^{-1})	MAI3 (cm^{-1})	MSi1 (cm^{-1})	MSi2 (cm^{-1})	MSi3 (cm^{-1})
1282,1	1308,9	1320,6	1305,2	1296,2	1301,3
1323,3	1314,4	1327,8	1317,7	1333,2	1324,7
1332,9	1337,5	1338,8	1342,3	1352,0	1349,2
1345,9	1372,8	1428,4	1369,8	1427,1	1420,7
1400,6	1452,1	1487,1	1436,6	1489,8	1492,9
1473,4	1476,3	1564,7	1507,2	1584,5	1579,9
1498,3	1497,2	1571,6	1604,1	1622,6	1617,9
1600,1	1539,6	1605,5	1620,8	1803,6	1793,4
1619,9	1595,0	1613,2	1704,5		
1652,0	1602,1	1640,4			
1654,1	1603,7	1746,7			
1685,1	1613,9				
1709,5	1624,7				

El análisis molecular del modelo que representa el complejo monodentado con el Al^{+3} , predice la vibración por tensión del carboxilato a 1345cm^{-1} y las bandas a 1439 y 1509cm^{-1} . Los modelos de interacción estudiados ubican las vibraciones de tensión del grupo sulfónico cerca a 1370cm^{-1} , sin embargo Gao et al. y Peak et al.⁷⁴ reportan la no interacción del grupo sulfónico con alúmina y geotita a pH mayor de 6.0. Los picos a 1757 , 1830 y 1928cm^{-1} no son reportados por los autores consultados para la adsorción de Ácido salicílico en alúmina e ilita ni en la interacción entre el SSA y la alúmina, sin embargo mediante la predicción de las frecuencias de vibración de los complejos propuestos, se encontró que el pico a 1757cm^{-1} esta asociado a la tensión del C=O cuando se forma un complejo bidentado con el aluminio y monodentado con el Si, el pico a 1830cm^{-1} se asocia a la tensión del C=O cuando se forma un complejo monodentado entre el SSA y grupos silanol disponibles en el mineral. Tal como lo sugiere Kubicki et al. Para la adsorción de ácido salicílico en alúmina, una mezcla de varios tipos de complejos podría explicar la aparición de las vibraciones en el espectro experimental, que no pueden predecirse por un solo tipo de complejo. La posibilidad de encontrar diferentes tipos de conformación de los complejos SSA-arcilla natural está asociada a la heterogeneidad en la composición del mineral, como se encontró en la caracterización.

Para determinar el modelo conformacional Arcilla-SSA que mejor describe la modificación realizada al mineral, se compararon los espectros de IR teóricos y los experimentales, con este fin se realizó un ajuste lineal a la curva resultante de graficar las frecuencias teóricas vs. las frecuencias experimentales, de tal forma que si el modelo representa de forma exacta los datos experimentales, la linealización debe presentar una pendiente 1.0 y un corte con el eje Y en el origen⁵⁴. Los valores de los parámetros de la linealización para el análisis se muestran en la tabla 14, 15 y 16 para pH 8.0, 5.0 y 1.5 respectivamente.

Tabla 14. Parámetros del ajuste lineal obtenidos de correlacionar las frecuencias experimentales con las teóricas para el mineral modificado a pH 8.0

MODELO	PENDIENTE	INTERCEPTO CON EL EJE Y	R ²
MAI1	0.9905	18.946	0.96
MAI2	1.0684	102.14	0.95
MAI3	1.0094	18.783	0.99
MSi1	1.0631	91.421	0.98
MSi2	1.0627	87.241	0.97
MSi3	0.9247	113.77	0.97

Tabla 15. Parámetros del ajuste lineal obtenidos de correlacionar las frecuencias experimentales con las teóricas para el mineral modificado a pH 1.5

MODELO	PENDIENTE	INTERCEPTO CON EL EJE Y	R ²
MAI1	1.1969	321.37	0.98
MAI2	0.8769	174.65	0.98
MAI3	1.0077	3.2068	0.97
MSi1	0.9792	10.394	0.99
MSi2	0.8212	277.56	0.99
MSi3	1.0849	130.35	0.96

Tabla 16. Parámetros del ajuste lineal obtenidos de correlacionar las frecuencias experimentales con las teóricas para el mineral modificado a pH 5.0

MODELO	PENDIENTE	INTERCEPTO CON EL EJE Y	R ²
MAI1	0.8764	208.08	0.98
MAI2	0.8245	253.89	0.98
MAI3	0.9461	89.877	0.97
MSi1	0.9702	24.306	0.98
MSi2	0.7715	352.55	0.99
MSi3	1.0937	143.73	0.96

De acuerdo al análisis de las tablas 13, 14 y 15, los modelos monodentado y bidentado a Al⁺³ son los que mejor correlacionan el espectro del mineral modificado con SSA a pH de 8.0. En el caso del material obtenido a pH 1.5 el modelo que mejor correlaciona, la modificación del mineral, es el bidentado con el Al⁺³ y el bidentado con el Si⁺⁴ concordando esto con lo hallado por Kubicki et. al.⁵⁴ en la interacción del ácido salicílico con ilita al mismo pH. Para el espectro del material modificado a pH 5.0 el modelo que mejor correlaciona es el de Si⁺⁴ bidentado.

A pesar de que los dos modelos, monodentado y bidentado con el Al⁺³ describen bien los espectros de los materiales modificados a pH básico y ácido, la conformación monodentada permite explicar porque el material obtenido a condiciones de modificación básicas, presenta mayor capacidad de adsorción para los metales pesados en solución, que el material obtenido a condiciones ácidas. El grupo fenólico libre que presenta el modelo monodentado puede interactuar con los metales pesados presentes en la solución.

La mayor abundancia del complejo monodentado en el material modificado a pH 8.0, en comparación con el bidentado, concuerda con el planteamiento de Kubicki en su estudio sobre la interacción del ácido salicílico con ilita.

4.4.3 FT-IR DE LA ARCILLA MODIFICADA CARGADA DE METAL PESADO

Al analizar mediante FT-IR una muestra de arcilla modificada cargada de Cu, se encontró el espectro que se presenta en la figura 18. Como se observa, las bandas a 1647 y 1750 cm⁻¹ presentes en el espectro de la arcilla modificada, presentan un desplazamiento a 1631 y 1713 cm⁻¹, estas bandas están relacionadas con la vibración del carboxilato, de acuerdo al análisis teórico, la anterior información sugiere que el grupo ésta involucrado en la adsorción de los metales pesados por parte del material modificado, confirmando que el complejo bidentado con el grupo carboxilato al Al⁺³ no es muy abundante en para caso particular, pues de modo contrario el carboxilato no participaría en el proceso de adsorción de metales.

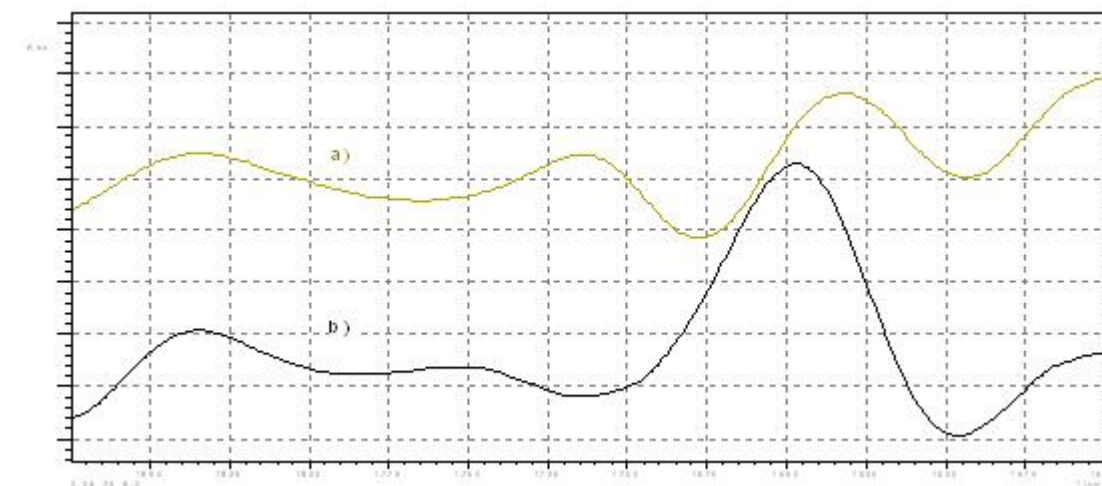


Figura 18. Espectro de infrarrojo de la arcilla modificada mediante el SSA y de la arcilla modificada luego de adsorber Cu^{++} .

4.4.4 DRX DE LA ARCILLA MODIFICADA

Como se presenta en la figura 19, El DRX realizado a la arcilla modificada, a las mejores condiciones encontradas en el diseño de experimentos, no evidenció diferencia en el espacio interlaminar en comparación con las arcillas naturales presentes en el mineral de Oiba, la ausencia de cambio se relaciona con la no participación de la región interlaminar en la modificación del mineral, lo anterior se debe a la propiedad de no expandibles que presenta la Arcilla ilita y la caolinita presentes en el mineral natural.

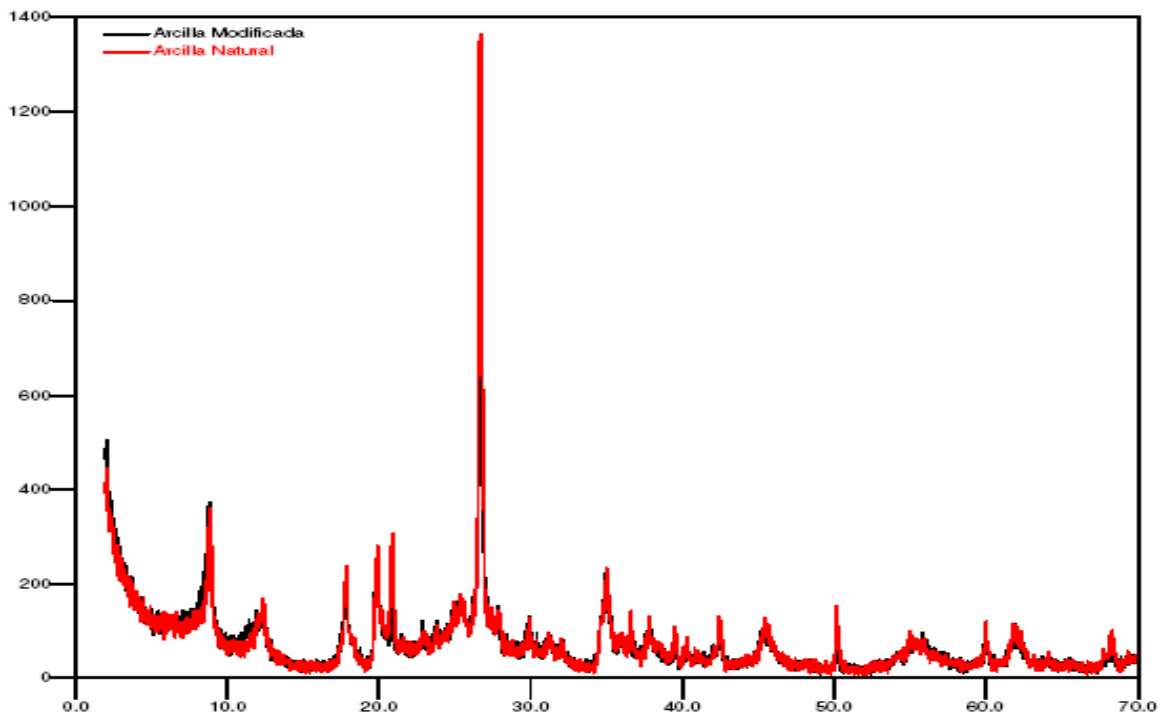


Figura 19. Comparación de los Espectros de DRX de la arcilla modificada y natural.

4.5 ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE METALES

4.5.1 CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

De acuerdo con la metodología planteada se realizó el estudio cinético para la adsorción de cobre, níquel y cinc por parte de la arcilla modificada y la natural, cuyos resultados se exponen en la Figura 20.

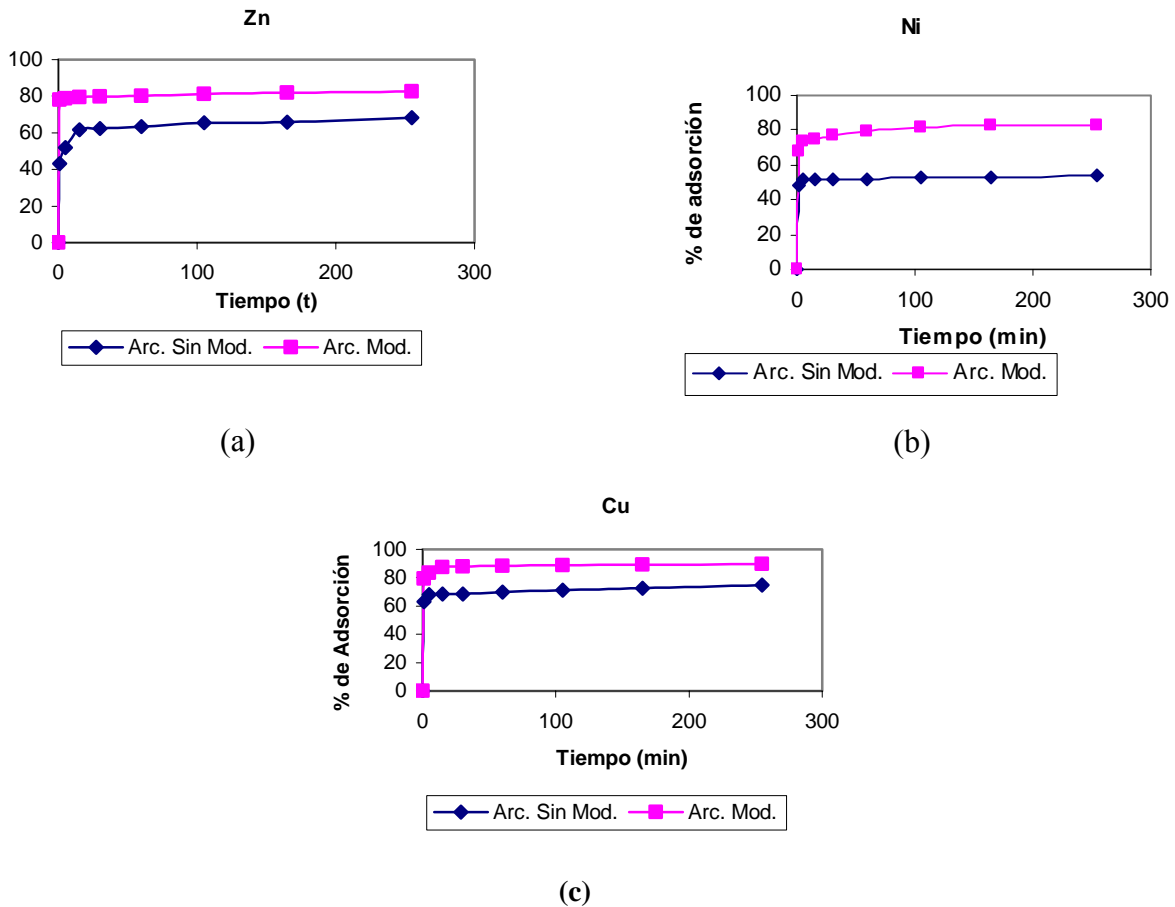


Figura 20. Cinéticas de adsorción de Zn (a), Ni (b) y Cu (b), para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

Como se muestra en la figura 20 la adsorción de los tres metales sobre los dos tipos de materiales parece seguir un comportamiento similar encontrándose el mayor incremento en los primeros 15 min., luego la adsorción aumenta gradualmente hasta 250 min., tiempo a partir del cual, parece llegar al equilibrio. El pH no cambio apreciable durante el proceso. Se encontró en el caso del Zn un porcentaje de adsorción en el equilibrio de 68% para la arcilla natural y 82% para la arcilla modificada, para el Ni se encontró 54% y 83% y el Cu 74% y 90% respectivamente. La modificación permitió un incremento en la capacidad de retención de los metales del 12%, 29% y 16% para el Zn, Ni y Cu, permitiendo determinar que el níquel presentó el mayor aumento.

