

**CARACTERIZACIÓN Y ACTIVACIÓN QUÍMICA DE ARCILLA TIPO
BENTONITA PARA SU EVALUACIÓN EN LA EFECTIVIDAD DE REMOCIÓN
DE FENOLES PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES**

**DIANA PAOLA LARGO CASTRO
KATHERINE MARCELA VILLAMARIN CORAL**

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍAS
ESCUELA DE QUÍMICA
QUÍMICA INDUSTRIAL
PEREIRA, RISARALDA
2013**

**CARACTERIZACIÓN Y ACTIVACIÓN QUÍMICA DE ARCILLA TIPO
BENTONITA PARA SU EVALUACIÓN EN LA EFECTIVIDAD DE REMOCIÓN
DE FENOLES PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES**

**DIANA PAOLA LARGO CASTRO
KATHERINE MARCELA VILLAMARIN CORAL**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el título de
Química Industrial**

**Director
Ariel Felipe Arcila Zambrano
Químico Industrial**

**Asesor
Hoover Albeiro Valencia Sánchez
Candidato a Ph.D., M.Sc., Químico**

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍAS
ESCUELA DE QUÍMICA
QUÍMICA INDUSTRIAL
PEREIRA, RISARALDA
2013**

Nota de aceptación:

Firma del Presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Pereira, 19 de Noviembre de 2013

DEDICATORIA

Porque en esta vida, lo que conseguimos con esfuerzo y sacrificio genera la mejor satisfacción del mundo. Dedicada a aquellos grandes seres que con todo el amor, cariño y comprensión han hecho de mí lo que soy. Los amo

Paola

Porque en la vida los logros alcanzados son compartidos. Es con el amor, el apoyo, el sacrificio y la dedicación de aquellos que creen firmemente en nosotros que las experiencias son absolutamente gratas y satisfactorias. Para aquellos que tanto amo y me formaron para ser quien soy.

Katherine.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Rodrigo Largo y Laura Victoria Castro y a mi hermana Paula Andrea Largo, por su apoyo incondicional a lo largo de mi carrera, por permitirme cumplir este sueño y por estar siempre en los momentos más importantes de mi vida.

A mi madre Alexandra Coral Silva y a mi abuela Consuelo Silva por su acompañamiento constante a lo largo de mi vida por ser incondicionales y ser mi apoyo durante toda mi carrera.

A nuestro director Felipe Arcila Zambrano por permitirnos expandir nuestros conocimientos a través de este trabajo de investigación.

A nuestro asesor Hoover Albeiro Valencia por su acompañamiento durante la realización de este trabajo, ya que su colaboración oportuna fue indispensable para el desarrollo del mismo.

A Nayda Patricia Arias encargada del laboratorio de materiales nanoestructurados y funcionales de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales por la atención prestada en la realización de los análisis de difracción de rayos x.

A Gustavo Adolfo Bolaños encargado del Instituto de Investigación en Estratigrafía de la Universidad de Caldas por su amable colaboración con los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM y EDS).

A Norma Patricia Duran por su atenta asesoría en la realización de la estadística pertinente.

A Carlos Humberto Montoya, German Pérez, Javier Octavio Cardona y Andrés Montoya por permitirnos hacer uso de las instalaciones y recursos de la escuela de química de la Universidad Tecnológica de Pereira.

A nuestros compañeros que de alguna manera nos acompañaron a lo largo de este proceso educativo haciendo de éste una etapa grata e inolvidable en nuestras vidas.

CONTENIDO

	Pág.
Introducción.	18
1. Justificación.	20
2. Objetivos	21
2.1. Objetivo general.	
2.2. Objetivos específicos.	
3. Marco de referencia.	22
3.1. Antecedentes.	22
3.2. Fenol.	22
3.2.1. Obtención.	24
3.2.2. Aplicaciones industriales.	24
3.2.3. Determinación analítica.	25
3.2.4. Impacto ambiental.	25
3.2.5. Métodos de eliminación actual.	27
3.3. Arcillas.	27
3.3.1. Clasificación.	28
3.3.1.1. Caolines.	30
3.3.1.2. Esmectitas.	30
3.3.1.2.1. Montmorillonita.	31
3.3.1.2.1.1. Bentonita.	32
3.3.1.2.1.1.1. Origen y obtención.	33
3.3.1.2.1.1.2. Aplicaciones industriales.	33
3.3.1.2.1.1.3. Composición química.	34
3.3.1.2.1.1.4. Propiedades fisicoquímicas	34
3.3.1.2.1.1.4.1. Área superficial.	34
3.3.1.2.1.1.4.2. Capacidad de hinchamiento.	35
3.3.1.2.1.1.4.3. Capacidad de intercambio catiónico (CIC).	36
3.3.1.2.1.1.4.4. Capacidad de adsorción.	37
3.3.1.2.1.1.4.5. Plasticidad.	37
3.3.2. Activación de arcillas.	38
3.3.2.1. Activación térmica.	38
3.3.2.2. Activación química.	38
3.3.2.3. Activación mecánica.	38
3.3.3. Caracterización por técnicas instrumentales.	39

3.3.3.1. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.	39
3.3.3.2. Difracción de rayos x.	39
3.3.3.3. Microscopía electrónica de barrido.	40
3.3.3.3.1. Aplicaciones.	41
4. Metodología.	42
4.1. Fenoles.	42
4.1.1. Curva de calibración de fenoles.	42
4.1.1.1. Estandarización de la solución madre.	43
4.1.1.2. Cuantificación.	43
4.2. Obtención de la bentonita.	44
4.3. Caracterización general de la bentonita natural.	44
4.3.1. Determinación del potencial de hidrógeno (pH).	44
4.3.2. Humedad.	44
4.3.3. Poder de hinchamiento.	44
4.3.4. Granulometría en seco.	45
4.3.5. Análisis por espectroscopía de absorción atómica.	45
4.3.5.1. Digestión ácida.	45
4.3.5.2. Determinación de metales.	45
4.3.6. Determinación de SiO ₂ .	45
4.3.7. Determinación de Al ₂ O ₃ .	46
4.3.8. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC).	46
4.3.9. Activación de la bentonita.	47
4.3.9.1. Activación con ácido.	47
4.3.9.2. Activación con Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA).	47
4.3.9.3. Activación ácida con anclaje salino.	47
4.4. Análisis de remoción.	48
4.4.1. Preparación del agua residual sintética.	48
4.4.2. Prueba de jarras.	48
4.4.3. Cuantificación.	48
4.5. Caracterización específica mediante técnicas instrumentales.	49
4.5.1. Espectroscopía infrarroja.	49
4.5.2. Difracción de rayos x.	49
4.5.3. Microscopía electrónica de barrido.	49
5. Resultados y discusión.	50
5.1. Determinación del máximo de absorción del fenol.	50
5.2. Estandarización de la solución madre de fenol (1000 ppm).	50
5.3. Curva de calibración de fenoles.	51
5.4. Caracterización de la bentonita.	53
5.4.1. Potencial de hidrógeno (pH).	53
5.4.2. Humedad.	54
5.4.3. Granulometría en seco.	54

