

# MODIFICACION DE ARCILLA CAOLINITICA DE LA REGION DE OIBA (SANTANDER) CON BASES Y SALES PARA AUMENTAR LA CAPACIDAD DE ADSORCION DE COBRE Y ZINC DE EFLUENTES INDUSTRIALES

H. ESCALANTE\*, G. NEIRA\*\*, M. ESPINOSA\*\*\*, S.M. PICO\*\*\*.

Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander  
\*Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente  
\*Profesor Titular, Escuela de Ingeniería Química  
\*\*Profesor, Escuela de Ingeniería Metalúrgica  
\*\*\*Ingeniera Química UIS, Estudiante de Maestría  
E-mail: \*escala@uis.edu.co, biohidro@uis.edu.co

Fecha Recepción: 22 de Agosto de 2006  
Fecha Aceptación: 4 de Octubre de 2006

## RESUMEN

Se modificó una arcilla caolinítica con sales y bases, para aumentar su capacidad de adsorción de Cu y Zn presente en disolución acuosa a concentración de 100 ppm. El estudio constó de dos etapas: la modificación de la arcilla y la posterior adsorción de los metales. Modificando la arcilla a una relación de 40g de arcilla natural/l de disolución de NaOH ó de KOH, durante un tiempo de 1 h, 25°C y pH de 4,5-5, se obtuvo una adsorción de 97% para el Cu y 94% para el Zn.

**Palabras claves:** Adsorción, Arcilla, Cobre, Bases, Modificación, Sales

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la preocupación por el cuidado del medio ambiente ha llevado a generar investigaciones para remover los contaminantes metálicos (cobre, cromo, níquel, oro, zinc, etc.)<sup>[2]</sup> de los efluentes líquidos provenientes de las industrias de electrorrecubrimientos. Los metales presentes pueden en primer término reducirse mediante un proceso de precipitación; y posteriormente minimizar su contenido utilizando una tecnología de intercambio iónico. El uso de arcillas naturales como intercambiadores ha sido ampliamente explorado en el pasado y los esfuerzos modernos se basan en el desarrollo de materiales de este tipo modificados mediante diferentes tratamientos, lo que permite aumentar su capacidad de adsorción y selectividad como lo demuestra el estudio realizado por Suraj G. quien incrementó la adsorción de cadmio y cobre en caolinitas modificadas<sup>[6]</sup>. Komarov<sup>[6]</sup> (1970) describió que la adsorción a pH ácido con una arcilla caolinítica no presenta resultados destacables contrario a lo que sucede con las montmorillonitas.

Así mismo, T Vengris estudió la modificación de arcillas mediante un tratamiento con ácido clorhídrico y subsecuentemente la neutralización de la solución resultante con NaOH para la remoción de níquel, cobre y zinc<sup>[10]</sup>. Una de las mayores ventajas que presentan las arcillas al ser usadas como

adsorbentes es su relativamente bajo costo, lo que permite que las aplicaciones a nivel industrial sean factibles.

El objetivo de este estudio es la modificación de la arcilla caolinítica de la vereda Barro Blanco del municipio de Oiba (Santander), para aumentar la capacidad de adsorción de cobre y zinc. Esta arcilla tiene una gran cantidad de caolinita e illita. La modificación de la caolinita se puede lograr mediante tratamiento con sales y bases a pH alcalinos, elevando su capacidad de remoción del metal en el efluente.

## MATERIALES Y METODOLOGÍA

La arcilla caolinítica proveniente de la región de Oiba (Santander) utilizada en el desarrollo experimental fue previamente beneficiada y caracterizada con el fin de incrementar la concentración de Illita y Caolinita, de igual manera disminuir agentes cementantes como carbonatos de calcio, materia orgánica, óxidos e hidróxidos de hierro. La composición química y mineralógica de la arcilla se presenta en la Tabla 1. La arcilla se sometió a molienda en molino de bolas durante 90 minutos y se tamizó en malla Tyler 270, para obtener tamaños de partícula inferiores a 53 µm con el fin de aumentar su área de contacto.