Al inicio del proceso los sitios activos presentes en la superficie están totalmente disponibles para la adsorción del metal en consecuencia la velocidad de adsorción es alta, al incrementar el tiempo los sitios activos son ocupados con la misma velocidad y los iones metálicos tienen que competir entre ellos por los sitios restantes, resultando en la disminución de la velocidad de adsorción, que a partir de allí, será dependiente de la velocidad de difusión de los cationes, desde la solución a la superficie del mineral disminuyendo ostensiblemente la velocidad de captación^{79,81}.

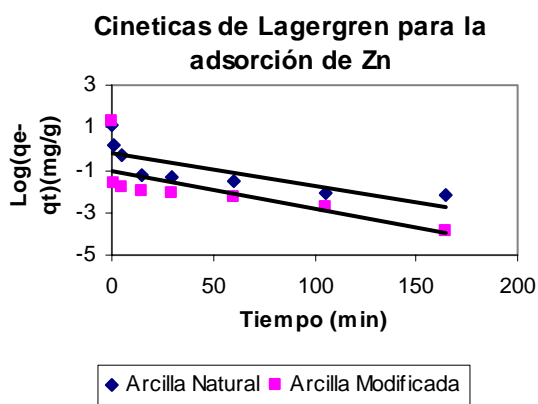
Con el fin de encontrar el modelo cinético que mejor representa el comportamiento del proceso de adsorción, se ajustó a los datos experimentales, las representaciones matemáticas de las cinéticas de primer y segundo orden, al igual la cinética de Elovich. Con el objetivo de discernir entre los modelos estudiados, se empleó el coeficiente de determinación r^2 , que se muestra en la tabla 17 al igual que los parámetros cinéticos hallados.

Tabla 17. Parámetros cinéticos y r^2 para el ajuste de los modelos de primer orden, segundo orden y de Elovich aplicados a los datos de adsorción para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

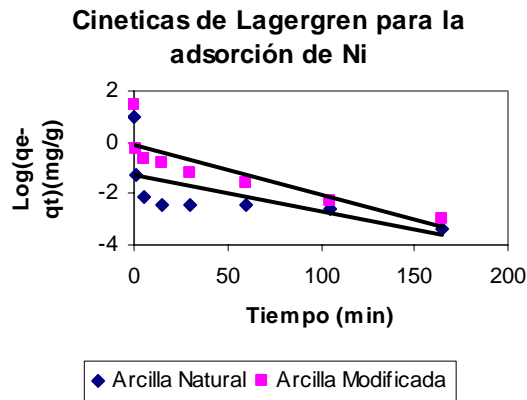
		primer orden		Elovich			segundo orden		
		$K \times 10^2$ (min^{-1})	R^2	$\alpha \times 10^4$ ($\text{g/mg} \cdot \text{min}^2$)	β ($\text{mg/g} \cdot \text{min}$)	R^2	$K \times 10^{-2}$ ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$)	V_{inicial}	R^2
Zn	Arc. Natural	1,54	0,62	26,9	0,260	0,87	7,5	0,32	0,99
	Arc. Modificada	1,81	0,52	43,5	0,042	0,93	7,6	0,47	0,99
Ni	Arc. Natural	1,39	0,39	43,3	0,047	0,75	10,3	0,33	0,99
	Arc. Modificada	1,93	0,74	14,3	0,185	0,91	6,0	0,47	0,99
Cu	Arc. Natural	1,19	0,46	13,0	0,093	0,89	7,1	0,36	0,99
	Arc. Modificada	2	0,55	10,5	0,109	0,87	7,1	0,53	0,99

4.5.1.1 Cinética de primer orden.

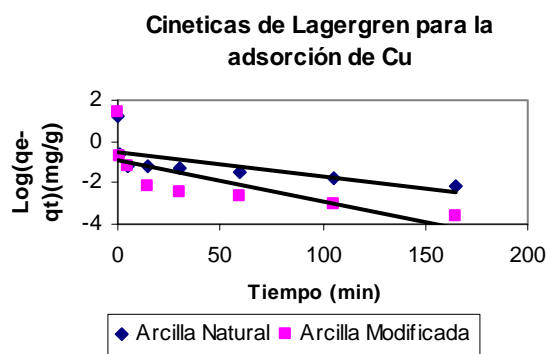
Las velocidades de adsorción fueron evaluadas mediante cinéticas de pseudo-primer orden o de Lagergren. En la figura 21 se exponen las curvas del $\log(q_e - qt)$ vs. Tiempo, donde qt es la capacidad de adsorción para cada tiempo evaluado.



(a)



(b)



(c)

Figura 21. Ajuste de cinéticas de pseudo primer orden para la adsorción de Zn (a), Ni (b) y Cu (b), para la arcilla natural y la arcilla modificada.

Estas graficas no presentan tendencia Lineal para ningún caso, el coeficiente de determinación no supera el valor de 0.74, lo que significa que el comportamiento de la cinética de adsorción de los tres metales pesados en los dos tipos de material adsorbente, no es descrito para este modelo. En la tabla 17 se presentan el r^2 y las constantes cinéticas para el modelo de primer orden, se puede observar que la constante K es mayor para la arcilla modificada en todos los casos. Resultados similares para el estudio de captación de metales pesados en arcillas, son reportados por Gupta et al.⁷⁹, Bhattacharya et al.⁸³ y weng et al.⁸⁴ en el caso del Ni, Zn y Cu respectivamente.

4.5.1.2 Cinética de Elovich.

La ecuación de Elovich es muy usada para interpretar datos de cinéticas de adsorción, debido a que es útil para describir la adsorción química sobre adsorbentes altamente heterogéneos, pero no define el mecanismo de interacción y las constantes dependen significativamente de la cantidad de adsorbente. La ecuación de Elovich

fue aplicada a los datos de adsorción de los tres metales en la arcilla natural y la arcilla modificada, se graficó qt vs. $\ln t$ como se muestra en la figura 22.

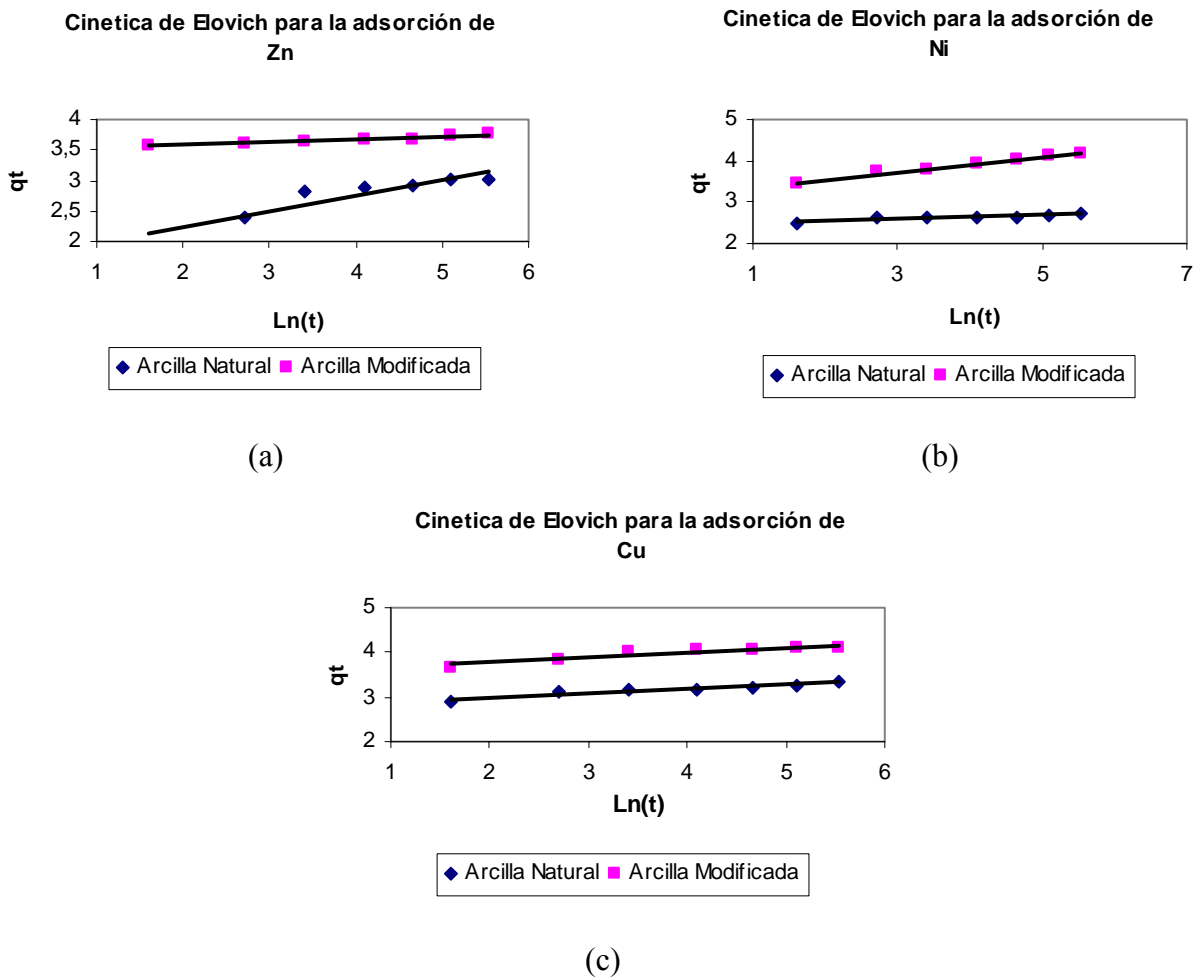


Figura 22. Ajuste de cinéticas de Elovich a la adsorción de Zn (a), Ni (b) y Cu (b), para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

Al ajustar el modelo de Elovich no se encontró un buen ajuste lineal para los experimentos evaluados, esto puede estar asociado a que la arcilla empleada no es lo suficientemente heterogénea como los materiales para los que esta ecuación da una buena descripción⁷⁹. Las correlaciones y los valores de los parámetros se muestran en la tabla 17.

4.5.1.3 Cinética de segundo orden.

Debido a que los dos anteriores modelos no permitieron una descripción adecuada de las cinéticas de adsorción, se empleó la ecuación para cinéticas de pseudo segundo orden a la curva resultante de graficar t/q_e vs. T como se presenta en la figura 23.

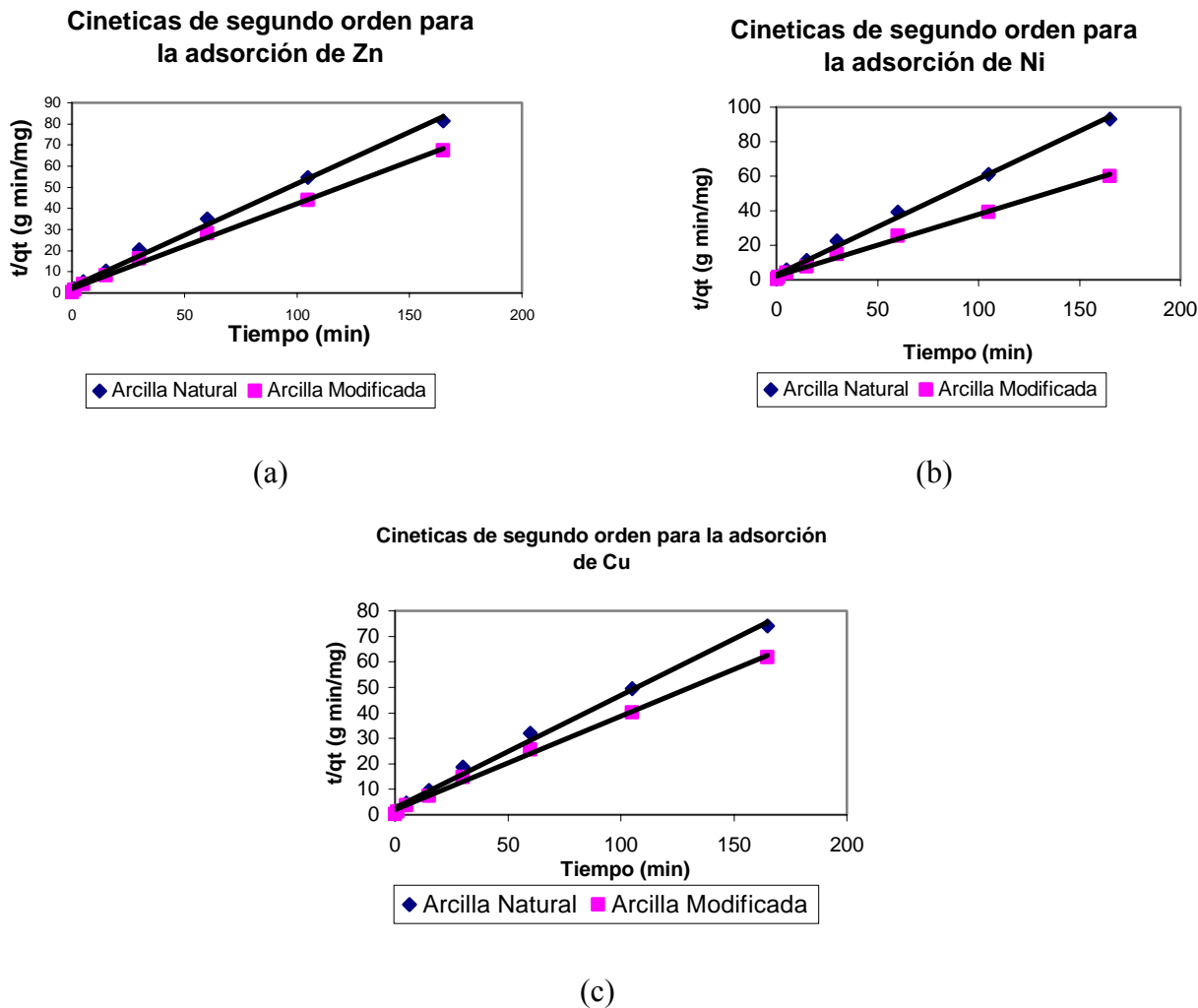


Figura 23. Ajuste de cinéticas de pseudo segundo orden para la adsorción de Zn (a), Ni (b) y Cu (b), para la arcilla natural y la arcilla modificada.