5.4.4. Poder de hinchamiento.	55
5.5. Caracterización química de la bentonita natural.	56
5.5.1. Análisis de metales solubles mediante absorción atómica.	57
5.5.1.1. Determinación de calcio.	58
5.5.1.2. Determinación de potasio.	59
5.5.1.3. Determinación de sodio.	60
5.5.1.4. Determinación de hierro.	61
5.5.1.5. Determinación de magnesio.	62
5.5.2. Análisis gravimétrico del aluminosilicato.	63
5.5.2.1. Determinación de SiO ₂ .	63
5.5.2.2. Determinación de Al ₂ O ₃ .	64
5.6. Capacidad de intercambio catiónico (CIC).	65
5.7. Activación química de la bentonita natural.	67
5.7.1. Activación ácida.	67
5.7.2. Activación salina (HDTMA).	68
5.7.3. Activación ácida con anclaje salino.	68
5.8. Espectroscopía infrarroja.	69
5.9. Difracción de rayos x.	73
5.10. Microscopía electrónica de barrido.	83
5.10.1. Análisis EDS.	92
5.11. Análisis de remoción.	95
5.12. Análisis estadístico.	98
6. Conclusiones.	105
7. Recomendaciones.	107
Bibliografía.	108

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de fenol.	23
Tabla 2. Clasificación general de arcillas.	29
Tabla 3. Constituyentes de la bentonita.	34
Tabla 4. Volumen necesario para la preparación de patrones.	42
Tabla 5. Componentes y su concentración para la preparación del agua residual sintética.	48
Tabla 6. Resultados experimentales para la determinación de la concentración real de la solución madre.	51
Tabla 7. Datos curva de calibración de fenoles totales expresada en ppm y absorbancia; a).Curva de 0,1 a 1 ppm. b). Curva de 1 a 20 ppm.	51
Tabla 8. Resultados experimentales para la determinación del pH de la muestra de bentonita.	53
Tabla 9. Resultados experimentales para la obtención del porcentaje de humedad.	54
Tabla 10. Resultados experimentales para la obtención de la granulometría de la muestra.	55
Tabla 11. Resultados experimentales del hinchamiento de la muestra de bentonita.	55
Tabla 12. Datos curva de calibración de Calcio y de análisis de muestra expresados en ppm y absorbancia.	58
Tabla 13. Datos curva de calibración de Potasio y de análisis de muestra expresados en ppm y absorbancia.	59
Tabla 14. Datos curva de calibración de Potasio y de análisis de muestra expresados en ppm y absorbancia.	60
Tabla 15. Datos curva de calibración de Hierro y de análisis de muestra expresados en ppm y absorbancia.	61

Tabla 16. Datos curva de calibración de Magnesio y de análisis de muestra expresados en ppm y absorbancia.	62
Tabla 17. Datos experimentales para la determinación del contenido de SiO ₂ .	63
Tabla 18. Resultados experimentales para la determinación de Al ₂ O ₃ .	64
Tabla 19. Datos curva de calibración de Calcio y de análisis de muestra para CIC, expresados en ppm y absorbancia.	65
Tabla 20. Resumen de la caracterización realizada a la muestra de bentonita natural en base seca.	66
Tabla 21. Lista de fases coincidentes en la muestra de bentonita natural.	75
Tabla 22. Lista de fases coincidentes en la muestra de bentonita activada con ácido.	77
Tabla 23. Lista de fases coincidentes para la muestra de bentonita con anclaje salino.	78
Tabla 24. Lista de fases coincidentes para la muestra de bentonita ácida más anclaje salino.	80
Tabla 25. Tamaño de partícula para los diferentes tipos de bentonita.	91
Tabla 26. Análisis elemental por EDS para las muestras empleadas.	94
Tabla 27. Datos recopilados en el análisis de remoción. (BN: bentonita natural. BA: bentonita con activación ácida. BS: bentonita con anclaje salino. BAS: bentónica ácida más anclaje salino).	97
Tabla 28. Pruebas de normalidad.	98
Tabla 29. Contraste de Levene sobre la igualdad de las varianzas.	99
Tabla 30. Análisis ANOVA. Pruebo de efectos inter-sujetos.	99
Tabla 31. Componentes múltiples para cada uno de los tratamientos con bentonita.	100
Tabla 32. Valores medios del porcentaje de remoción para cada uno de los tratamientos con bentonita.	100

Tabla 33. Componentes múltiples para las diferentes concentraciones de los tratamientos con bentonita. 101

Tabla 34. Valores medios del porcentaje de remoción para cada concentración de los tratamientos con bentonita. 102

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura química del fenol.	22
Figura 2. Resonancia del fenol.	23
Figura 3. Reacción del fenol por el método de 4-aminoantipirina.	25
Figura 4. Representación esquemática de la capa tetraédrica y octaédrica.	29
Figura 5. Clasificación de arcillas tipo caolines.	30
Figura 6. Clasificación de arcillas tipo esmectita.	31
Figura 7. Estructura idealizada de una Montmorillonita.	32
Figura 8. Forma natural de la bentonita sin procesar.	33
Figura 9. Representación de la diferencia del hinchamiento entre bentonita sódica y bentónica cálcica.	36
Figura 10. Diagrama de la capacidad de intercambio catiónico.	37
Figura 11. Patrón de difracción de rayos x de una bentonita natural.	39
Figura 12. Patrón de micrografías para a) Arcilla natural – b) Arcilla activada.	40
Figura 13. Espectro Infrarrojo para una arcilla natural.	41
Figura 14. a). espectro de absorción. b). Longitud máxima de absorción.	50
Figura 15. Curva de calibración de 0,1 a 1 ppm expresada en absorbancia Vs concentración en ppm.	52
Figura 16. Curva de calibración 1 a 20 ppm expresada en absorbancia Vs concentración en ppm.	52
Figura 17. Reacción de la 4-aminoantipirina a diferentes concentraciones de fenol.	53

Figura 18. Resultados del análisis del poder de hinchamiento en a) Agua destilada; b y c) Laurilsulfato de sodio.	56
Figura 19. Montaje empleado en la digestión acida de la muestra de bentonita.	57
Figura 20. Curva de calibración de Calcio expresada en absorbancia Vs concentración.	58
Figura 21. Curva de calibración de Potasio expresada en absorbancia Vs concentración.	59
Figura 22. Curva de calibración de Sodio expresada en absorbancia Vs concentración.	60
Figura 23. Curva de calibración de Hierro expresada en absorbancia Vs concentración.	61
Figura 24. Curva de calibración de Magnesio expresada en absorbancia Vs concentración.	62
Figura 25. Tratamiento experimental de la muestra para la obtención del contenido de SiO ₂ . a). Disolución de la muestra. b).Residuo obtenido. c). Mufla para calcinar.	63
Figura 26. Comportamiento experimental de la precipitación del Al(OH) ₃ a pH neutro.	64
Figura 27. Análisis IR para del procedimiento de intercambio catiónico.	65
Figura 28. Proceso de activación química ácida mediante agitación magnética constante.	67
Figura 29. Proceso de activación salina mediante agitación magnética constante.	68
Figura 30. Diferencia de viscosidad final entre el proceso de activación salina y el de activación acida con anclaje.	69
Figura 31. Comparación final entre arcillas; a) Natural, b) Acida, c) Salina y d) Acida con anclaje salino	69
Figura 32. Análisis IR de la muestra de bentonita natural seca.	70
Figura 33. Análisis IR de la muestra de bentonita acida.	70