**Tabla 1.** Composición mineralógica de la arcilla de Oiba <sup>[2]</sup>.

	%Humedad	%SiO <sub>2</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%K <sub>2</sub> O	%CaO	%MgO	%TiO <sub>2</sub>
Antes del Beneficio	50	61,93	0,61	27,6	4,79	0,22	0,55	1,40
Después del Beneficio	5	51,3	0,77	39,58	5,51	0,11	0,62	1,00

El tratamiento con arcilla se hace útil cuando el efluente ha sido previamente tratado con otros métodos, como la precipitación que reduce la carga contaminante inicial hasta valores cercanos a 100 ppm, por tal razón se escogió esta concentración para preparar las soluciones de Cu y Zn en forma de cloruros CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O y ZnCl<sub>2</sub>. Todos los químicos utilizados fueron de grado analítico Merck.

**Influencia del pH en el Proceso de Adsorción de Cu y Zn**

La precipitación es un fenómeno dependiente del pH y que ocurre cuando la especie metálica a estudiar no se encuentra en solución sino acomplexado o formando otro tipo de compuesto; con el diagrama de Pourbaix se observó que el Cu<sup>2+</sup> se transforma en CuOH<sub>2</sub>, CuO y Cu<sub>2</sub>O a un pH superior a 4, concentración de 1 molar y 25°C. Así mismo a partir del diagrama de solubilidad que representa la concentración de las soluciones en función del pH se determinó que a pH entre 5 y 8 la solubilidad de cobre disminuye de 100 a 0,05 ppm y para el Zn se presentó el mismo efecto en valores de pH entre 7 y 10; por ello se concluyó que el pH adecuado de trabajo para la adsorción y que evita la precipitación está entre 4 y 5 para cobre y entre 5 y 7 para zinc a concentraciones de 100 ppm.

**Isotermas de Adsorción con Arcilla Natural**

Con el objetivo de evaluar la influencia del pH en la adsorción se elaboraron isotermas de adsorción de cobre y zinc con arcilla natural. Se prepararon disoluciones sintéticas de Cu y Zn a concentraciones de: 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100 y 50 ppm, con una relación de adsorción R2 de 40 g/l de solución de metal, a pH 3, 4, 4,5 y 5 y temperatura de 25°C; el pH se midió con el pH-metter METEROHM 632. La mezcla se sometió a agitación durante 24 horas (agitador GFL Gesellschasc Für Laborcechrik MBH B3006 BURCWEDEL), se filtró con papel filtro franja azul (Schleicher & Schuell φ125mm) y al filtrado se le determinó la concentración de iones cobre remanentes por espectrofotometría de absorción atómica (PERKIN ELMER modelo 3110).

**Proceso de Modificación de la Arcilla y Adsorción de Metal**

El proceso de adsorción con arcilla modificada se desarrolló en batch y constó de dos etapas una de modificación de la arcilla natural y otra de adsorción de metal. En la primera etapa se puso en contacto la arcilla natural con solución de agente modificante a un tiempo y temperatura determinados, y agitación constante. El proceso de modificación de una arcilla requiere intercambiar cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar por otros cationes presentes en una disolución. Por consiguiente la relación de la masa de arcilla a cationes en disolución se definió como:

$$R1 = \frac{g \text{ arcilla}}{L \text{ Solución de Modificante e de Concentrac ión Conocida}}$$

La separación de la arcilla modificada de la solución modificante se llevó a cabo con una centrifuga LABOFUGE15000, se lavó con agua destilada tres veces y se secó durante 12 horas a 80°C. El proceso de intercambio iónico se presentó al colocar en contacto la arcilla modificada con la disolución problema (saturada de iones metálicos) a temperatura ambiente, agitación constante y pH determinado. Por lo anterior en este trabajo de investigación fue necesario definir para el proceso de adsorción de los metales una relación denominada R2.