Las graficas muestran un excelente ajuste lineal con $R^2 \geq 0.99$. Se puede observar en la tabla 17 que las velocidades iniciales de adsorción ($V_{inicial}$) calculadas mediante el modelo cinético de segundo orden, presentan una magnitud similar en el caso de la adsorción de los tres metales en arcilla natural, sin embargo, se encontró un aumento del 35 % en la velocidad inicial de adsorción por parte de la arcilla modificada en comparación con la arcilla natural. Resultados similares a los encontrados en este estudio para el análisis de la velocidad de captación mediante diferentes modelos cinéticos, son reportados por Wang et al., quien determinó la

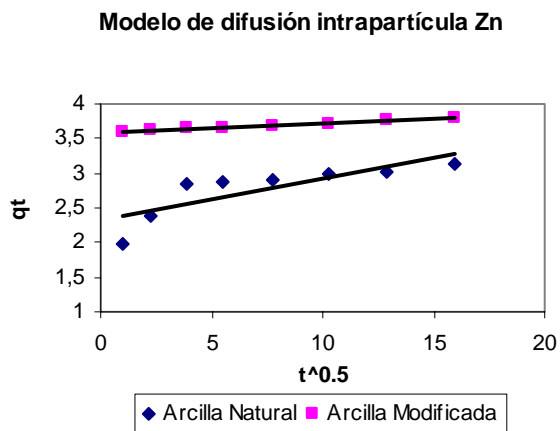
favorabilidad de la cinética de segundo orden para el posterior escalado del proceso de adsorción de Ni en Namordenita. Dali-youcef et al. eligieron la cinética de segundo orden para describir cuantitativamente la adsorción de Zn en sedimento natural y Weng et al. hallaron una adsorción rápida de Cu en arcilla activada, descrita por el modelo de segundo orden.

4.5.2 ANÁLISIS DIFUSIONAL

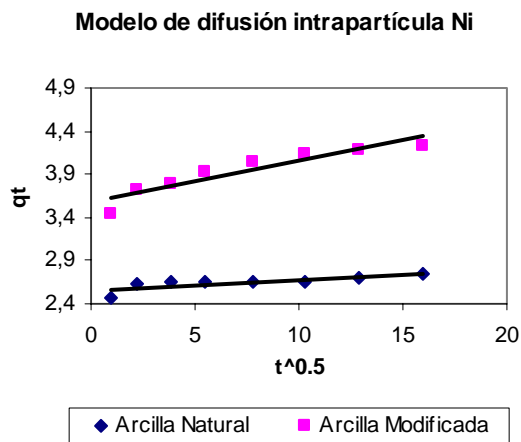
La adsorción es un proceso que involucra múltiples pasos como el transporte de las moléculas de soluto de la fase acuosa a la superficie de las partículas, seguido de la difusión de las moléculas del soluto en el interior de los poros lo que puede hacer que el proceso sea lento, estos fenómenos pueden ser descritos mediante los modelos que se presentan a continuación.

4.5.2.1 Difusión intrapartícula.

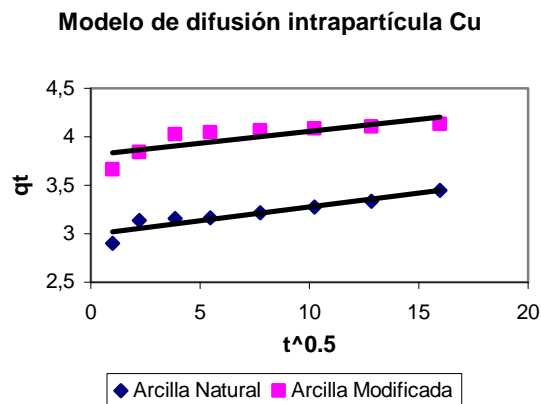
La difusión en la interfase sólido-líquido al interior de las partículas del mineral juega un papel importante, en el proceso de captación de los metales por parte de la arcilla. En la figura 23 se presenta la grafica de qt vs. $t^{0.5}$, para la adsorción de a) Zn, b) Ni y Cu en la arcilla modificada y natural.



(a)



(b)



(c)

Figura 24. Ajuste del modelo de adsorción controlada por difusión de poro para la captación de Zn (a), Ni (b) y Cu (c), para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

En ningún caso las curvas interceptan en el origen y no se encuentra una tendencia lineal satisfactoria, indicando que la difusión intrapartícula puede no ser el paso controlante de velocidad de adsorción, lo anterior se confirma debido a la alta velocidad de adsorción encontrada en el análisis cinético ^{80, 2}. El análisis BET realizado al mineral natural (ver sección 5.2.3) determinó un diámetro promedio de poro de 123.44 \AA , mientras que el Cu tiene 3.84 \AA de diámetro iónico en solución acuosa, siendo el mayor entre los tres metales, lo anterior muestra la facilidad del acceso de moléculas al interior de los poros del mineral. Por esta razón, es de esperarse que la etapa de difusión intrapartícula no sea un paso influyente en el proceso de captación de metales sobre este material.

4.5.2.2 Difusión líquido sólido.

La difusión desde la solución a la superficie puede ser un factor determinante en el proceso de adsorción, por esta razón se evaluó la linealidad de la curva que describe la relación entre el $-\ln(1-F)$ vs. t .

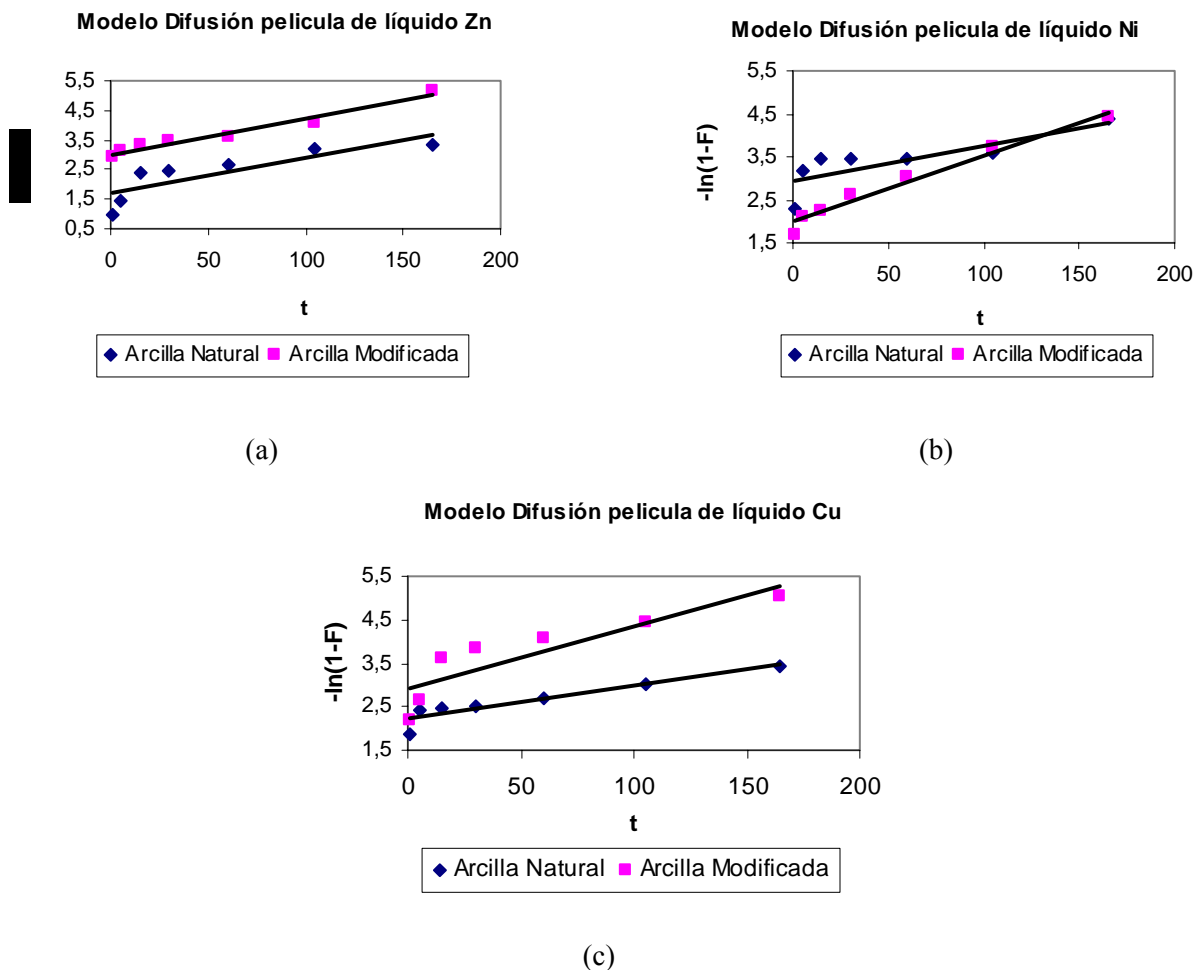


Figura 25. Ajuste del modelo difusión de cationes de Zn (a), Ni (b) y Cu (b) de la solución a la superficie de la arcilla natural y modificada mediante el SSA.

Como se puede observar en la figura 25, no se encuentra un buen ajuste lineal, debido a que la línea recta no intercepta el origen de coordenadas, indicando que esta etapa no es la que controla el proceso ⁷⁹. La fuerte agitación y el pequeño tamaño de partícula que presenta el material, pueden ser las causas de que la difusión de los cationes a la superficie no presente una importante contribución a la velocidad del proceso. La anterior metodología usada para evaluar el efecto de la difusión en la cinética de adsorción, han sido aplicados por Wang et al.², Gupta et al.^{79, 81} y Argun et al.⁹⁰ para la adsorción de Ni, Cd, Cu y Cr en Na-Mordenita, Caolinita, Montmorillonita y aserrín de Roble, las conclusiones de estos autores fueron similares a las de este trabajo. Dali-Youcef et al.⁸⁰ encuentra que la difusión intrapartícula es un paso limitante en la adsorción de Zn en sedimento natural.

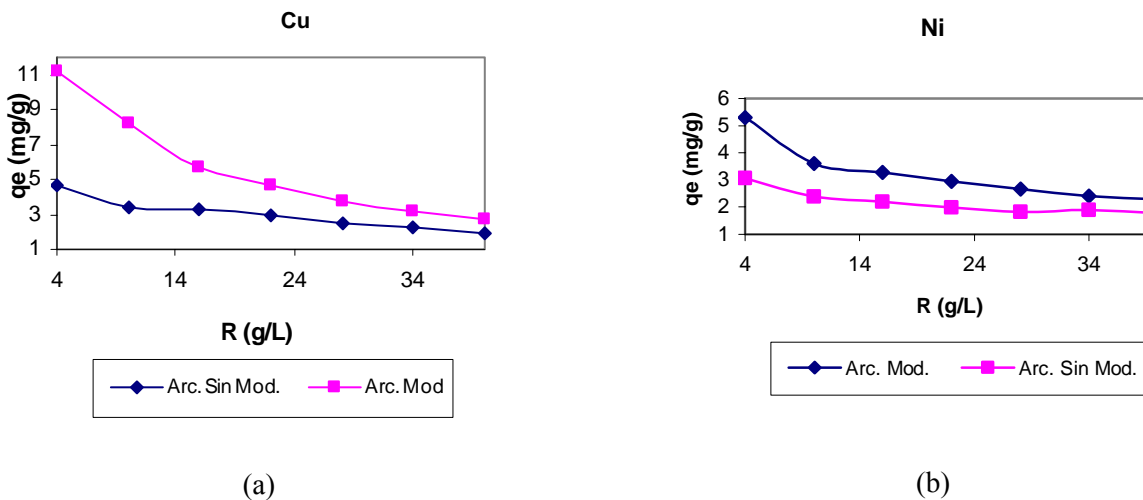
4.6 ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

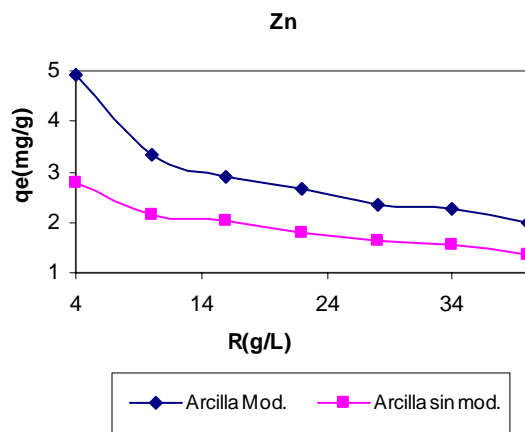
El estudio del equilibrio de adsorción de los metales pesados en la arcilla modificada y natural, permite encontrar la distribución de los cationes entre el sólido y el líquido. El reparto del soluto entre la fase líquida y la sólida depende de la naturaleza de la adsorción y determina la forma de la isoterma. Generalmente los parámetros de los modelos de isotermas establecen criterios acerca del tipo de interacción entre el adsorbente y el adsorbato, por tal razón se halló el modelo de isoterma que mejor representa los datos experimentales y así se concluyó acerca del tipo de adsorción; como se presenta en la sección 5.6.4.

El conocimiento del equilibrio permite definir criterios de diseño para un posterior escalado. La cantidad de adsorbente, la concentración inicial del metal y el pH de adsorción son parámetros que afectan las concentraciones de equilibrio, razón por tal razón se analizan detalladamente en la sección 5.6.1.

4.6.2 EFECTO DE LA CANTIDAD DE MATERIAL ADSORBENTE

La cantidad del material adsorbente es un parámetro que incide directamente en el equilibrio de adsorción, razón por la que fue evaluado. El resultado se muestra en la figura 25.





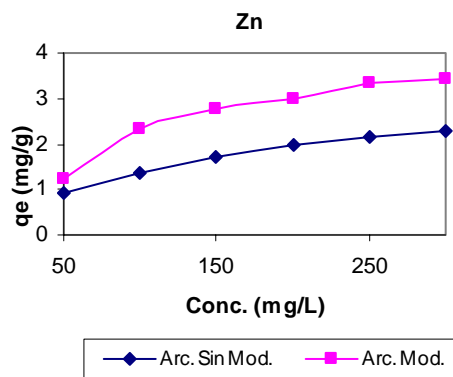
(c)

Figura 26. Efecto de la cantidad de adsorbente sobre la capacidad de captación de Cu (a), Ni (c) y Zn (b) para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

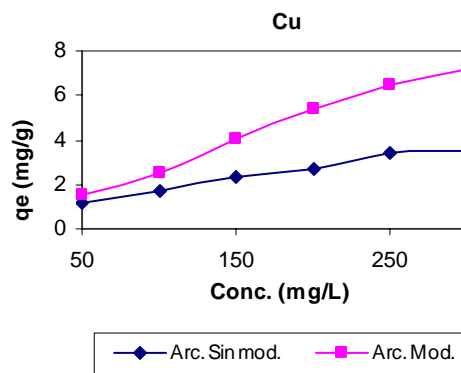
Los porcentajes de adsorción de Cu, Ni y Zn se incrementan al agregar más adsorbente modificado o sin modificar, gracias a que aumenta el número de sitios de intercambio disponibles en la solución^{75, 76, 77}, la anterior observación es de esperarse, sin embargo, se debe tener en cuenta que la cantidad de Cu, Ni y Zn captado por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio (q_e), disminuye con el incremento en la cantidad de arcilla sea modificada o sin modificar. Si se supone que el número de sitios activos por unidad de masa permanece constante independiente de la masa total del adsorbente, es probable que al mantener constante el volumen de la solución e incrementar la cantidad de material adsorbente, el número de sitios disponibles se vea afectado por una disminución del área superficial asociada a la mayor probabilidad de contacto entre partículas del coloide⁷⁸. En la figura 26 a), b) y c) se puede observar que la modificación de la arcilla mediante el SSA incrementa la capacidad de captación de los tres metales con respecto a la arcilla natural; el efecto de la modificación es más notorio a bajas relaciones de arcilla a volumen de solución de metal. Este comportamiento es reportado por Dali et al.⁸⁰ en el caso de la adsorción de Zn en sedimento natural, por Gupta y Bhattacharyya⁷⁹ para el Ni captado por caolinita y por Toman y Amin⁷⁸ en la adsorción de Cu por biomasa.