Figura 34. Análisis IR de la muestra de bentonita HDTMA.	71
Figura 35. Análisis IR de la muestra de Bentonita ácida con anclaje salino.	71
Figura 36. Análisis IR comparativo de las muestras de Bentonita empleadas.	72
Figura 37. a). Preparación de la muestra. b). Muestra dentro del equipo. c). Equipo empleado para el análisis.	74
Figura 38. Patrón de difracción de rayos X para la bentonita natural.	74
Figura 39. Patrón de difracción de rayos X de la arcilla natural (azul oscuro) con los respectivos DRX de los compuestos hallados: Anortita (rojo), Analcima (amarillo), Caolinita (gris), Clinocloro (azul claro), Montomorillonita (verde claro).	75
Figura 40. Patrón de difracción de rayos X para la bentonita activada con ácido.	76
Figura 41. Patrón de difracción de rayos X de la arcilla activada con ácido (azul oscuro) con los respectivos DRX de los compuestos hallados: Analcima (gris), Anortita (naranja), Mordenita (verde oscuro), Clinocloro (azul claro), Montomorillonita (verde claro), Vermiculita (rojo).	76
Figura 42. Patrón de difracción de rayos X para la bentonita con anclaje salino.	77
Figura 43. Patrón de difracción de rayos X de la arcilla activada con anclaje salino (azul oscuro) con los respectivos DRX de los compuestos hallados: Anortita (verde claro), Mordenita (rojo), Clinocloro (gris), Montomorillonita (azul claro), Vermiculita (naranja).	78
Figura 44. Patrón de difracción de rayos X para la bentonita activada con ácido más anclaje salino.	79
Figura 45. Patrón de difracción de rayos X de la arcilla activada con ácido más anclaje salino (azul oscuro) con los respectivos DRX de los compuestos hallados: Anortita (rojo), Mordenita (verde claro), Montomorillonita (azul claro), Vermiculita (naranja).	80
Figura 46. Difractograma comparativo para los cuatro tipos de bentonita.	81

Figura 47. a). Soportes para preparación de la muestra. b). Portamuestras. c). Equipo de vacío. d). Microscopia electrónico de barrido (parte superior). e). Microscopio electrónico de barrido (completo).	83
Figura 48. Micrografías bentonita natural. a) 200 μm . b) 50 μm . c) 40 μm . d) 20 μm .	84
Figura 49. a) Micrografía bentonita natural a 300 μm . b) Micrografía tamaño de partícula de la bentonita natural.	85
Figura 50. Micrografías bentonita activada con ácido. a) 200 μm . b) 50 μm . c) 40 μm (vista superficie lisa). d) 20 μm (vista superficie lisa). e) 40 μm (vista superficie rugosa). f) 20 μm (vista superficie rugosa).	85
Figura 51. a) Micrografía bentonita ácida a 300 μm . b) Micrografía tamaño de partícula de la bentonita ácida.	87
Figura 52. Micrografías bentonita activada con anclaje salino. a) 200 μm . b) 100 μm . c) 50 μm d) 20 μm . e) 50 μm (vista de otra partícula). f) 20 μm (vista de otra partícula).	87
Figura 53. a) Micrografía bentonita con anclaje salino a 300 μm . b) Micrografía tamaño de partícula de la bentonita con anclaje salino.	89
Figura 54. Micrografías bentonita activada con ácido más anclaje salino. a) 200 μm . b) 100 μm . c) 50 μm . d) 20 μm .	89
Figura 55. a. Micrografía bentonita ácida a 300 μm . b. Micrografía tamaño de partícula de la bentonita ácida más anclaje.	90
Figura 56. Espectro EDAX para la muestra de bentonita natural.	92
Figura 57. Espectro EDAX para la muestra de bentonita activada con ácido.	92
Figura 58. Espectro EDAX para la muestra de bentonita con anclaje salino.	93
Figura 59. Espectro EDAX para la muestra de bentonita ácida más anclaje.	93
Figura 60. Prueba de jarras.	95

Figura 61. Reacción de la 4-aminoantipirina para cada una de las muestras de la prueba de jarras. 96

Figura 62. Porcentaje de remoción para cada uno de los tratamientos con bentonita y la concentración de los mismos. 103

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental, constituye uno de los más grandes problemas de la sociedad actual y en particular la contaminación del agua se ha convertido en uno de los aspectos de mayor trascendencia por sus implicaciones directas sobre la vida del planeta. Una de las medidas fundamentales para prevenir la contaminación consiste en evitar el vertimiento de aguas residuales sin tratamiento a los cuerpos de agua que abastecen a las ciudades y a sus industrias, ya que la diversidad y la complejidad de los efluentes requieren de un proceso específico para cada caso.

Las aguas residuales industriales contienen muchos contaminantes orgánicos e inorgánicos, tales como compuestos fenólicos, metales pesados y colorantes. Los compuestos fenólicos son considerados fuente fundamental de contaminación ya que son perjudiciales para la salud humana. Su presencia incluso en concentraciones muy bajas, en efluentes industriales, supone graves peligros para el medio ambiente por el riesgo de su posible inclusión a los ciclos naturales; por tanto se hace necesaria su eliminación o reducción hasta concentraciones tolerables.

El fenol es un compuesto combustible que es muy soluble en agua, aceites, disulfuro de carbono y numerosos disolventes orgánicos. Se caracteriza por el típico olor picante dulce, medicinal, o parecido al alquitrán [1]. El fenol es un contaminante bastante tóxico el cual se produce por la producción de resina polimérica, industrias químicas, refinerías de petróleo y plantas de coquización, entre otras. Entre los problemas ambientales que ocasionan se encuentra que este compuesto es letal para los peces a bajas concentraciones (5-25 ppm) [2]. Además, la presencia de fenol en aguas naturales puede conducir a la formación de otros compuestos tóxicos sustituidos durante los procesos de desinfección y oxidación [1].

En la actualidad, algunas empresas Colombianas diseñan y construyen plantas de tratamiento con la capacidad de tratar toda clase de aguas residuales [3] y cuentan con tratamientos para la eliminación de contaminantes fenólicos, sin embargo debido a la alta concentración del fenol que se presenta al final del proceso de tratamiento de aguas residuales, como es el caso de la industria petrolera, disminuye considerablemente la eficacia de estos procesos causando una problemática ambiental considerable.