$$R2 = \frac{g \text{ arcilla mod ificada}}{L \text{ de Solución de Metal}}$$

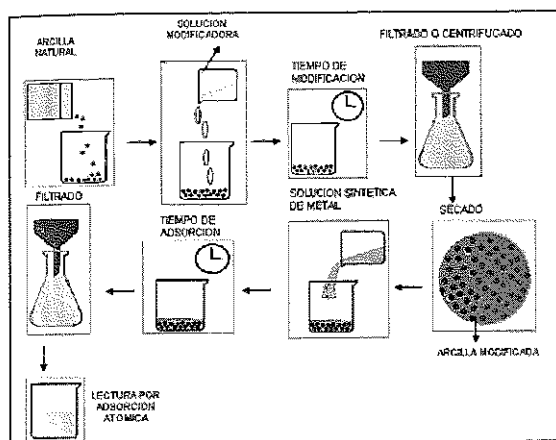
Como variable de respuesta del proceso se seleccionó el porcentaje de metal adsorbido que se calculó con la ecuación 1.

$$\% \text{ Metal Adsorbido} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Ci= Concentración inicial de iones de metal en la disolución.

Cf= Concentración de iones de metal remanentes en el filtrado.

Figura 1. Proceso de modificación de la arcilla y adsorción del metal.



Se evaluaron como agentes modificantes NaOH, KOH, NaCl y KCl, debido a que los cationes interlaminares más frecuentes son los alcalinos como el sodio y el potasio, y en el momento de la modificación se presenta mayor afinidad por ellos; además E. Ballesteros y N. Quiñan encontraron que al modificar arcilla caolínica de la región de Oiba (Santander) con sales y bases era posible aumentar la capacidad de adsorción de zinc.

## RESULTADOS

### Isotermas de Adsorción con Arcilla Natural

Figura 2. La isoterma de adsorción de Cu con arcilla natural y el ajuste al modelo de Langmuir.

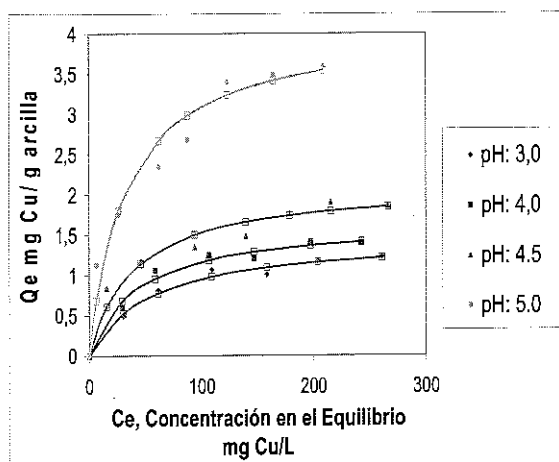
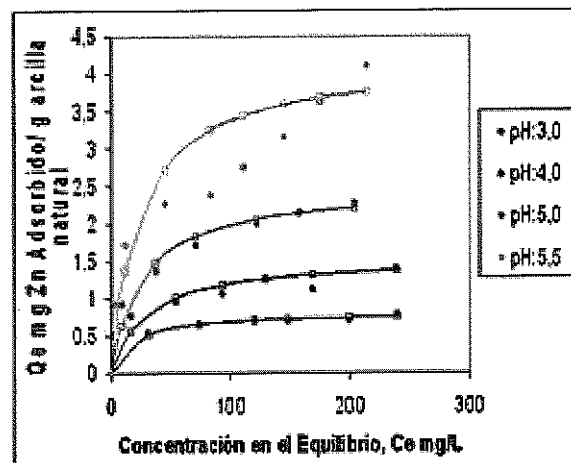


Figura 3. Isoterma de adsorción de Zn con arcilla natural y el ajuste de Langmuir.