4.6.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DEL METAL

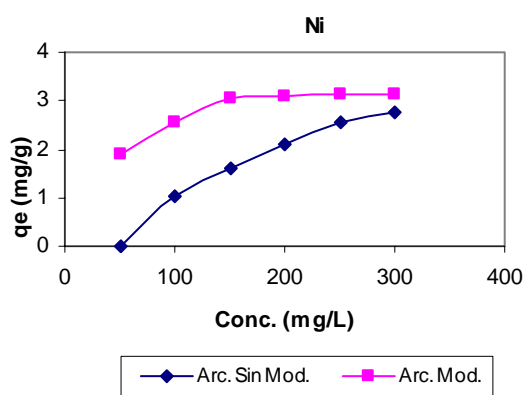
Es otro parámetro importante que influye en el equilibrio de adsorción, el resultado de su evaluación se presenta en la figura 26.



(a)



(b)



(c)

Figura 27. Efecto de la concentración inicial del metal pesado en solución acuosa, sobre la capacidad de adsorción de Zn (a), Cu (b) y Ni (b), para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

La cantidad de metal adsorbido por unidad de masa, sufre un aumento al incrementar la concentración inicial⁷⁷ del metal tanto para la arcilla modificada como para la arcilla natural, el incremento observado es mayor para la arcilla modificada en los tres casos, sin embargo no fue así para el Ni a partir de 200 ppm, pues el q_e permanece constante, esto sugiere que al incrementar la concentración del metal y manteniéndose constante la cantidad de sitios activos en el material, este no captará más metal a partir de esta concentración inicial, en el caso de la masa de adsorbente empleada en la prueba⁸¹. En general a bajas concentraciones del metal, los sitios involucrados al proceso de adsorción, son los más afines o los de más alta energía, en estas condiciones la relación del número de moles de los iones metálicos a sitios activos es bajo, por lo que la tasa de cambio del q_e con respecto a la concentración inicial es alta en las concentraciones más bajas. Al incrementar la concentración los sitios de mas alta energía son rápidamente saturados y los iones metálicos ocupan sitios de mas baja energía resultando en un incremento continuo en la cantidad por unidad de masa hasta que no hay sitios disponibles⁸². Resultados

similares fueron reportados por Bhattacharya et al.⁸³ para adsorción de Zn en alúmina, por Weng et al.⁸⁴ en la captación de Cu en Arcilla activada y por Echeverría et al.⁶⁷ en la adsorción de Ni en ilita.

4.6.4 EFECTO DEL pH

El pH de la solución de metales, es uno de los parámetros más importantes en el proceso de adsorción^{40, 67}. Para analizar el efecto del pH en la adsorción del Ni, Cu y Zn sobre la arcilla natural y la arcilla modificada, se estudió la variable en un rango de 3.0 a 6.0, este último con el fin de que no se presentará el efecto de precipitación⁶⁸. Los resultados de presentan en la figura 28.

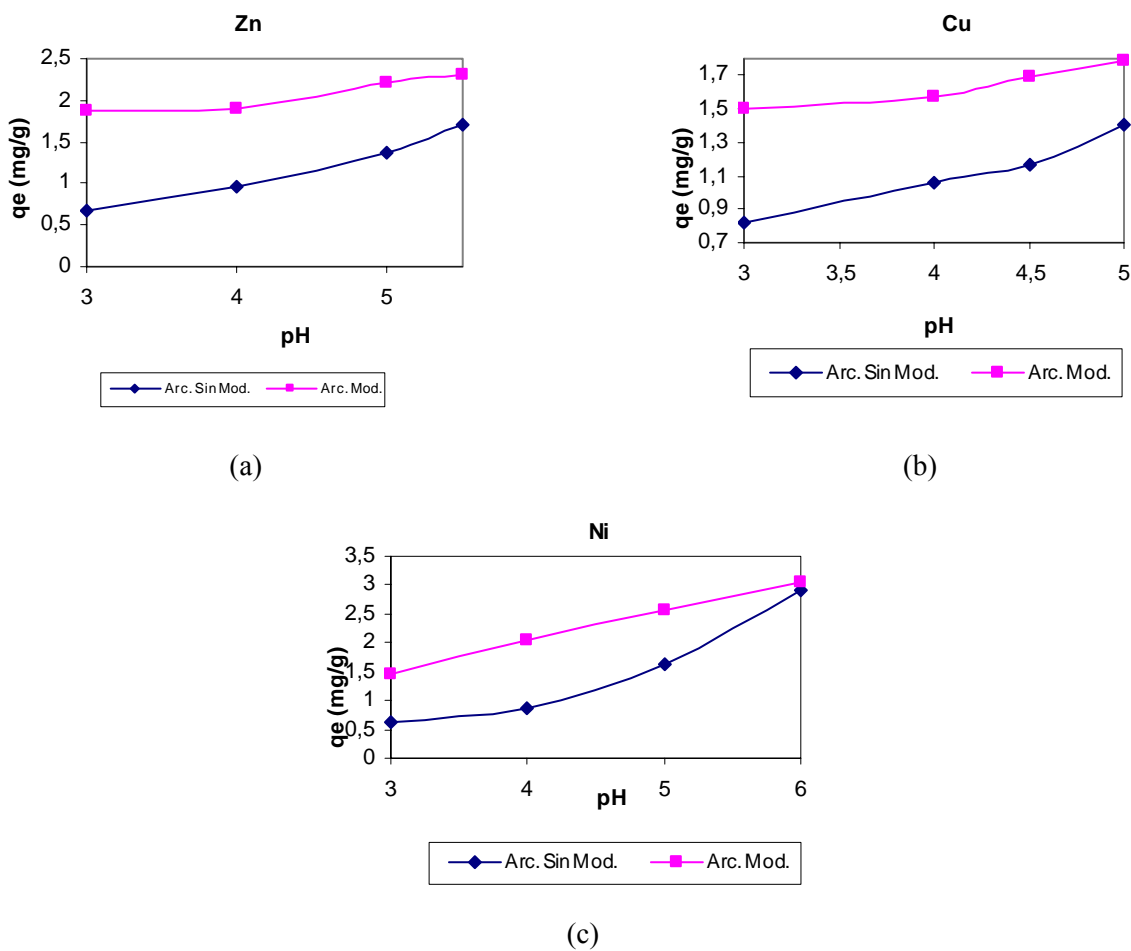
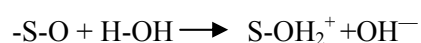
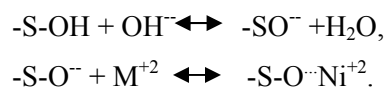


Figura 28. Efecto del pH de la solución de metal pesado sobre la capacidad de adsorción de Zn (a), Cu (b) y Ni (b), para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

Como se reporta en la literatura, al aumentar el pH de la solución la capacidad de adsorción aumenta para los tres metales, en el caso de la arcilla natural y la arcilla modificada^{58, 56, 85}, La disminución de la adsorción de los metales a pH ácido tanto para la arcilla natural como para la modificada, se debe a la competencia por los sitios activos, entre los cationes de los metales en la solución y los iones H⁺ que cubrirán o protonarán la superficie del mineral. Con el aumento del pH la competencia disminuye, esto se asocia a la naturaleza anfótera del material, lo que quiere decir que el comportamiento de la superficie del coloide cambia de acuerdo al pH de la solución⁸¹. A pH altos, la superficie se desprotona permitiendo una mayor afinidad entre la superficie del mineral y los cationes de metales pesados en solución, si el pH se eleva demasiado lo que se observa es el efecto de precipitación de los metales debido a la alta concertación de OH⁻ en la solución, situación que debe evitarse si el fin es mantener los cationes de los metales pesados en la superficie del material para realizar una separación efectiva de lo cationes y la solución⁸⁶. Los átomos de oxígeno presentes en la superficie del mineral interactúan con el agua en medio ácido formando complejos que resultan en la formación de cargas positivas como se muestra:



Esta carga superficial es la responsable de evitar el acercamiento de los cationes de metal pesado al mineral y explica el porque de la baja capacidad de adsorción a pH bajo. En medio alcalino, la superficie de la arcilla se carga negativamente favoreciéndose la captación de los metales⁷⁹:



Como lo muestra en la figura 27, la modificación del mineral mediante el SSA permite aumentar la afinidad de la superficie del mineral en todo el rango del pH evaluado, apreciándose un mayor efecto a pH ácido, esto se debe a que la cantidad de sitios activos mas afines al metal que a los protones presentes en la solución, es mayor en la arcilla modificada que en la natural.

Para el caso de la modificación que se llevo a cabo en la presente investigación, como se expone en el capitulo anterior y en la literatura, la adsorción del SSA al igual que el ácido salicílico^{61, 54, 87}, es promovida por la formación de un complejo con los átomos de aluminio en la superficie del mineral. Los aluminios disponibles en la superficie son mas fácilmente protonables por lo que su afinidad con los metales en solución es baja a pH ácido⁸⁷, al ser estos reemplazados por el SSA la afinidad del adsorbente aumenta pues el grupo Sulfónico queda expuesto al no interactuar con los sitios activos en la superficie y este permanece disociado a todo pH, permitiendo tener una carga negativa permanente⁶¹.

Se observa en la figura 27 (c) que para el Ni la diferencia en la capacidad de adsorción al pH mayor no es muy alta, entre la arcilla natural y la modificada, esto podría suceder debido a que este pH se encuentra cercano al pH de precipitación para el níquel a esta concentración, por lo que el metal se precipita independiente del tipo de arcilla al alcanzar el valor indicado para el Ni. Es importante afirmar que el comportamiento anfótero, se debe a la naturaleza química de las terminaciones de grano en el mineral, y no a la carga neta negativa fija, que son causadas por el efecto de las sustituciones isomórficas, estas últimas no se ven afectadas por el pH^{7, 8, 9}. Resultados similares son reportados por Malakul et al.⁸⁸ en la adsorción de Cu en montmorillonita modificada mediante tensoactivos, para el caso del Zn un comportamiento similar en el efecto del pH fue encontrado por Benyahya y Garnier⁸⁷ en la adsorción sobre alúmina modificada mediante ácido salicílico. Al igual que en los casos anteriores para la adsorción de Ni en caolinita modificada mediante ácido húmico, se encontró por Nachtegaal y Sparks⁸⁹ un comportamiento similar al modificar el pH de adsorción del metal.

4.6.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Debido a que la forma de las isotermas de adsorción esta determinada por el tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, el siguiente paso del estudio fue realizar, analizar y clasificar las isotermas de adsorción de Cu, Ni y Zn⁶⁹ sobre la arcilla natural y modificada. Para el análisis cuantitativo de los datos experimentales obtenidos, se aplicaron los modelos de Freundlich, Langmuir, Langmuir-Freundlich (L-F) y Dubinin-Radushkevich (D-R). Debido a su complejidad el modelo de isoterma de adsorción de Langmuir-Freundlich fue ajustado a los datos experimentales, empleando el software MatLab.

4.6.4.1 Cinc.

En la figura 28, se muestran las isotermas de adsorción de Zn sobre la arcilla natural y la arcilla modificada.

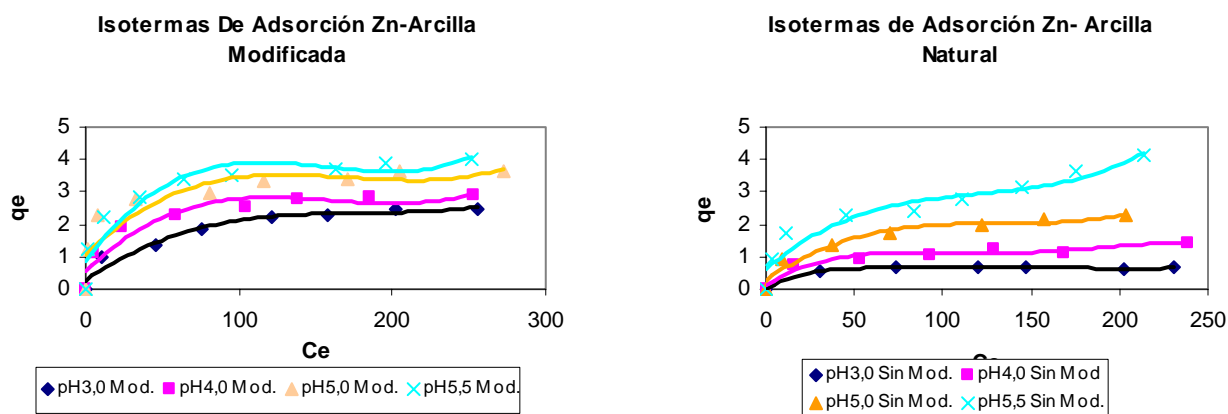


Figura 29. Isotermas de adsorción de Zn a diferentes pH para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

De acuerdo a la clasificación de Giles et al.⁶⁹, estas isothermas se pueden agrupar dentro del tipo L tanto para la arcilla natural como para la arcilla modificada. En el caso de la arcilla natural de pH 3.0 a pH 5.0, se pueden clasificar como L2 mientras la isoterma a pH 5.5 como L3; para la arcilla modificada todas las isothermas son tipo L2. La isoterma tipo L implica que la arcilla natural posee una afinidad media por los cationes de metales pesados en solución y no se presenta ninguna competición del solvente por sitios de adsorción, además las curvas tienden a valores constantes de q_e , indicando la formación de una monocapa completa de cationes del metal pesado en la superficie adsorbente⁹¹. Las isothermas encontradas para la arcilla modificada se agrupan en el límite superior dado por la isoterma de pH 5.5, lo que muestra el aumento de la capacidad de captación de la arcilla modificada en comparación con la arcilla natural.