Por lo anterior, se hace necesario formular lo siguiente ¿Se podrá implementar una alternativa al final del proceso de tratamiento de aguas residuales, usando la arcilla bentonita como adsorbente de fenol, empleándola en su estado natural o realizando

activaciones de la misma para determinar si aumentará la capacidad de remoción de este contaminante con alto impacto ambiental?

Para dar respuesta a éste interrogante se desea realizar la caracterización del material arcilloso a emplear, la activación del mismo por dos métodos, con ácido y con sal de amonio cuaternaria y finalmente la adaptación de ambos para comparar su efectividad. Posteriormente se llevan a cabo pruebas de jarras con los diferentes tipos de bentonita variando su concentración en cada recipiente para evaluar la influencia de ésta en la remoción de fenol.

1. JUSTIFICACIÓN

Muchos de los contaminantes arrojados a las aguas de los ríos, arroyos, lagunas y mares, como los compuestos orgánicos volátiles (hidrocarburos clorados), compuestos orgánicos (aromáticos), los cuales son nocivos para las aguas, requieren para su eliminación un tratamiento terciario adicional a los ya establecidos en el tratamiento de aguas residuales para solucionar dicho problema [4].

La remoción de los fenoles presentes en aguas residuales industriales tiene gran importancia ambiental debido a su alto grado de toxicidad [5]. Las normativas exigidas por el ministerio de ambiente y desarrollo sostenible, son claras y exigen que la concentración máxima de fenol en los vertimientos líquidos, sea de 0,2 mg/L [6].

Actualmente, existen diversos métodos para la eliminación de este contaminante, tales como adsorción, precipitación química, intercambio iónico, membrana de procesos entre otras. La adsorción es el método que más se emplea en los tratamientos ya sea con carbón activado o con resinas con alta capacidad de intercambio iónico, sin embargo debido a su costo relativamente alto, se busca una alternativa mucho más favorable, de origen natural que pueda remover los contaminantes de las aguas residuales.

En los últimos años, ha aumentado el interés en la utilización de arcillas naturales como caolinita, saponita y montmorillonita para la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en soluciones acuosas [7]. La bentonita, es el nombre comercial de una arcilla perteneciente a la familia de las esmécticas con un alto contenido en montmorillonita y es utilizada principalmente en el blanqueamiento de aceites, pinturas y en algunos productos farmacéuticos.

La abundancia de la bentonita en muchas partes del mundo, su bajo costo y sus propiedades de hidratación e intercambio iónico la convierten en un fuerte candidato para ser empleada como adsorbente en la eliminación de contaminantes, sin embargo pocos estudios se han descrito en la literatura sobre el uso de bentonitas activadas para la eliminación de fenoles. Las bentonitas poseen una naturaleza hidrofílica, por lo que necesitan ser pre-tratadas para incrementar su afinidad por adsorbatos hidrofóbicos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la efectividad de remoción de fenoles en aguas residuales usando tres tipos de bentonita activada, empleando para tal fin, pruebas fisicoquímicas y métodos de análisis de caracterización del estado sólido.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar los parámetros de pH, humedad, poder de hinchamiento, capacidad de intercambio catiónico, granulometría y análisis de metales por absorción atómica empleando como referencia la **NTC 2271** y **NTC 2096** para la muestra de bentonita procedente del municipio de Bugalagrande.
- Realizar la difracción de rayos x a las muestras de bentonita activadas y a la bentonita natural para analizar el contenido de fases presentes en la estructura cristalina.
- Realizar la microscopia electrónica de barrido de las muestra de bentonita activada y a la bentonita natural con el fin de observar el estado final de la superficie y obtener un tamaño promedio de partícula.
- Preparar agua residual sintética a concentración conocida que posea propiedades similares a los efluentes provenientes de la industria (industria petrolera, entre otras) para realizar los análisis de remoción.
- Emplear pruebas de jarras para analizar la efectividad y capacidad máxima de remoción de fenoles con agua residual sintética de concentración conocida.
- Cuantificar el porcentaje de remoción de fenoles presentes en las aguas residuales de estudio, mediante el uso de bentonita activada por tres métodos diferentes; en medio ácido, por soporte salino y por activación ácida más anclaje.
- Realizar el tratamiento estadístico indicado (ANOVA de dos factores) para cuantificar el porcentaje de remoción de fenoles.

3. MARCO DE REFERENCIA

3.1. Antecedentes.

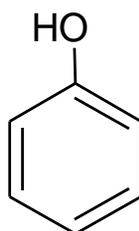
A lo largo de la historia, la calidad del agua ha sido un factor determinante del bienestar humano. Las enfermedades propagadas por agua contaminada con materia fecal diezmaron a la población de ciudades enteras. Incluso actualmente, el agua insalubre contaminada por fuentes naturales o humanas sigue causando grandes problemas a las personas que se ven obligadas a usarlas, tanto para beber como para la irrigación de hortalizas y otras plantas comestibles crudas [8].

Generalmente, la mayor preocupación sobre la seguridad del agua es ahora la presencia potencial de contaminantes químicos. Estos pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados, procedentes de fuentes industriales, agrícolas y de la escorrentía urbana [8].

3.2. Fenol

El fenol es un alcohol aromático cuya fórmula molecular es C_6H_5OH o C_6H_6O [9]. Siendo un hidrocarburo, el fenol se deriva de compuestos como el hidroperóxido de cumeno, ácido benzoico y clorobenceno.

Figura 1. Estructura química del fenol. ^[10]



Este compuesto visualmente tiene un aspecto cristalino, de color amarillo o ligeramente rosado, presenta un olor característico dulce y alquitranado. La reactividad química del fenol es atribuida a su grupo fenilo, que reacciona con bases y ligeramente con algunos ácidos. Con bases, el fenol forma sales como los fenolatos, es sensible a agentes oxidantes generando productos como la hidroquinona, además de sufrir reacciones de sustitución electrofílica como halogenación y sulfonación. Estas propiedades hacen que el fenol en el ambiente

reacción con otros compuestos y de esta manera su estructura sea fácilmente alterada, convirtiéndole en un compuesto sumamente complejo y de difícil degradación [11].