Cada isoterma representa la variación de la cantidad de metal adsorbido por la arcilla natural, expresado en mg de metal/g de arcilla natural, en contra de la concentración de equilibrio de las soluciones de cobre expresado en mg/l. De acuerdo con la clasificación de Giles<sup>[3]</sup>, las isotermas de adsorción a pH 3, 4 y 4,5 son del tipo L-2, caracterizado por una pendiente inicial empinada a medida que aumenta la concentración de equilibrio y seguida por una sección lineal de pendiente positiva. La isoterma de adsorción a pH 5 fue del tipo H-1 que muestra una abrupta parte inicial en la cual todo el cobre añadido inicialmente fue retenido, este tipo de isotermas es asociado con la formación de hidróxidos de metal sobre la arcilla<sup>[6,9]</sup>. Estas isotermas reflejan una alta afinidad del adsorbente por el adsorbato; es decir, de la arcilla por el cobre y el zinc.

### Modificación de Arcilla Natural y Adsorción de Cu

De la Figura 4 realizada bajo las condiciones de operación de la Tabla 2, se observa que el porcentaje de cobre adsorbido aumentó cuando la arcilla se modificó con NaOH a temperatura ambiente, mientras que una modificación con sales no dio resultados altamente significativos respecto a la arcilla natural. Al modificar la arcilla caolínica con NaOH y KOH 0,02N, 25°C y pH de adsorción 4,5 se consiguió adsorber un 97 y 78% de cobre presente en una disolución de 100 ppm. Por tal motivo es recomendable modificar arcillas caolínicas con bases y a temperatura ambiente para la adsorción de cobre.

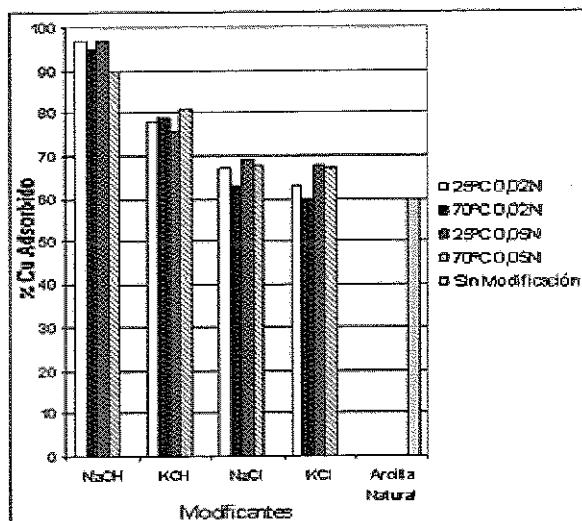
**Tabla 2.** Condiciones de operación para la modificación de la arcilla y la adsorción de cobre.

Modificantes	NaOH	KOH	NaCl	KCl
Concentración de solución de Modificante N	0,02		0.05	
T modificación °C	25		70	
Tiempo modificación (h)	1			
R1	40			
T adsorción °C	25			
pH adsorción	4.5			
R2	40			
Tiempo adsorción (h)	1			

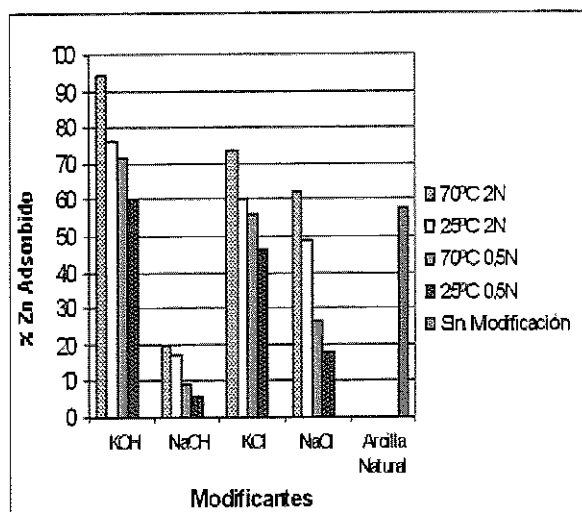
**Tabla 3.** Condiciones de operación para la modificación de la arcilla y la adsorción de Zn.