4.6.4.1.1 Isothermas de Freundlich.

Las isothermas de Freundlich no dan información acerca del mecanismo de adsorción, pero se aplica para modelar el proceso de captación sobre superficies sólidas heterogéneas⁷⁹. En la figura 28, se puede observar la buena correlación entre el modelo de Freundlich y los datos experimentales con R^2 entre 0.90 y 0.99

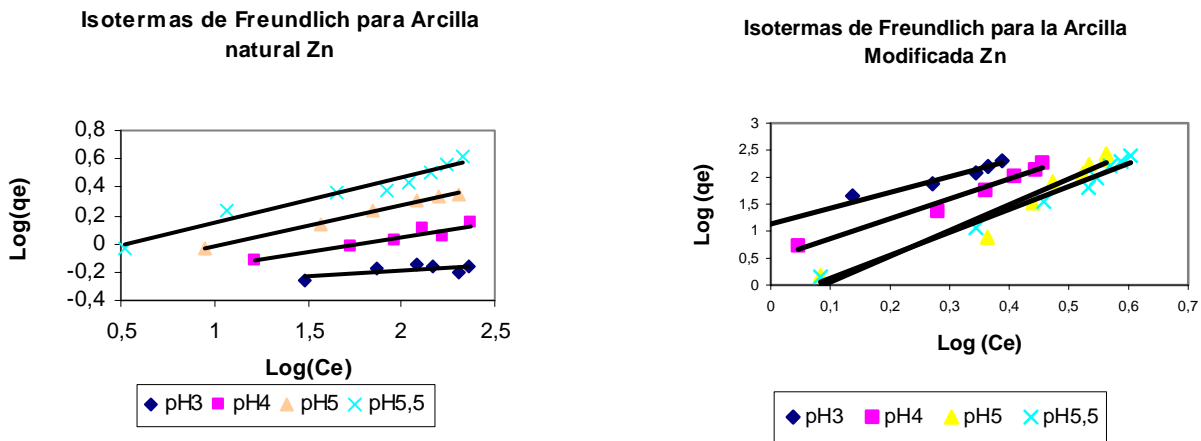


Figura 30. Ajuste del modelo de Freundlich a las Isothermas de adsorción de Zn para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

El ajuste del modelo de Freundlich a las isothermas de adsorción de Zn, permitió encontrar que para la arcilla natural los parámetros n y K_f tomaron valores entre 0.09-0.32 y 0.43-0.67 respectivamente; para la arcilla modificada n se encontró entre 2.92 y 4.78, K_f entre 0.5 y 13.4. El parámetro n representa la intensidad de la adsorción, si su valor es menor que 10 representa un proceso favorable⁸³, siendo este el caso de los valores encontrados tanto para la arcilla natural como para la arcilla modificada en el caso de los tres metales. K_f es un indicador que da la capacidad de adsorción del material^{55,92}, como se presenta en la tabla 18 los valores de este

parámetro incrementan en el caso se la arcilla modificada debido al aumento en la capacidad de adsorción del mineral al ser modificado.

Tabla 18. Parámetros del modelo de Freundlich para las isotermas de adsorción de Zn mediante la arcilla natural y la arcilla modificada

	Arcilla Natural			Arcilla Modificada		
	n	Kf	R ²	n	Kf	R ²
pH3	0,09	0,43	0,90	2,92	0.50	0,98
pH4	0,21	0,42	0,91	3,69	0.38	0,98
pH5	0,29	0,49	0,99	4,78	3.09	0,94
pH5,5	0,32	0,67	0,96	4,26	13.54	0,98

4.6.4.1.2 Isotermas de Langmuir

Las graficas resultantes del ajuste de las isotermas de Langmuir a los datos experimentales de la adsorción de Zn se muestran en la figura 29.

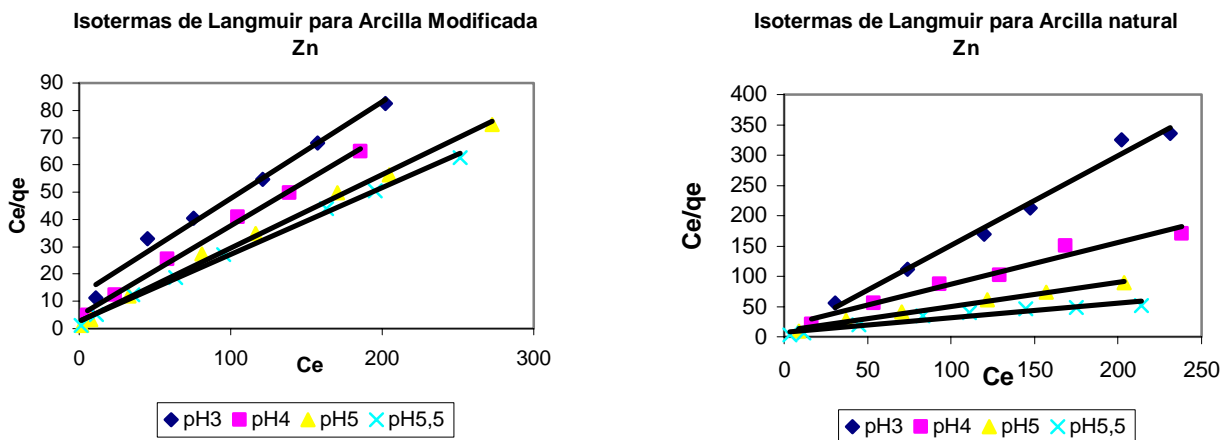
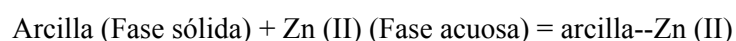


Figura 31. Ajuste del modelo de Langmuir a las Isotermas de adsorción de Zn para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

Tabla 19. Parámetros del modelo de Langmuir para las isotermas de adsorción de Zn mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.

	Arcilla Natural				Arcilla Modificada			
	b	qm	RL	R ²	b	qm	RL	R ²
pH3	0.029	0,675	0,021	0,99	0,474	2,820	0,255	0,94
pH4	0,038	1,454	0,206	0,97	0,070	3,034	0,125	0,98
pH5	0,039	2,487	0,203	0,99	0,101	3,724	0,090	0,99
pH5,5	0,030	4,003	0,252	0,92	0,089	4,292	0,101	0,99

Como se puede observar en la Tabla 19 el ajuste de este modelo es mejor que el encontrado con el modelo de Freundlich, lo que esta sujeto a que las consideraciones del modelo de Langmuir son mas afines al proceso de adsorción que las del modelo de Freundlich. Los parámetros del modelo de Langmuir q_e y b están relacionados con la capacidad de adsorción en monocapa sin interacción adsorbato-adsorbente y el equilibrio de adsorción respectivamente^{79, 83}. En la tabla 19 se pueden comparar los valores de los parámetros del modelo de adsorción de Zn en la arcilla natural y la arcilla modificada, se halló que la capacidad de adsorción q_e es considerablemente más grande para la arcilla modificada haciéndose mas notable la diferencia a pH ácido, además b es mayor para la arcilla modificada mostrando que el equilibrio:



Se corre hacia la derecha, favoreciendo la formación del complejo adsorbato-adsorbente. Los valores del factor de separación RL entre 0 y 1 muestra la favorabilidad del proceso de adsorción para los dos casos, entre mas pequeño sea el valor de RL indica que se requiere menos energía para que el proceso ocurra^{81, 93}, y este es el caso tanto para la arcilla modificada como para la arcilla natural. Bhattacharya et al. encuentran mediante el modelo de Langmuir que al igual que en el presente estudio, la adsorción de Zn es favorable en todos los materiales adsorbentes que estudiaron.

4.6.4.1.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich.

El modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich también fue ajustado a los datos experimentales como se muestra en la figura 30, esto con el fin de evaluar la naturaleza de la adsorción y el efecto de la modificación en el proceso. Los parámetros de este modelo, X_m , B y F , están asociados a la máxima capacidad de adsorción del material, la energía del proceso y el potencial de Polanyi² respectivamente, mediante B se puede calcular E_s que es la energía de captación, si es menor que 8 kJ/mol el proceso es de naturaleza física, si esta entre 8 y 16 kJ/mol el proceso se lleva a cabo mediante intercambio iónico, y si es mayor que 16 el proceso es controlado por la difusión de partícula⁹⁰. En la tabla 20 se presentan los valores de los parámetros de las isotermas D-R encontrados para la adsorción del Zn en la arcilla natural y la arcilla modificada.

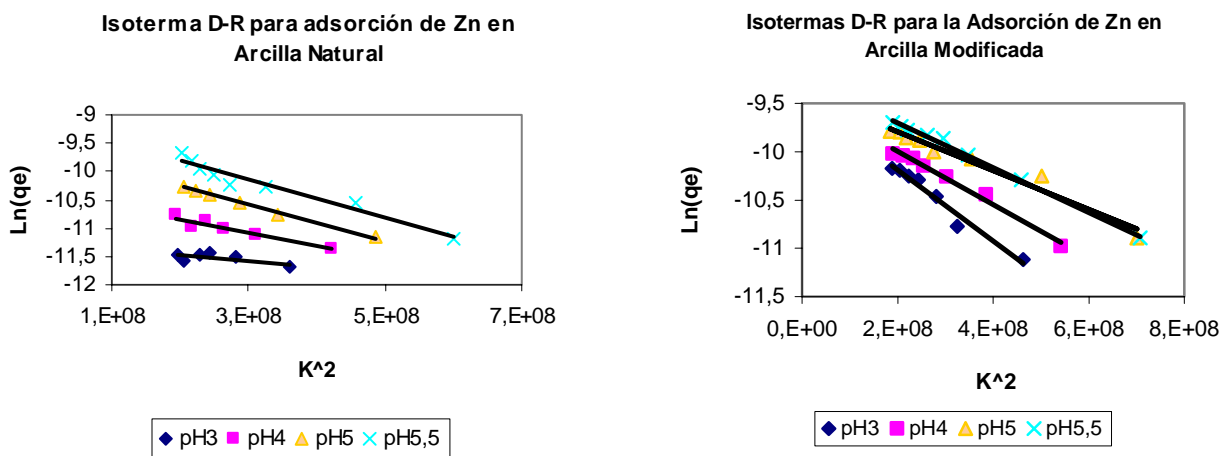


Figura 32. Ajuste del modelo de D-R a las Isotermas de adsorción de Zn para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

Tabla 20. Parámetros del modelo de D-R para las isotermas de adsorción de Zn mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.

	Arcilla Modificada				Arcilla Natural			
	B	Xm	Es (kJ/mol)	R ²	B	Xm	Es (kJ/mol)	R ²
pH3	3,7E-09	7,9E-05	11,7	0,97	1,1E-09	1,3E-05	11,2	0,90
pH4	2,7E-09	7,9E-05	14,5	0,99	2,4E-09	3,2E-05	13,3	0,90
pH5	2,0E-09	8,3E-05	15,8	0,96	3,2E-09	6,6E-05	12,5	0,99
pH5,5	2,3E-09	9,7E-05	14,7	0,99	3,3E-09	1,1E-04	12,3	0,95

Para este caso se determinó que la energía de interacción aumenta con la modificación de la arcilla, sin embargo, en los dos casos, los valores de E_s permanecen en el rango de intercambio iónico para todos los pH de trabajo, esto es indicativo de la baja probabilidad de que se halla presentado precipitación durante el proceso, en tal caso el valor de E_s debería ser mayor al encontrado².

Los valores de E_s , confirman la conclusión dada por el modelo de difusión intrapartícula debido a que ninguno de los valores encontrados supera el límite dado por la literatura para el E_s en el caso de que el proceso sea controlado por la difusión intrapartícula.

4.6.4.1.4 Isotermas de Langmuir-Freundlich.

También se ajustó a los datos experimentales el modelo de isotermas de Langmuir-Freundlich, el cual se caracteriza por el factor de heterogeneidad n_1 ; este modelo puede ser empleado para describir el proceso de

adsorción en superficies heterogéneas. Los parámetros son KLF, aLF y n1, donde aLF es el coeficiente de afinidad y n1 el coeficiente de heterogeneidad^{2,85}. Los valores de los parámetros se muestran en la tabla 21.

Tabla 21. Parámetros del modelo de L-F para las isotermas de adsorción de Zn mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.

	Arcilla Natural				Arcilla Modificada			
	KLF	aLF	n1	R ²	KLF	aLF	n1	R ²
pH3	0,003313	0,004789	1,959	0,99	0,407	0,064	0,433	0,99
pH4	0,000795	0,000176	-0,999	0,98	0,638	0,156	0,515	0,99
pH5	0,488	0,041	0,332	0,99	1,369	0,467	0,467	0,99
pH5,5	0,002	-0,998	0,000368	0,99	1,320	0,218	0,398	0,99

Los valores del coeficiente de correlación encontrados muestran que este modelo es el que mejor ajusta los datos experimentales de adsorción de Zn en la arcilla natural y la arcilla modificada. Este modelo confirma la heterogeneidad de la superficie del adsorbente ya que $0 < n1 < 1$ a las diferentes condiciones empleadas para el análisis del proceso de absorción en este trabajo².

4.6.4.2 Cobre.

Las isotermas de adsorción de Cu encontradas para la arcilla modificada y la arcilla natural a diferentes pH, se muestran en la figura 31. Todas las isotermas halladas para la captación de Cu en los dos materiales se encuentran dentro del tipo L2 según la clasificación de Giles. En el caso de la arcilla natural las isotermas se agrupan hacia la parte inferior de la grafica, la modificación de la arcilla hace que las isotermas se trasladen hacia la parte superior donde se da la mayor adsorción del metal, esto muestra la mayor capacidad de captación del material modificado. Weng et al.⁸⁴ describen resultados similares para las isotermas obtenidas en el proceso de adsorción de Cu por arcilla activada.

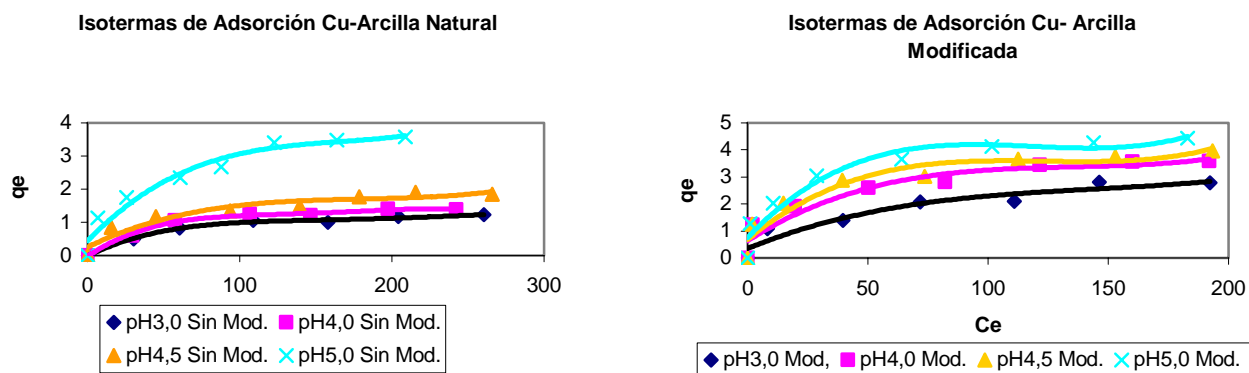


Figura 33. Isotermas de adsorción de Cu a diferentes pH para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

4.6.4.2.1 Isotermas de Freundlich.

En la figura 32 se muestra el ajuste del modelo de Freundlich a las isotermas de adsorción de Cu en arcilla natural y arcilla modificada, se encontró una buena correlación entre el modelo de Freundlich y los datos experimentales con R^2 entre 0.90 y 0.99. Como se muestra en la tabla 22, para la arcilla natural los parámetros n y Kf tomaron valores entre 0.23 - 0.32 y 0.14-0.57 respectivamente; para la arcilla modificada n se encontró entre 0.29 y 0.4, Kf entre 0.52-1.29. Como se afirmó para el Zn, el parámetro n representa la intensidad de la adsorción, si su valor es menor que 10 representa un proceso favorable, siendo este el caso de los valores encontrados tanto para la arcilla natural como para la arcilla modificada. Los valores del parámetro Kf incrementan en el caso de la arcilla modificada debido al aumento en la capacidad de adsorber Cu del mineral al ser modificado.