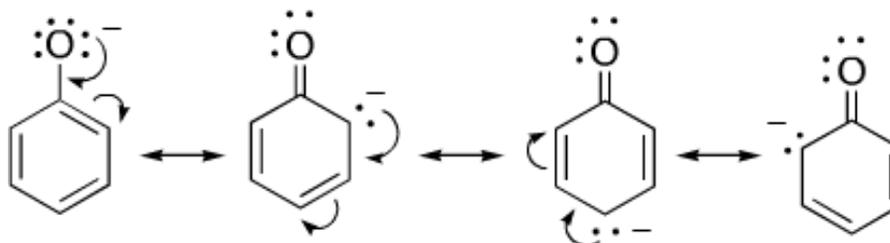
La capacidad para formar enlaces de hidrógeno fuertes con las moléculas de agua confieren a los fenoles una solubilidad moderada en agua [12]. En la siguiente tabla se resumen algunas características y propiedades físicas del fenol:

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de fenol. [10]

Propiedad	Valor
Masa molar	94,11 g/mol
Punto de Ebullición	181,1°C
Punto de fusión	40,8°C
Valor de pH	5 a 20°C
Densidad Relativa (agua = 1)	1,06
Solubilidad en agua, g/100 mL	7 (moderada)
Presión de vapor	0,2 hPa a 20°C
Densidad relativa de vapor (aire = 1)	3,2
Punto de inflamación	79°C
Temperatura de ignición	595°C
Límite de explosión	1,3-9,5%

Sus propiedades químicas están fuertemente influenciadas por la presencia del grupo hidroxilo junto al anillo aromático. La electronegatividad del grupo fenilo provoca una ligera acidez al grupo hidroxilo; el pK_a a 25°C es $1.3 \cdot 10^{-10}$. El grupo hidroxilo en la molécula dota de una alta reactividad al grupo fenilo. Los átomos de hidrógeno en posiciones orto y para con respecto al grupo hidroxilo son altamente reactivos con algunos compuestos [13].

Figura 2. Resonancia del fenol. [14]



3.2.1. Obtención

El fenol fue aislado del alquitrán de hulla en 1834. Después de la primera guerra mundial adquirió mucha importancia y su producción natural fue remplazada por su síntesis. El fenol se forma en la descomposición de muchos compuestos oxigenados. Se encuentra entre los productos de la descomposición natural de las proteínas y entre los productos de la descomposición térmica de la hulla, la madera y los esquistos bituminosos. Muchos aceites del cracking del petróleo contienen fenol, y en la producción de aceites por hidrogenación de la hulla se forma fenol en cantidad considerable [15].

La descomposición de las cadenas laterales de un fenol sustituido bajo la influencia del hidrógeno da origen al fenol. La acción de la mayoría de las sustancias oxidantes sobre el benceno puede dirigirse para formar fenol. Algunos hidroperóxidos se descomponen casi cuantitativamente con formación del fenol y un compuesto de carbonilo. En la actualidad casi todo el fenol producido se obtiene por descomposición térmica de sustancias orgánicas más complejas o por hidroxilación del benceno [15].

3.2.2. Aplicaciones Industriales

Como sustancia pura, se utiliza el fenol como desinfectante, para la preparación de numerosas cremas y jabón de afeitar debido a sus propiedades anestésicas. En medicina veterinaria como antiséptico. Se emplea como agente de peptinación en pegamentos, como disolvente de extracción en la refinería y la producción de lubricante, como agente de bloqueo para los monómeros de isocianato [16].

Como reactivo en análisis químico y como petroquímica primaria intermedia. Su uso más grande es la producción de resinas fenólicas como resinas de fenol-formaldehído (baquelita) que son de bajo costo, resinas termoendurecibles aplicadas como adhesivo de madera empleado en construcción. Por reacción con acetona también se puede transformar en un bisfenol, un monómero utilizado para la fabricación de resinas epóxicas. El fenol se usa también para producir polímeros como el poliéster resistente a la corrosión y polioles de poliéster [16].

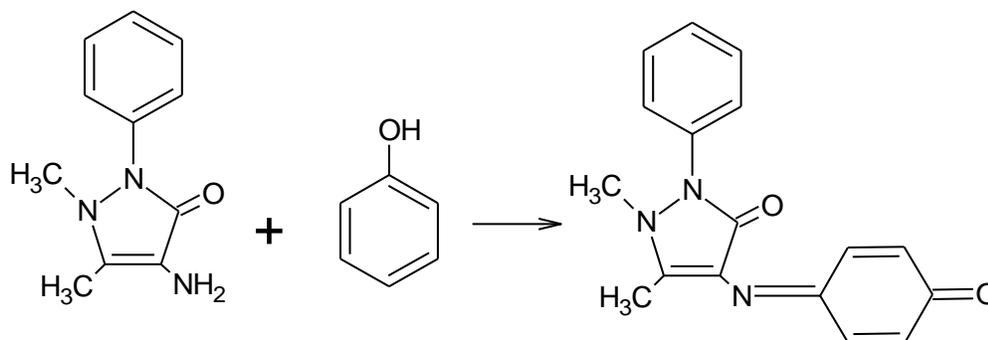
El fenol se puede convertir en alquifenoles, clorofenoles, anilina entre otros productos intermedios secundarios en la producción de tensoactivos, fertilizantes, explosivos, pinturas, textiles, caucho, antioxidantes y así sucesivamente. El fenol

también es empleado para la síntesis de productos farmacéuticos, tales como la aspirina [16].

3.2.3. Determinación Analítica

Los fenoles y los fenoles sustituidos, excepto aquellos con sustitución –para, se determinan por la precarga de la muestra a un pH de 7.9 y la adición del reactivo 4-aminoantipirina para producir un complejo de color amarillo en presencia de iones de ferricianuro. La medición por espectrofotometría visible a una longitud de onda de 510 nm, determina cuantitativamente la concentración de fenol de la muestra [17] debido a la coloración que presente el complejo formado por la 4-aminoantipirina con el ferricianuro de potasio.

Figura 3. Reacción del fenol por el método de 4-aminoantipirina. [17]



3.2.4. Impacto Ambiental

Los fenoles y sus derivados existen comúnmente en el medio ambiente. Estos compuestos están presentes en colorantes, polímeros, medicamentos y otras sustancias orgánicas. La presencia de fenoles en los ecosistemas también está relacionada con la producción y degradación de numerosos pesticidas y la generación de residuos industriales que son distribuidos a los desagües municipales. Algunos fenoles también se forman durante los procesos naturales [18].

Estos compuestos pueden estar sustituidos por átomos de cloro, pueden estar nitrados, metilados o alquilados. Tanto fenoles como catecoles son extremadamente dañinos para el ecosistema. Su acción toxica se debe a que son

hidrófobos y tienen la capacidad de generar radicales libres y especies reactivas de oxígeno [18].

Naturalmente el fenol se forma por la descomposición de materia orgánica. Sin embargo, la mayor cantidad de fenol es liberado al ambiente a causa de la actividad industrial y la comercialización de productos que lo contienen. Como es el caso del fenol producto de la combustión de la gasolina, el cual pasa al agua y suelos desde el aire por deposición húmeda. Una vez en el suelo, se puede mover por lixiviación con ayuda de la lluvia, llegando a las aguas subterráneas. La evaporación de fenol en agua es lenta [19].

El fenol al ser descargado en cuerpos de agua representa riesgo frente a organismos acuáticos. En concentraciones de 5 a 25 mg.L⁻¹ puede ser tóxico y/o letal para los peces. En concentraciones bajas, el fenol no permanece ni en el aire, ni en el suelo o el agua superficial, esto se debe a que reacciona fotoquímicamente [19].