Modificantes	NaOH	KOH	NaCl	KCl
Concentración de solución de Modificante N	0,5		2	
T modificación °C	25		70	
pH modificación	2		10	
Tiempo modificación (h)	1			
R1	40			
T adsorción °C	25			
pH adsorción	5.0			
R2	40			
Tiempo adsorción (h)	1			

**Figura 4.** Evaluación de los modificantes para la adsorción de Cu.



**Figura 5.** Evaluación de los modificantes para la adsorción de Zn.



### Modificación de Arcilla Natural y Adsorción de Zn

La Figura 5 muestra los resultados para la modificación tanto con sales y bases, el % de adsorción de zinc se incrementó cuando el proceso de modificación de la arcilla se llevó a cabo a condiciones de pH, temperatura y concentración de modificador elevados.

Cuando la arcilla se sometió a modificación con sales, fue el NaCl el que reportó los mejores porcentajes de adsorción del metal. Realizando el proceso de modificación a pH de 10, temperatura de 70°C y concentración de NaCl de 2 N, se obtuvo un 75% de adsorción de Zn. De la figura 5 se concluyó, que al modificar la arcilla con KOH 2N, a pH 14 y temperatura 70°C se consiguió adsorber 94% del zinc presente en una disolución acuosa de 100 ppm de Zn.

## CONCLUSIONES

Es posible modificar una arcilla caolinítica de la región de Oiba (Santander) con bases para aumentar la capacidad de adsorción de Cu y de Zn. Los resultados son diferentes dependiendo del catión empleado, se observó que con la modificación de la arcilla para la adsorción de Cu empleando NaOH y KOH 0,02N a pH de 4,5 y 25°C se obtiene un 97 y 78% respectivamente, mientras que con el Zn la modificación tiene éxito para el KOH 2N y 70°C a pH 5 obteniendo un 94%.

## ABSTRACT

A kaolinitic clay was modified with salts and bases, to increase their capacity of adsorption of Cu and Zn presents in watery solution to concentration of 100 ppm. The study consisted of two stages: the modification of the clay and later adsorption of the metals. Modifying the clay to a relationship of 40g of clay natural/L of solution of NaOH or of KOH, during a time of 1 h, 25°C and pH of 4,5-5, was obtained an adsorption of 97% for the Cu and 94% for the Zn.

**Keywords:** Adsorption, Clay, Copper, Modification, Salts

## BIBLIOGRAFÍA

1. BRÜMMER, G., TILLER, K. G. y GERTH, J. (1984). *Geoderma*, 34(1).
2. DELGADO, E. y QUITIAN, N. (2005). *Modificación de arcillas Ball Clay, empleando soluciones de electrolitos para mejorar la captación de zinc en solución acuosa*. Tesis de Grado para optar el Título de Ingeniero Químico, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Santander.
3. GILES, C.H., McEWAN, T.H., NAKHAWA, S.N., SMITH, D., J. (1960). *Chem. Soc*, 3973.
4. GUERRERO, A. y ROMERO, L.M. (2006). *Evaluación de la carga contaminante de los vertimientos líquidos de la empresa de herrajes Fantaxias S.A.* Tesis de Grado para optar el Título de Ingeniero Químico, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Santander.
5. KOMAROV, V.S. (1970). *Adsorbcionno-Struktumije Svojtva Glin Zn*. Belorusii Nauka iTechruka, Minsk Rus
6. NAIDU, R., BOLAN, N.S. y KOOKANA, R.S. (1994). *Eur. J. Soil Sci.*, 45, 419.
7. OMS ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. (1995). *Guías para la calidad del agua potable* (2ª ed., Vol. 1).
8. SURAJ, G., IYER, C.S.P. y LALITHAMBIKA, M. (1998). Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites. *Applied Clay Science*, 13, 293-306.
9. TILLER, K.G., NAYYAR, V.K., CLAYTON, P.M. y AUST, J. (1979). *Soil Res.*, 17, 17.
10. VENGRIS, R., BINKIENE, A. y SVEIKAUSKAITE, A. (2001). Copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science* 18, 183-190.