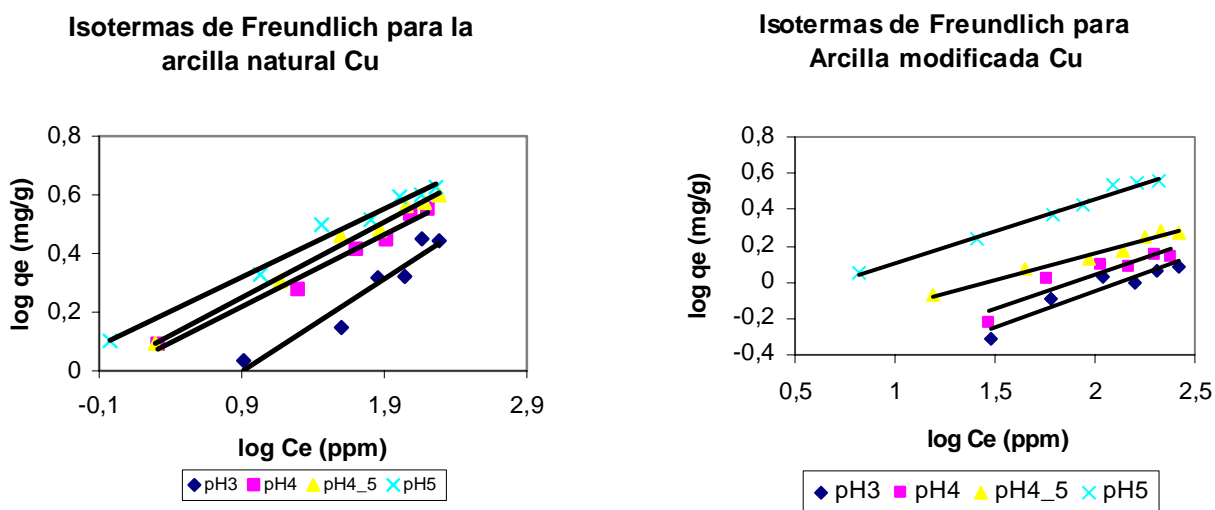


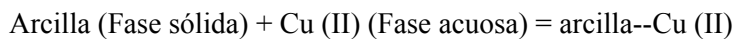
Figura 34. Ajuste del modelo de Freundlich a las Isotermas de adsorción de Cu para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

Tabla 22. Parámetros del modelo de Freundlich para las isotermas de adsorción de Zn mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.

	Arcilla Natural			Arcilla Modificada		
	n	Kf	R ²	n	Kf	R ²
pH3	0,32	0,14	0,90	0,40	0,52	0,92
pH4	0,25	0,20	0,90	0,37	0,99	0,98
pH4,5	0,26	0,38	0,97	0,29	1,04	0,99
pH5	0,23	0,57	0,99	0,35	1,29	0,98

4.6.4.2.2 Isotermas de Langmuir.

Como se presenta en la figura 33, este modelo también fue ajustado a los datos experimentales encontrados para las isotermas de adsorción del Cu en los dos materiales. Los parámetros arrojados por el ajuste se encuentran en la tabla 23 y muestran que al igual que en el caso del Zn, el ajuste es mejor que el encontrado con el modelo de Freundlich, lo que esta sujeto a que las consideraciones del modelo de Langmuir son mas afines al proceso de adsorción que las del modelo de Freundlich. Para este caso, al igual que el anterior, se halló que la capacidad de adsorción q_e es considerablemente más grande para la arcilla modificada haciéndose mas notable a pH ácido, además b es mayor para la arcilla modificada mostrando que el equilibrio:



Se corre hacia la derecha, favoreciendo la formación del complejo adsorbato-adsorbente. Los valores del factor de separación RL entre 0 y 1 muestra la favorabilidad del proceso de adsorción para los dos casos. Weng et al.⁸⁴ reportan valores de los parámetros de las isotermas de Langmuir del mismo orden que los encontrados en este estudio para la adsorción de Cu en Arcilla activada y carbón activado.

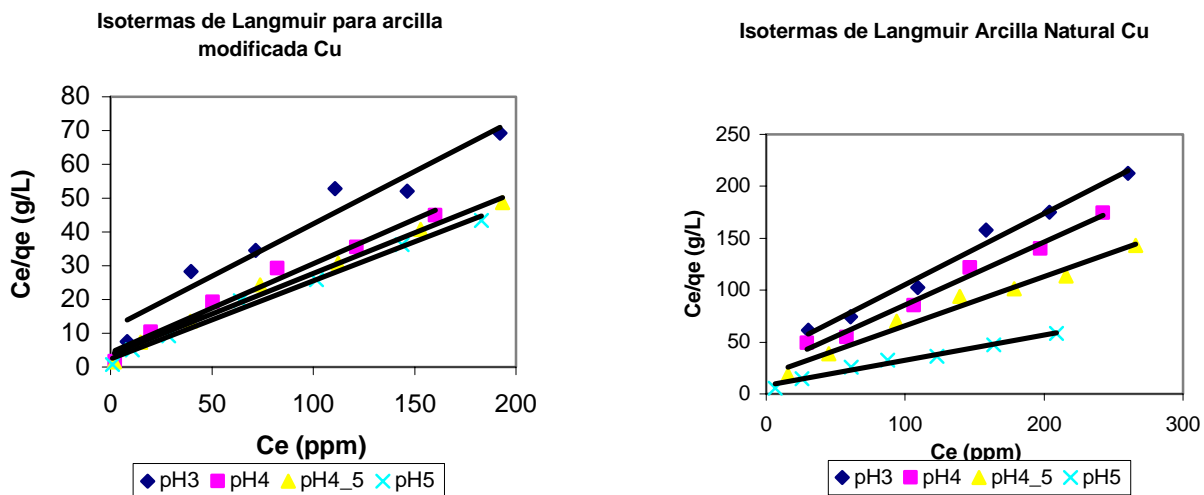


Figura 35. Ajuste del modelo de Langmuir a las Isotermas de adsorción de Cu para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

Tabla 23. Parámetros del modelo de Langmuir para las isotermas de adsorción de Cu mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.

	Arcilla Natural				Arcilla Modificada			
	b	qm	RL	R ²	b	qm	RL	R ²
pH3	0,019	1,464	0,350	0,98	0,027	3,234	0,270	0,94
pH4	0,024	1,656	0,298	0,99	0,059	3,811	0,144	0,98
pH4,5	0,026	2,114	0,278	0,98	0,066	4,155	0,131	0,99
pH5	0,030	4,107	0,247	0,98	0,095	4,337	0,096	0,99

4.6.4.2.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich.

En la figura 34, se presenta el ajuste del modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich a los datos experimentales encontrados para la adsorción de Cu en la arcilla modificada y sin modificar. En la tabla 24, se presentan los valores de los parámetros de las isotermas D-R encontrados, como se puede observar, la energía de interacción aumenta con la modificación de la arcilla, sin embargo, en los dos casos, los valores de E_s permanecen en el rango de intercambio iónico para todos los pH de trabajo, esto es indicativo de la baja probabilidad de que se halla presentado precipitación durante el proceso, en dado caso el valor de E_s debería ser mayor al encontrado². Así como para el caso del Zn, los valores de E_s encontrados para la adsorción de Cu, confirman la conclusión arrojada por el modelo de difusión intrapartícula debido a que ninguno de los valores encontrados supera el limite dado por la literatura para el E_s en el caso de que el proceso sea controlado por la difusión intrapartícula.

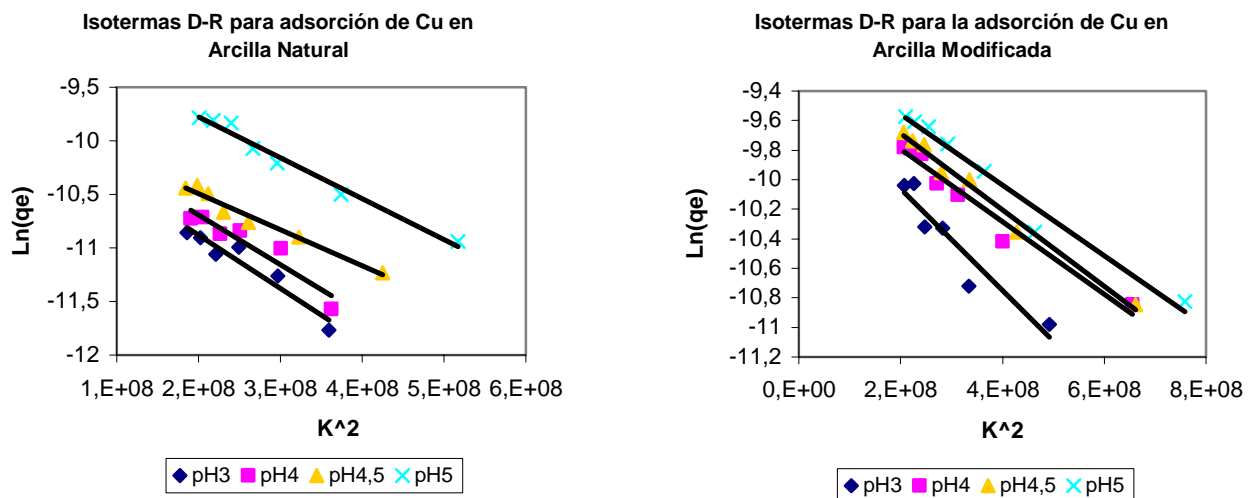


Figura 36. Ajuste del modelo de D-R a las Isotermas de adsorción de Cu para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

Tabla 24. Parámetros del modelo de D-R para las isotermas de adsorción de Cu mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.

	Arcilla Modificada				Arcilla Natural			
	B	Xm	Es (kJ/mol)	R ²	B	Xm	Es (kJ/mol)	R ²
pH3	3,4E-09	8,4E-05	12,1	0,90	5,0E-09	2,2E-05	10,0	0,92
pH4	2,5E-09	9,1E-05	14,3	0,96	4,6E-09	7,2E-05	10,4	0,90
pH4,5	2,6E-09	1,0E-04	13,9	0,99	3,4E-09	9,4E-05	12,2	0,97
pH5	2,4E-09	1,1E-04	14,5	0,97	3,9E-09	1,1E-04	11,3	0,98

4.6.4.2.4 Isotermas de Langmuir-Freundlich.

Para el caso del Cu también se ajusto a los datos experimentales el modelo de isotermas de Langmuir-Freundlich. Los valores encontrados para los parámetros del modelo y los gráficos del ajuste, se muestran en la tabla 25. Los valores del coeficiente de correlación encontrados muestran que al igual que en el caso del Zn, este modelo es el que mejor ajusta los datos experimentales de adsorción de Cu en la arcilla natural y la arcilla modificada. Este modelo confirma la heterogeneidad de la superficie del adsorbente ya que $0 < n_1 < 1$ a las diferentes condiciones empleadas para el análisis del proceso de absorción en este trabajo².

Tabla 25. Parámetros del modelo de L-F para las isotermas de adsorción de Cu mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.

	Arcilla Natural				Arcilla Modificada			
	KLF	aLF	N1	R ²	KLF	aLF	n1	R ²
pH3	0,00435	0,00344	1,53	0,99	0,05854	-0,92330	0,011	0,99
pH4	0,00328	0,00227	1,70	0,99	0,31520	-0,71430	0,043	0,99
pH4,5	0,39450	-0,05292	0,24	0,99	1,07400	0,08101	0,317	0,99
pH5	0,58990	-0,07727	0,27	0,99	1,41900	0,14560	0,318	0,99

4.6.4.3 Níquel.

En la figura 35, se muestra las isotermas de adsorción de Ni sobre la arcilla natural, se puede determinar que la forma de las isotermas depende del pH de adsorción. En este caso como para el Zn se encuentra que de acuerdo a la clasificación de Giles, estas isotermas se pueden agrupar dentro del tipo L tanto para la arcilla natural como para la arcilla modificada. En cuanto la arcilla natural, de pH 3.0 a pH 5.0 se pueden clasificar como L2 mientras la isoterma a pH 6.0 como L3; para la arcilla modificada todas las isotermas son tipo L2. Las isotermas encontradas para la arcilla modificada se agrupan en el límite superior dado por la isoterma de pH 6.0, lo que muestra el aumento de la capacidad de captación de la arcilla modificada en comparación con la arcilla natural.

Wang et al.² encontraron que la máxima capacidad de captación de Ni mediante la Na-mordenita es de 5.32 mg/g, y reportan resultados de otros autores donde la capacidad máxima de adsorción de un ball clay y una caolinita es de 0.41 y 1.669 mg/g respectivamente.

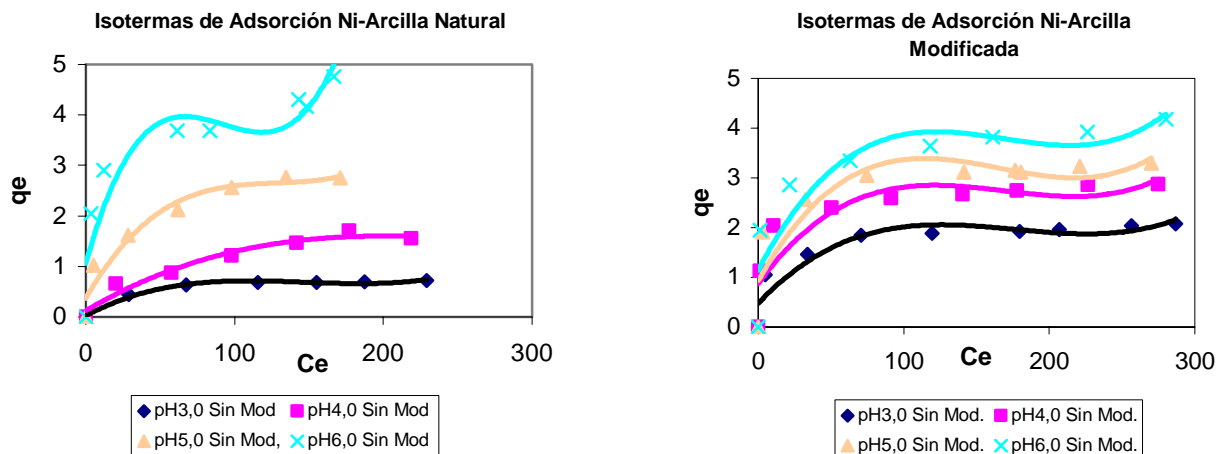


Figura 37. Isotermas de adsorción de Ni a diferentes pH para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

4.6.4.3.1 Isotermas de Freundlich.

Al igual que con el Zn y el Cu, el modelo de Freundlich también fue ajustado a las isotermas de adsorción de Ni en arcilla natural y arcilla modificada como se muestra en la figura 36. En la tabla 26 se consigna el valor de los parámetros y el coeficiente de correlación calculado, esta última, indica una buena correlación entre el modelo de Freundlich y los datos experimentales con R^2 entre 0.91 y 0.99. Para la arcilla natural los parámetros n y K_f tomaron valores entre 0.12 - 0.17 y 0.62-1.27 respectivamente; para la arcilla modificada n se encontró entre 0.19 y 0.41, K_f entre 0.83-1.87. El parámetro n presenta valores menores de 10, lo que representa un proceso de adsorción favorable, siendo este el caso para la arcilla natural y la arcilla modificada. Los valores del parámetro K_f incrementan en el caso de la arcilla modificada debido al aumento en la capacidad de adsorber Ni del mineral al ser modificado.