El fenol es ligeramente persistente en el agua, con una vida media de entre 2 a 20 días. La vida media de un contaminante es la cantidad de tiempo que tarde la mitad de la sustancia en degradarse. Cerca de 26,3% de fenol terminará en el aire, un 73,3% en aguas y aproximadamente el 0,2% en suelos y sedimentos acuáticos [20].

Actualmente, las aguas residuales y los sedimentos producidos en plantas de fabricación de productos químicos son analizados exhaustivamente. La composición de los contaminantes orgánicos en el agua, especialmente en los ríos refleja al parecer, que estos tienden a degradarse o a volatilizarse, sin embargo, algunos compuestos son modificados *in situ*.

Diversos fenoles se oxidan fácilmente a quinonas, los cuales pueden estar parcialmente reducidos de nuevo a fenoles dependiendo de la naturaleza redox del ambiente. A largo plazo, la exposición de estos contaminantes puede contribuir a la falta de biota en el lugar de la deposición [21].

Con el fin de proteger el medio ambiente contra los efectos adversos del fenol, las aguas residuales que contienen este compuesto tóxico deben ser tratadas en un proceso eficaz que a su vez, sea benigno para el ecosistema [22].

Así pues, debido a que el sector industrial es el mayor productor de este compuesto, se ven obligados a implementar sistemas que reduzcan la concentración del mismo a niveles mínimos, puesto que las normas ambientales que rigen actualmente en Colombia estipuladas en los decretos 1594 de 1984 y el 3930 de 2010 y principalmente la norma de vertimientos a cuerpos de agua, son rigurosas para la disposición de fenoles siendo la concentración máxima permitida de 0,2 mg/L.

3.2.5. Métodos de eliminación actual

La eliminación de los contaminantes orgánicos peligrosos de las aguas subterráneas y las aguas residuales es uno de los temas de investigación ambiental más críticos y urgentes. Los fenoles han sido declarados contaminantes peligrosos. Se les atribuye la presencia de estos contaminantes en el ambiente a los procesos industriales como el refinamiento del petróleo, la obtención del plástico, la producción de químicos sintéticos. Debido a la resistencia a los microorganismos comunes, los residuos fenólicos no pueden ser tratados por acción biológica ya que son tóxicos, incluso en bajas concentraciones, por lo tanto el tratamiento de los contaminantes fenólicos serán de suma importancia para la protección del medio ambiente [23].

Existen tecnologías para la eliminación de los contaminantes fenólicos en aguas residuales tales como extracción, incineración, tratamiento biológico, oxidación química, oxidación húmeda, la oxidación fotocatalítica y adsorción catalítica, sin embargo hay pocos procesos adecuados para hacer frente a altas concentraciones del efluente producido [23]. Una alternativa para la remoción de estos contaminantes, la adsorción.

Una gran variedad de adsorbentes tanto naturales como sintéticos han sido evaluados para la eliminación de sustancias orgánicas a partir de soluciones acuosas, la mayoría de ellos presenta algunas limitaciones como la capacidad de retención y un alto costo de preparación. Hoy en día son carbones activados considerados como los más eficaces adsorbentes orgánicos ya que poseen buenas áreas superficiales [24].

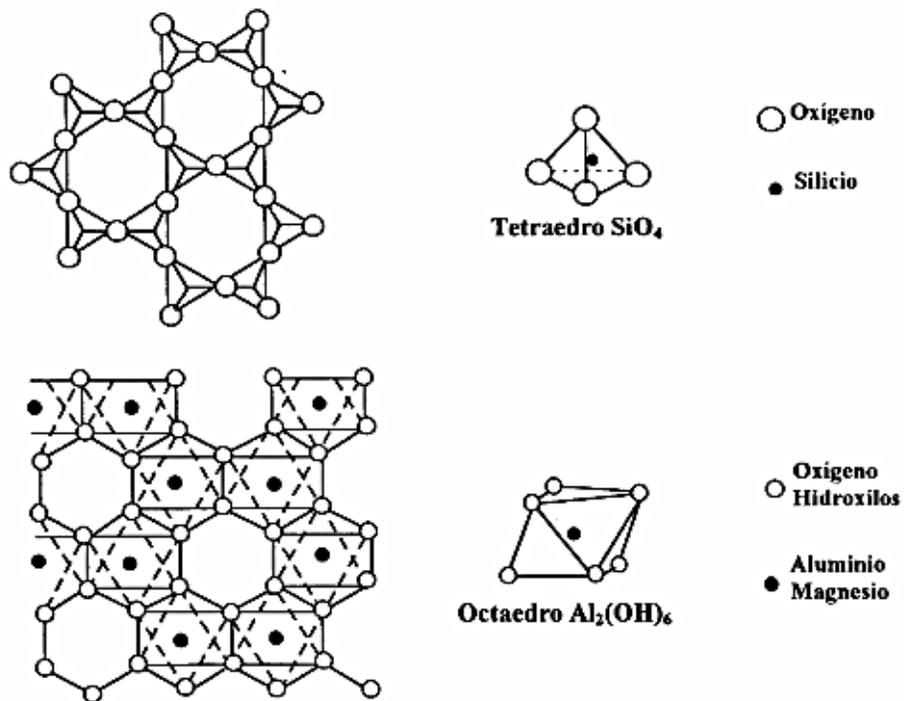
3.3. Arcillas

Las arcillas son materiales terrosos, de baja granulometría y que presentan plasticidad cuando son mezcladas con cierta cantidad de agua. Están constituidas por partículas cristalinas extremadamente pequeñas (<2 μ m) denominadas

minerales de arcillas. De naturaleza inorgánica, compuesta principalmente por Silicio Si^{4+} , Aluminio Al^{3+} , Agua H_2O y frecuentemente Hierro Fe y materiales alcalinos y alcalino-térreos en pocas cantidades, así como materia orgánica y otros compuestos amorfos [25].

La estructura cristalina de las arcillas está formada principalmente por dos grupos: grupos de sílice tetraédricos y grupos de alumina octaédricos. Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros [26]. Si un mineral de arcilla presenta un empaquetamiento de una capa tetraédrica y una octaédrica se denomina de tipo 1:1 o **bilaminares**; de una octaédrica entre dos tetraédricas, de tipo 2:1 o **trilaminares**; y si son dos de cada uno, tipo 2:2 [26].