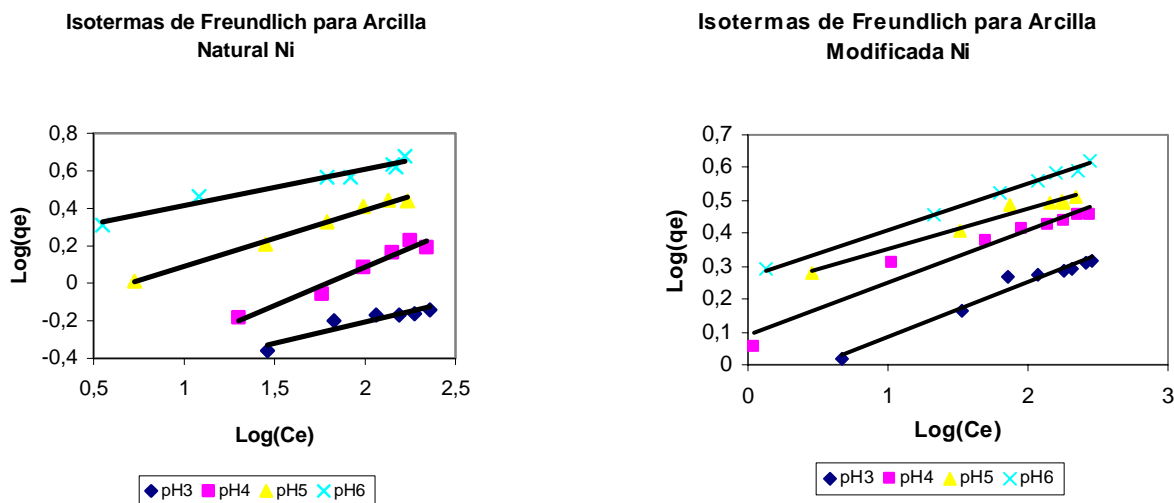


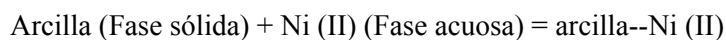
Figura 38. Ajuste del modelo de Freundlich a las Isotermas de adsorción de Cu para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

Tabla 26. Parámetros del modelo de Freundlich para las isotermas de adsorción de Zn mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.

	Arcilla Natural			Arcilla Modificada		
	n	Kf	R ²	N	Kf	R ²
pH3	0,17	0,22	0,91	0,23	0,83	0,96
pH4	0,16	0,18	0,95	0,41	1,20	0,95
pH5	0,12	0,61	0,99	0,30	1,70	0,97
pH6	0,14	1,67	0,96	0,19	1,87	0,99

4.6.4.3.2 Isotermas de Langmuir.

En la figura 37, se muestra el modelo de Langmuir ajustado a los datos experimentales encontrados para las isotermas de adsorción del Ni en los dos materiales. Los parámetros arrojados por el ajuste se encuentran en la tabla 27 y muestran que al igual que con Zn y el Cu, el ajuste es mejor que el encontrado con el modelo de Freundlich. Para este caso, al igual que los anteriores, se halló que la capacidad de adsorción q_e es considerablemente más grande para la arcilla modificada, haciéndose mas notable a pH ácido, además b, al igual que los otros metales, es mayor para la arcilla modificada mostrando que el equilibrio:



Se corre hacia la derecha, favoreciendo la formación del complejo adsorbato-adsorbente. Los valores del factor de separación RL entre 0 y 1 muestra la favorabilidad del proceso de adsorción para los dos casos.

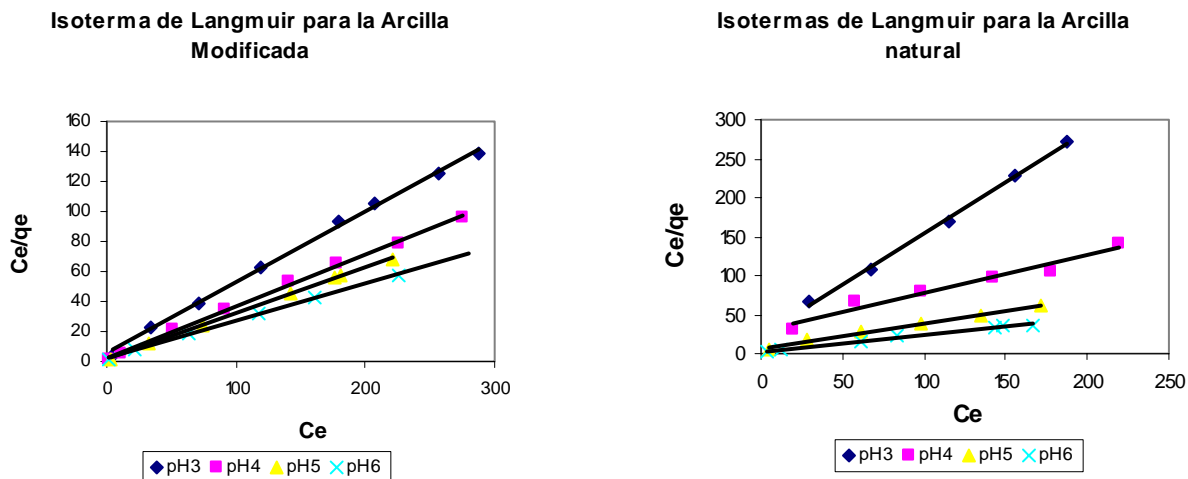


Figura 39. Ajuste del modelo de Langmuir a las Isotermas de adsorción de Ni para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

Tabla 27. Parámetros del modelo de Langmuir para las isotermas de adsorción de Ni mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.

	Arcilla Natural				Arcilla Modificada			
	b	qm	RL	R ²	b	qm	RL	R ²
pH3	0,106	0,599	0,055	0,98	0,170	2,074	0,086	0,99
pH4	0,017	1,203	0,368	0,96	0,141	2,875	0,066	0,99
pH5	0,051	2,048	0,164	0,99	0,181	3,258	0,052	0,99
pH6	0,090	3,069	0,100	0,98	2,954	4,675	0,003	0,99

4.6.4.3.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich.

Al igual que para el caso de la adsorción del Zn y el Cu, el modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich fue ajustado a los datos experimentales encontrados para la adsorción de Ni en la arcilla modificada y sin modificar, como se muestra en la figura 38. En la tabla 28 se presentan los parámetros calculados para las isotermas D-R, los valores muestran la misma tendencia encontrada para los dos casos anteriores, la energía de interacción aumenta con la modificación de la arcilla, sin embargo, los valores de Es permanecen en el rango de intercambio iónico para todos los pH, esto es indicativo de la baja probabilidad de que se halla presentado precipitación durante el proceso, en dado caso el valor de Es debería ser mayor al encontrado². Así como para el Zn y el Cu, los valores de Es para la adsorción de Ni, confirman la conclusión arrojada por el modelo de difusión

intrapartícula debido a que ninguno de los valores encontrados supera el límite dado por la literatura para el E_s en el caso de que el proceso sea controlado por la difusión intrapartícula.

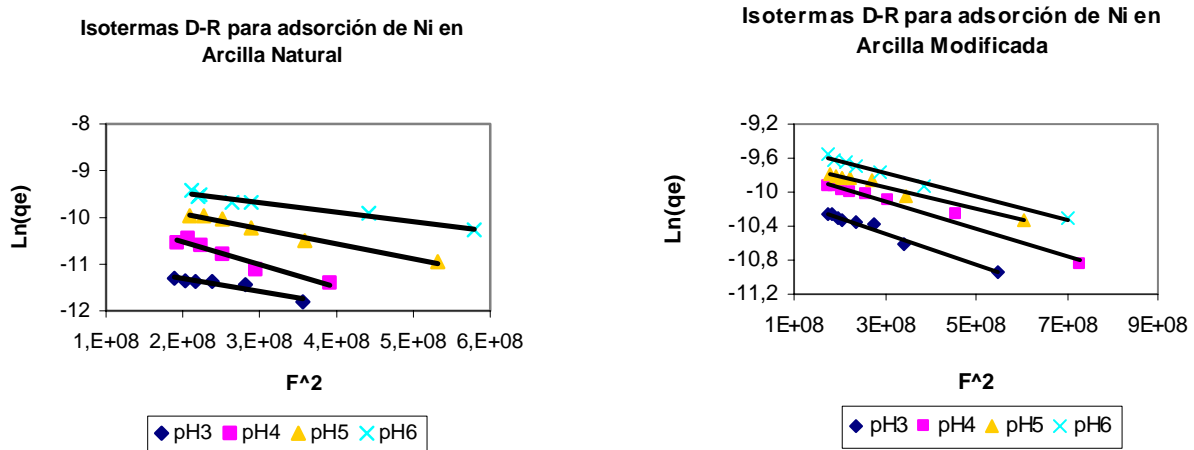


Figura 40. Ajuste del modelo de D-R a las Isotermas de adsorción de Cu para la arcilla natural y la arcilla modificada mediante el SSA.

Tabla 28. Parámetros del modelo de D-R para las isotermas de adsorción de Ni mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.

	Arcilla Modificada				Arcilla Natural			
	B	Xm (mol)	Es (kJ/mol)	R ²	B	Xm (mol)	Es (kJ/mol)	R ²
pH3	1,8E-09	4,9E-05	16,46	0,98	2,8E-09	2,2E-05	13,31	0,90
pH4	1,6E-09	6,7E-05	17,48	0,98	4,9E-09	7,2E-05	10,10	0,95
pH5	1,3E-09	7,0E-05	16,73	0,98	3,2E-09	9,4E-05	12,46	0,98
pH6	1,4E-09	8,7E-05	18,84	0,99	2,0E-09	1,1E-04	15,71	0,97

4.6.4.3.4 Isotermas de Langmuir-Freundlich.

La isoterma de Langmuir-Freundlich fue ajustada a los datos experimentales al igual que en los dos casos anteriores. Los valores encontrados para los parámetros del modelo y los gráficos del ajuste, se muestran en la tabla 29. Los valores del coeficiente de correlación encontrados muestran que al igual que en el caso del Zn y el Cu, este modelo es el que mejor ajusta los datos experimentales de adsorción de Ni en la arcilla natural y la arcilla modificada. Este modelo confirma la heterogeneidad de la superficie del adsorbente ya que $0 < n < 1$ a las diferentes condiciones empleadas para el análisis del proceso de adsorción en este trabajo².

Tabla 29. Parámetros del modelo de L-F para las isothermas de adsorción de Ni mediante la arcilla natural y la arcilla modificada.

	Arcilla Natural				Arcilla Modificada			
	KLF	aLF	n1	R^2	KLF	aLF	n1	R^2
pH3	2,01E-06	3,15E-06	3,998	0,96	0,885	0,393	0,519	0,99
pH4	0,216	-0,046	0,327	0,98	1,685	0,534	0,523	0,99
pH5	0,581	-0,117	0,228	0,99	2,021	0,221	0,168	0,99
pH6	1,730	0,130	0,263	0,99	3,454	0,885	0,458	0,99

Wang et al. y Gupta et al., reportan valores de los parámetros de las isothermas de Langmuir, Langmuir-Freundlich y Dubinin-Radushkevich para la remoción de Ni por Na-Mordenita cercanos a los encontrados en este estudio.

CONCLUSIONES

- El beneficio de la arcilla de la mina Barroblanco (de Oiba Santander), admitió eliminar gran cantidad de impurezas, obteniéndose un mineral con 53.4 % de Ilita, 17.8 % de caolinita, 11.3 % de cuarzo, 2.8 % de anatasa y 14.7 % de amorfos, luego las arcillas tipo no expandibles componen el 72 % del mineral. El diámetro promedio de 123,44 Å, se determinó mediante la distribución BJH, permitiendo clasificar este mineral como mesóporoso heterogéneo. La medida del potencia Z muestra que la arcilla exhibe un amplio rango de pH donde su superficie presenta potenciales negativos, por lo que el material en su forma natural puede ser empleado como adsorbente de cationes.
- El estudio comparativo de la adsorción de los metales, presentes en solución acuosa, por parte de la arcilla de Oiba en su estado natural reportó un porcentaje de adsorción en el equilibrio del 68%, 54% y 86.5%, para el Zn, Ni y Cu respectivamente. Al ser modificada la arcilla con el ácido 5-sulfosalicílico, a concentración 0.02 M, pH 8.0 y relación de modificación R de 40 g/L, los porcentajes de adsorción se incrementaron a 92,1 %, 86,5% y 96,2% para el Zn, Ni y Cu respectivamente.
- Mediante simulación molecular, se evidenció la formación de complejos monodentados entre la molécula orgánica y los sitios activos Si^{+4} y Al^{+3} del mineral, cuando se lleva a cabo la modificación con el ácido 5-sulfosalicílico a pH básico. lo anterior concuerda con las conclusiones de Kubicki et al. y Biber et al. que mediante cálculos moleculares sugieren que a pH mayores de 6.0 domina la formación de un complejo monodentado en la quimisorción de ácido salicílico en ilita y alúmina respectivamente. Sin embargo, este planteamiento difiere al reportado por Jiang et al. quienes correlacionan el espectro experimental de SSA adsorbido en alúmina con un complejo bidentado sin corroborar las conclusiones mediante cálculos teóricos
- El proceso de adsorción de los metales fue bien descrito por el modelo de segundo orden con $R^2 \geq 0.99$; el cual accedió a identificar un incremento en la capacidad de captación de un 35 % en la velocidad inicial de adsorción por parte de la arcilla modificada en comparación con la arcilla natural. Los modelos de difusión intrapartícula y difusión líquido sólido, mostraron que no hay evidencia de limitaciones difusionales en el proceso de adsorción, lo cual puede estar asociado al tamaño de partícula de la arcilla, a la frecuencia de agitación empleada en los experimentos y al tamaño de los poros del mineral.

- El equilibrio de la adsorción de los metales se ajustó al modelo de Langmuir-Freundlich, los valores encontrados para los parámetros muestra que el material se puede considerar heterogéneo y que esta característica aumenta con la modificación, debido a la inclusión de nuevos sitios activos para la adsorción aportados por la molécula.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Decreto 1594 del 26 de Junio de 1984. Ministerio de Agricultura .Colombia.
2. X. WANG, J. HUANG, H. QIONG, J. WANG, Y QIN. *J. Hazard. Mater*, ARTICLE IN PRESS, (2006), doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.08.047.
3. ESCALANTE, H., ARIAS J., GUERRERO, A., ROMERO, L. *Revista UIS Ingenierías*, Vol. 5, No 2, Diciembre 2006.
4. LASATER M. B. AND ANDERSON R. C.
5. BAILEY, S.W. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Mineralogical Society. London. 1980. Pág. 1-123.
6. MARCHAL, C.E. *Layer Lattices and Base Exchange Clays*. 1935. Pág. 433.
7. VAN OLPHEN H. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. John Wiley & Sons. 1977
8. GRIM E. RALPH. *Clay Mineralogy*. 1953. McGraw hill.
9. GIESE R AND VAN OSS C. *Colloid and Surface properties of Clays and Related Minerals*. Surfactant Science Series. Vol. 105. Marcel Dekker. New York 2002.
10. D. A. SKOOG, J. F. HOLLER, T. A. NIEMANN. *Principios de análisis instrumental*. 5ta Edición. McGraw Hill. 2001. 291
11. CASTELLAN C. *Fisicoquímica*. 2da Edición. Addison-Wesley Iberoamericana. 1987
12. BENVINDO DA LUZ. *Estudo de reoxidacao e reducao de ferro contido em caulins*. Escola Politécnica. Universidade de Sao Paulo. Departamento de Engenharia de Minas. Sao Paulo. 1998.
13. DUANE M. MOORE, ROBERT C. REYNOLDS. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Second edition. Oxford University Press. 1997.

14. LUIS FELIPE CARRILLO MORENO. Análisis de arcilla en rocas sedimentarias mediante difracción de rayos x. Trabajo de Grado UIS. Bucaramanga 1985.
15. J. MADEJOVA. Review, *Vibrational Spectroscopy*. 31, 2003. Pág. 1–10.
16. LOWELL, S. and J.E. SHIELDS, Powder Surface Area and Porosity. Third ed. Powder Technology Series, ed. B. Scarlett. 1991, New York: Chapman & Hall.
17. FORESMAN J., FRISH A. E. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian; Gaussian Inc. Pittsburgh. 1993.
18. FERNÁNDEZ, R., FERNÁNDEZ, L. S. Y ARLEGUI, J. E.. Abandono de Minas e Impacto Hidrológico. Instituto Geológico y Minero de España E.T.S. de Ingenieros de Minas: Madrid, 1986.
19. FARRÉ M. y PUJOL O. “Reducción de la contaminación en la Curtición del Cromo”. Dto. De Ingeniería Química. EU. de Ingeniería Técnica de Barcelona. 2000.
20. ARREAGADA, R; BELLO, G; CID, R. “Utilización de la electrodiálisis para la retención de cromo y mercurio”. Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, CYTED, Iberoamérica. 2000. p. 61-70.
21. SPINTI, M., TRUJILLO, E. M. y ZHUANG, H. Evaluation of Immobilized Biomass Beads for Removing Heavy Metals from Wastewaters. *Water Environ, Res.* 67. pag. 943-952.
22. PETRUZZELLI, D., PASSINO, R., y TIRAVANTI, G. Ion exchange process for chromium removal and recovery from tannery wastes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. Pág. 2612-2617.
23. SANTOS Y., M. J. Y DE OLIVEIRA, E. Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. *Advances in environmental research* 7(2003). Pag. 263 – 272.
24. TARASEVICH, YU. I. AND KLIMOVA, G. M. Complex – forming adsorbents based on kaolinite, aluminium oxide and polyphosphates for the extraction and concentration of heavy metal ions form wastewater solutions.

25. VOLZONE, Cristina. "Retention of OH-AL complex by dioctahedral smectites". *Ciencia y Tecnología para el Desarrollo*, CYTED, Iberoamérica. 1998. Pág. 115-123.
26. VOLZONE, Cristina. "Adsorción del Cromo en baños residuales de las curtiembres, por arcillas modificadas". *Técnica y Ciencia*. AQEIC No. 1 Argentina. 2003. Pág. 16-20.
27. Final Report- Removal of metals from Berkeley pit water using kad technology. Montana Tech of The University of Montana. MSE Technology Applications, Inc. Pennsylvania. 1999.
28. FAUST S. D., ALI O. M. *Chemistry of Water Treatment*; Butterworth: Boston, 1983.
29. HUANG C. P.; HAO O. J. *Environ. Technol. Lett.* 10, 1989. Pág. 863-874.
30. ZAMZOW M. J.; EICHBAUM B. R.; SANDGREN K. R.; SHANKS D. E. *Sep. Sci. Technol.* 25, 1990. Pág. 1555-1569.
31. SIKALIDIS C. A.; ALEXIADES C.; MISAELIDES P. *Toxicol. Environ. Chem.* 20/21, 1989. Pág. 175-180.
32. CELIS R. HERMOSÍN C. CORNEJO J. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2000. Pág. 4593-4599
33. MERCIER L.; DETELLIER C. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1995. Pág. 1318-1323.
34. MERCIER L.; PINNAVAIA T. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1998. Pág. 2749-2754.
35. VOLZONE C.; GARRIDO L. B. *Cerámica*. 48, 2002. Pág. 153-156.
36. VOLZONE C.; ORTIGA J.; SEGARRA V.; MONTIEL, E. *Técnica y Ciencia*. 1, 2003. Pág. 16-19.
37. TARASEVICH YU.; KLIMOVA G. M. *Appl. Clay Sci.* ELSEVIER. 19, 2001. Pág. 95-101.
38. HEIDMANN I.; CHRISTL I.; LEU C. KRETZSCHMAR R. *Journal of Colloid and Interface Science*. 282, 2005. Pág. 270-282.
39. AFZALI D.; TAHER M.; MOSTAFAVI A. *Talanta*. 65, 2005. Pág. 476-480.

40. MIRANDA J.; COLES C. *Applied Clay Science*. 23, 2003. Pág. 133– 139.
41. UNDABEYTIA T.; NIR S.; RYTWO G.; SERBAN C. MORILLO, E. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2002. Pág. 2677-2683.
42. MERCIER L.; DETELLIER C. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1995. Pág. 1318-1323.
43. LOTHENBACH B.; FURRER G.; SCHULIN R. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1997. Pág. 1452-1462.
44. MEHROTRA V.; GIANNELIS E. *Chem. Mater.* 3, 1991. Pág. 898-902
45. GAINÉ G. *J. Phys. Chem.* 61, 1957. Pág. 1408-1413.
46. NISHIMURA S.; SCALES P.; TATEYAMA H.; TSUNEMATSU K. *Langmuir*. 11, 1995. Pág. 291-295.
47. VOLZONE C.; GARRIDO L. *Clay Minerals*. 36, 2001. Pág. 115-123
48. MORTLAND M.; FRIPIAT J.; CHAUSSIDON J. *J. Phys. Chem.* 67, 1963. Pág. 248-258.
49. GRANADOS M. C., ACEVEDO D.R., CUARTAS B.E., URREA C. *Revista del Grupo de Investigaciones CIDI*. 2000. Vol: XVII, N°30, 51-66.
50. NUÑEZ, A. Arcillas. En: Angulo R. *Recursos Minerales de Colombia*. Publicaciones Geológicas Especiales. Ingeominas. Bogota, Tomo I. Páginas 13-23. 1978.
51. MENDOZA, H. La Formación Cumbre. Modelo de Trasgresión Marina Rítmica de Comienzos del Cretácico. En: Etayo - Serna. *Proyecto Cretácico*. Publicaciones Geológicas Especiales. Ingeominas. Bogota. N° 16. Capítulo IX. 1985.
52. RODRÍGUEZ, R. & RODRÍGUEZ, D. Evaluación Geológico – Económica para un sector del Yacimiento de Caolín de la Vereda Barroblanco, Municipio de Oiba, Santander. Universidad Industrial de Santander. 1998

53. VILLANUEVA, L. Diseño de un sistema de beneficio de caolines de Oiba (Santander), utilizados como materia prima en la utilización de cemento blanco. Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. 1992.
54. KUBICKI J.D., ITOH M.J., SCHROETER L.M., and APITZ S.E. Adsorption of Salicylic Acid Onto Illite Clay: An ATR FTIR and MO Study. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1997. Pág 1151-1156.
55. AKCAY M., Characterization and Adsorption Properties of Tetrabutylammonium Montmorillonite (TBAM) Clay: Thermodynamic and Kinetic Calculations. *J. of Colloid and Interface Sci.* 296, 2006. Pag. 16–21.
56. FROST R., MENDELOVICI E., Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study. *J. of Colloid and Interface Sci.* 294, 2006. Pág. 47–52.
57. TUNNEY J.J. AND DETELLIER C. Aluminosilicate Nanocomposite Materials. Poly(ethylene glycol)-Kaolinite Intercalates. *Chem. Mater.* 8, 1996. Pag. 927-935.
58. ALVAREZ R.A., DOS SANTOS D.S., BLANCO C., ECHEVERRIA J.C. Particle and Surface Characterization of a Natural Illite and Study of its Copper Retention. *Journal of Colloids and Surf.* 285, 2004. Pág. 41.
59. M. HOCH Y BANDARA. *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 253, 2005. Pág. 117.
60. Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

61. L. JIANG, L. GAO, Y LIU. *Colloids and Surfaces A: Eng. Aspects*. 211, 2002. Pág. 165.
62. BUNDENS, J. W.; FRANCL, M. M. *Organometallics*. 12, 1993. Pág. 1608.
63. J. D. KUBICKI, M. ITOH, L. SCHROETER, S. APITZ. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, No 18. 1999. Pág. 2709.
64. N. NILSSON, P. PERSSON, L. LOVGREN, S. SJOBERG. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 60, 1996, Pág. 4385-4395.
65. J. D. KUBICKI Y C. C. TROUT. *J. Phys. Chem. A*. 108, 2004. Pág. 11580.
66. E. C. YOST, M. I. TEJEDOR-TEJEDOR, M. A. Anderson. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1990. Pág. 822-828.
67. J. ECHEVERRÍA, J. INDURAIN, E. CHURIO, J. GARRIDO, *Colloids and Surf. A*. 218, 2003. Pág. 175.
68. B. BAYAT, *J Hazard Mater. B*. 95, 2002. Pág. 185.
69. C.H. GILES, D. SMITH, A. HUISTON. *J. Colloid Inter. Sci.* 47, 1974. Pág. 755.
70. AYARI F., SRASRA E., TRABELSI-AYADI M. *Desalination*. 185, 2005. Pág. 391-397.
71. SEGALEN P., *Le fer dans les sols*. ORSTOM. Paris. 1964. Pág 55.
72. D. C. MONTGOMERY, G. C. RUNGER. *Probabilidad y estadística*. Primera edición. McGraw Hill. 2006.
73. M. V. BIBER Y W. STUMM. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1997. Pág 1151-1156.
74. D. PEAK, R. G. FORD, D. L. SPARKS. *J. Colloid Interface Sci.* 218, 1999 Pág. 289.
75. B. YU, Y. ZHANG, A. SHUKLA, S.S. SHUKLA, K.L. DORRIS, *J. Hazard. Mater. B* 80, 2000 Pág.33.
76. A.S. DADHICH, S.K. BEEBI, G.V. KAVITA, *J. Environ. Sci. Eng.* 46, 2004. Pág. 179.

77. B. BENGUELLA, H. BENAÏSSA, *Water Res.* 36, 2002. Pág. 2463.
78. M.R. OTHMAN, A.M. AMIN, *Biochem. Eng. J.* 16, 2003. Pág. 361.
79. S. S. GUPTA, K G. BHATTACHARYYA. *J. Colloid and Inter. Sci.* 245, 2005. Pág. 21.
80. N. DALI-YOUCHEF, B. OUDDANE, Z. DERRICHE, *J. Hazard. Mater A.* 137, 2006. Pág. 1263
81. S. S. GUPTA, K G. BHATTACHARYYA. *J Hazard Mater B.* 128, 2005. Pág. 297.
82. K. KADIRAVELU, C. NAMASIVAYAM, *Adv. Environ. Res.* 7, 2003. Pág. 471.
83. A.K. BHATTACHARYA, S.N. MANDAL, S.K. DAS, *Chem. Engineering J.* 123, 2006. Pág. 43.
84. C. H. WENG, C. Z. TSAI, S. H. CHU, Y. C. SHARMA. *Separation and Purification technology. ARTICLE IN PRESS.* (2006). Doi: 10.1016/j.seppur.2006.09.009.
85. K. O. ADEBOWALE, I. E. UNUABONAH, B. I. OLU-OWOLABI. *J Hazard Mater. B* 134, 2006. Pág. 130.
86. S. PARIYA, K. C. KHILAR. *Adv. in Colloid and Inter. Sci.* 110, 2004. Pág. 75.
87. L. BENYAHYA, J. M. GARNIER. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1999. Pág. 1398.
88. P. MALAKUL, K. R. SRINIVASAN, H. Y. WANG. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 1998. Pág. 4296.
89. M. NACHTEGAAL, D. L. SPARKS. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2003. Pág. 529.
90. M. E. ARGUN, S. DURSUN, C. OZDEMIR, M. KARATAS. *J. Hazard. Mater, ARTICLE IN PRESS,* (2006). doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.095.
91. SEKI Y., YURDAKOÇ K. *Journal of Colloid and Interface Science.* 287, 2005. Pág. 1–5.

92. M.F. SAWALHA, J.R. PERALTA, J. ROMERO, M. DUARTE, J.L. GARDEA. *J. Chem Thermodynamics*, *ARTICLE IN PRESS* (2006). doi:10.1016/j.jct.2006.07.020.
93. X. S. WANG, Y QIN. *J. of Hazard. Mater. B.* 138, 2006. Pág. 582–588.
94. G. MORALES. MEMORIAS CURSO: “Introducción al modelamiento molecular en ingeniería química”. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga 2005.
95. L. PAUSE, M. ROBERT, J. HEINICKE, O. KÜHL. *J. of the Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* DOI: 10.1039/b101228m. 2001.
96. <http://strix.ciens.ucv.ve/~ccpetpeq/index.html>.
97. SLAVEK, J.; PICKERING, W. F. *Can. J. Chem.* 1987, 65, 984-989.
98. HELIOS E., RIBICKA. 1983. *Environmental Technology*, vol. 4, 12.
99. BARNES L., DORAIRAJA M., ZELA M. 1990. *Wastewater* vol. 35.
100. Y. H. HUANG, C. L. HSUEH, H. CHENG, L. C. SU, C. Y. CHEN. *Journal of Hazardous Materials*. *ARTICLE IN PRESS*. 2006. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.10.061.
101. R. RAKHSHAEI, M. KHOSRAVI, M. T. GANJI. *Journal of Hazardous Materials*. B134. 2006. Pág 120–129.
102. D. TUNEGA, L. BENCO, G. HABERHAUER, M. H. GERZABEK, H. LISCHKA. *J. Phys. Chem. B.* 2002, 106. Pág. 11515-11525.
103. A. PELMENSCHIKOV, J. LESZCZYNSKI. *J. Phys. Chem. B.* 1999, 103. Pág. 6886-6890.
104. E. S. BOEK, M. SPRIZ. *J. PHYS. CHEM. B.* 2003, 107. Pág. 3251-3256.
105. S. S. GUPTA, K G. BHATTACHARYYA. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 277. 2006. Pág 191–200.

106. O. ALTIN, H. O. OZBELGE, T. DOGU. *Journal of Colloid and Interface Science*. 198. 1998. Pág 130–140.
107. G. LIMOUSIN, J. P. GAUDET, L. CHARLET, S. SZENKNECT, V. BARTHES, M. KRIMISSA. *Applied Geochemistry*. *ARTICLE IN PRESS* .2006. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.
108. SARKAR D., ESSINTON M.E., MISRA K.C. *Soil Sci. Soc. Am. J.* vol. 64, 2000. Pág-1968.
109. LAGADIC I., MITCHELL M., PAYNE B. *Environ. Sci. Technol.*2001, 35. Pág 984-990.
110. INFORME PROYECTO COLCIENCIAS: “Mejoramiento de la calidad de los caolines de oiba (Santander), para la fabricación de cemento blando, cerámicos y papel.
111. CUI Y., CHANG X., ZHU X., JIANG N., HU Z., LIAN N. *Microchemical Journal* (2006), doi:10.1016/j.microc.2006.09.002.
112. QUITIAN N., BALLESTEROS E. Modificación de arcillas tipo ball clay, empleando soluciones de electrolitos para mejorar la captación de zinc en solución acuosa. Trabajo de Grado. Ingeniería Química. UIS. 2005.
113. SALEEMI A., SIDDIQUIA M., AHMEDA Z. *Applied Clay Science*, 29 (2005). Pág 55– 72.
114. SMITH J. M. *Ingeniería de la Cinética Química*. 1ra Edición. Mc Graw Hill. 1991. Pág 383.
115. QTAITAT M., AL-TRAWNEH I. *Spectrochimica Acta Part A*. 61. 2005. Pág 1519-1523.