Figura 4. Representación esquemática de la capa tetraédrica y octaédrica. [26]



3.3.1. Clasificación

Las arcillas se clasifican en dos grandes grupos: arcillas laminares o filosilicatos y fibrosas. Los grupos dan lugar a subgrupos según el tipo de “capa” y finalmente a especies divididas según la composición química, la geometría, o la superposición

de las capas individuales [26]. En la siguiente tabla se resume la clasificación general de las arcillas según su estructura cristalina [27]:

Tabla 2. Clasificación general de arcillas. [27]

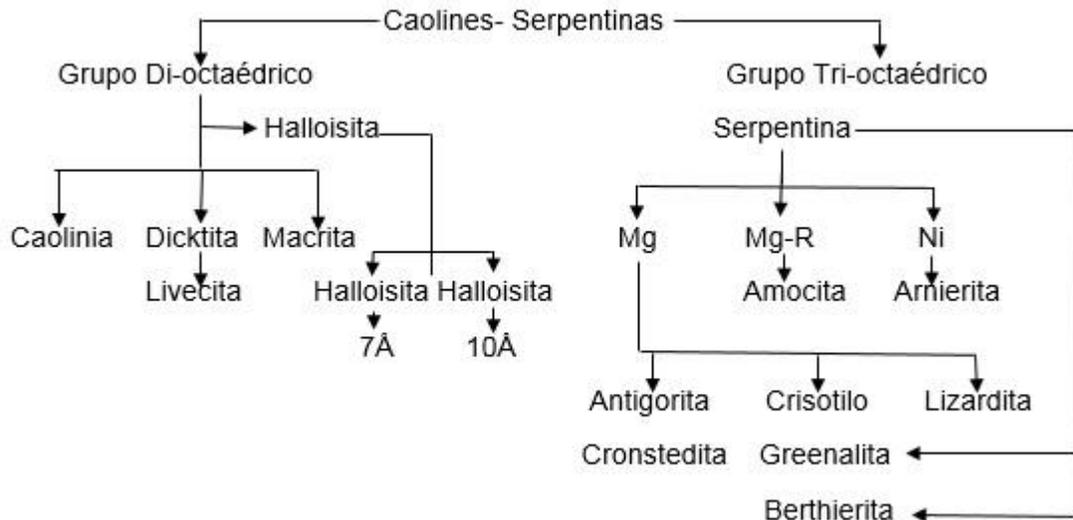
Laminares o filosilicatos				
Estructura 1:1	Dioctaédrica	Sin sustituciones	Espesor fijo	Caolinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	Trioctaédrica	Sin sustituciones	Espesor fijo	Serpentina $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Estructura 2:1	Dioctaédrica	Sin sustituciones	Espesor fijo	Pirofilita $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
	Dioctaédrica	Con sustituciones en la capa tetraédrica	Espesor fijo	Moscovita $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Dioctaédrica	Con sustituciones en la capa octaédrica	Espesor variable	Montmorillonita $Na_{0.4}(Al_{1.6}Mg_{0.4})Si_4O_{10}(OH)_2$
	Trioctaédrica	Sin sustituciones	Espesor fijo	Talco $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Trioctaédrica	Con sustituciones en la capa tetraédrica	Espesor fijo	Flogopita $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Trioctaédrica	Con sustituciones en la capa octaédrica	Espesor variable	Hectorita $Na_{0.4}(Mg_{2.6}Li_{0.4})Si_4O_{10}(OH)_2$
	Dioctaédrica y Trioctaédrica	Con sustituciones en la capa tetraédrica y octaédrica	Espesor variable	Vermiculita Formula variable.
Fibrosas				
Estructura 2:1	Con giro de los tetraedros y octaedros cada seis		Espesor variable	Sepiolita
	Con giro de los tetraedros y octaedros cada cuatro		Espesor fijo	Paligorsquita

Hay que tener en cuenta que la clasificación de las arcillas resulta difícil por las infinitas formas que toma. Por lo cual se encuentra otro tipo de clasificación más completa para las arcillas, teniendo en cuenta su tipo de estructura cristalina:

3.3.1.1. Caolines (Grupo 1:1)

Son un grupo de arcillas compuestas fundamentalmente por los minerales de la familia de las kanditas, caolinita, nacrita y dickita, haloisita y metahaloisita [28]. Los caolines se forman por alteración de silicatos aluminicos, principalmente de feldespatos, en un ambiente cálido y húmedo [29]. La unidad fundamental de la estructura es la lámina tetraédrica-octaédrica; una hoja de tetraedros de silicio-oxígeno unida a otra hoja de octaedros de aluminio-oxígeno. La sustitución del silicio por otro elemento, como el aluminio, o bien la sustitución del aluminio en la hoja tipo octaédrica por otro elemento de menor carga, causa un cambio químico en el material pero mantiene esencialmente la misma estructura. Estas sustituciones dan origen a la familia de los caolines [30].

Figura 5. Clasificación de arcillas tipo caolines. [30]

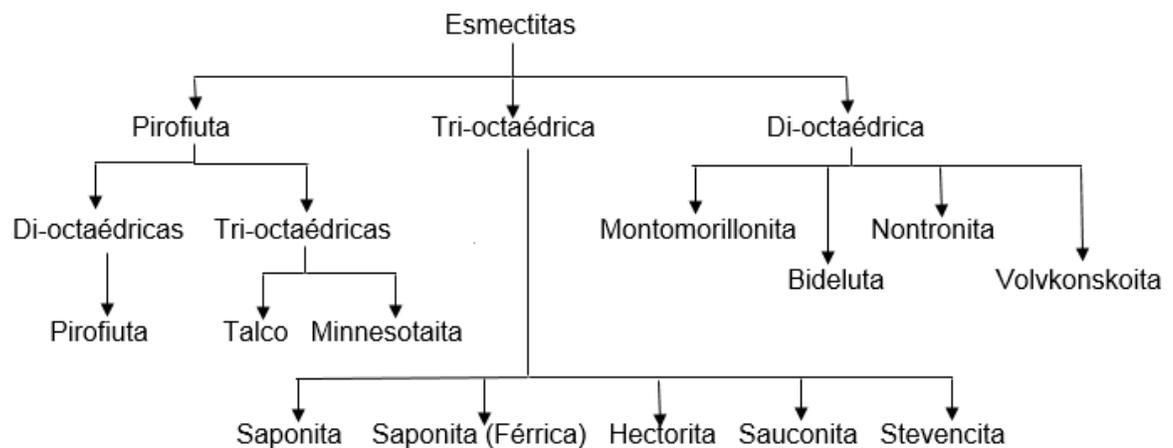


3.3.1.2. Esmectitas (Grupo 2:1)

Es el nombre genérico que recibe un grupo de filosilicatos cuyas composiciones corresponden a la de silicatos aluminicos y/o magnésicos de Na, Ca, Mg, Fe y Li,

hidratados [29]. Esta estructura es eléctricamente neutra debido a que todas las posiciones en la capa tetraédrica se encuentran ocupadas por átomos de silicio, mientras que todas las posiciones de la capa octaédrica contienen aluminio. Sin embargo existen numerosos tipos de arcillas en las cuales algunas veces el aluminio sustituye al silicio parcialmente en la capa tetraédrica, o bien el magnesio o el hierro sustituyen al aluminio en la capa octaédrica. Luego, estas diferencias de composición química hacen que las propiedades de cada arcilla sean distintas [30].

Figura 6. Clasificación de arcillas tipo esmectita. [30]

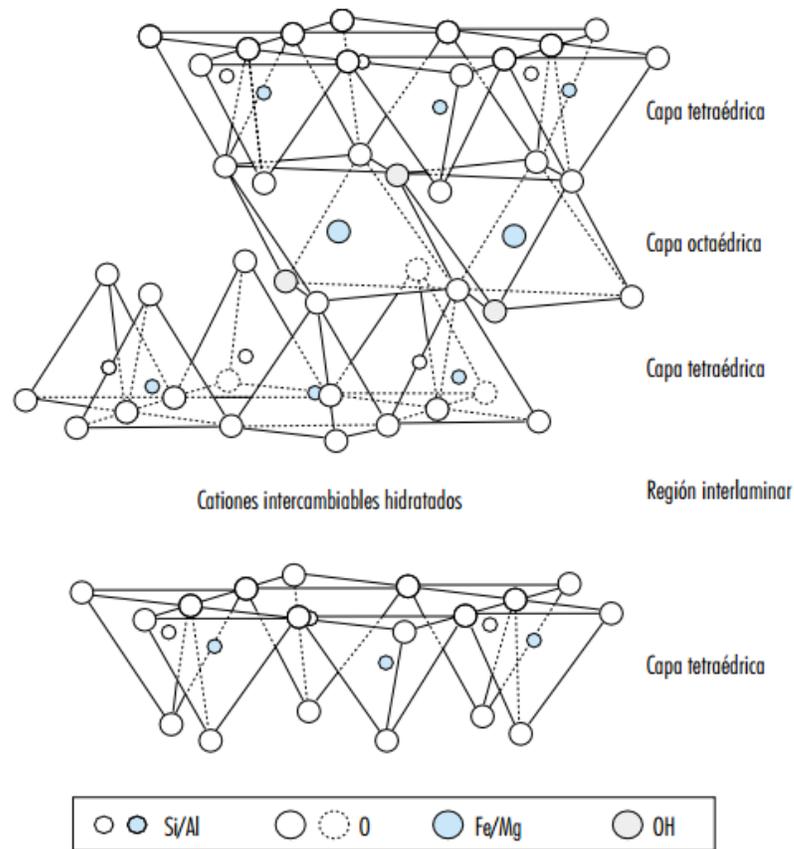


3.3.1.2.1. Montmorillonita

Se compone de idénticas unidades conjuntas, constituidas por una lámina octaédrica de alúmina entre dos láminas tetraédricas de sílice. La ligazón entre láminas es más bien suelta, por lo que este tipo de arcilla resulta inestable, especialmente en presencia de agua [31]. Existe sustitución isomorfa de magnesio y hierro por aluminio en las láminas octaédricas. Las partículas de montmorillonita tienen dimensiones laterales de 1 Å a 5 Å y espesores de 10 Å a 50 Å. La superficie específica es aproximadamente de 800 m²/g [32].

Las partículas de arcilla llevan una carga neta negativa sobre la superficie, resultado de una sustitución isomorfa y de una ruptura en la continuidad de la estructura en sus bordes. En arcilla seca, la carga negativa es balanceada por cationes intercambiables, como Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y K⁺, que rodean a las partículas mantenidas juntas por atracción electrostática [32].

Figura 7. Estructura idealizada de una Montmorillonita. [33]



3.3.1.2.1.1. Bentonita

Las bentonitas, consideradas como suelos arcillosos montmorilloníticos altamente plásticos y altamente expansivos [34], son sólidos formados por láminas moleculares constituidas por arreglos tetraédricos de sílice y octaédricos de alúmina unidos covalentemente en relación Si:Al (2:1), originando una superficie polianiónica. El retículo cristalino de estos sólidos es función de la ocupación del espacio interlaminar por sus contraiones y sus ligantes [35].

La bentonita generalmente se encuentra clasificada dependiendo de su ión intercambiable, ya sea por su contenido de Sodio (Na) o por su contenido de Calcio (Ca). Esta arcilla es valorada por sus propiedades de adsorción, que provienen a partir de su alta área superficial, capacidad de hinchamiento y capacidad de intercambio catiónico (CIC). Muchos de ellos son relacionados con la sustitución isomórfica del cristal [36].

Figura 8. Forma natural de la bentonita sin procesar. [37]



3.3.1.2.1.1.1. Origen y Obtención

Los primeros yacimientos de bentonita, se encontraron en Fort Benton en el estado de Illinois, Estados Unidos hace más de 100 años, de ahí su nombre. La bentonita tiene su origen en las cenizas volcánicas y el efecto complementario de la erosión [38]. La mayor parte de los depósitos de interés económico se han formado por hidrólisis de rocas volcánicas.

En la actualidad, la explotación del material se efectúa a cielo abierto, utilizando medios mecánicos convencionales. El procesado industrial del producto de cantera viene fijado por la naturaleza y uso a que se destine. Generalmente es sencillo, reduciéndose a un machaqueo previo, eliminación de la humedad y, finalmente, a una molienda hasta los tamaños de partícula deseados [39].

La bentonita altamente hinchable, suele contener aproximadamente 30% de humedad al llegar a la planta de tratamiento, mientras que otras bentonitas pueden ser del orden del 25%. Después del procesado, su humedad oscila entre un 7 a 8%. La temperatura del secado depende de la utilización posterior de la bentonita. Las temperaturas más altas se emplean cuando se prepara materia prima para la obtención de gránulos absorbentes [39].

3.3.1.2.1.1.2. Aplicaciones Industriales

Son numerosos los usos industriales que tiene la bentonita. Esta arcilla es empleada en la industria petrolera para la fabricación de lodos de perforación; también se usa

en la elaboración de moldes para fundición, como agente aglutinante en la producción de pellets de hierro, en la clarificación de vinos y jugos; así como material de sellado de residuos tóxicos, peligrosos y radioactivos. En la preparación de alimentos para animales, como catalizador en procesos químicos y como excipiente por la industria farmacéutica [40].

Se ha empleado en la industria de detergentes como emulsionante; En agricultura para mejorar las propiedades de suelos arenosos o ácidos y en la obtención de membranas de ósmosis inversa, para la desalinización de aguas. Actualmente en la industria naturista se emplea como producto para limpieza de colón y desinfección intestinal [41].

3.3.1.2.1.1.3. Composición química

Su composición química depende en gran proporción del lugar de origen y del tipo de formación. Sin embargo, según estudios realizados, se ha considerado un rango del porcentaje de los elementos constituyentes en forma de óxidos [25].

Tabla 3. Constituyentes de la bentonita. [25]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O
47,9-51,2	20,0-27,1	0,2-1,4	2,1-6,6	1,0-3,7	0,2-0,6	0,3-0,8	17,1-23,7

3.3.1.2.1.1.4. Propiedades fisicoquímicas

3.3.1.2.1.1.4.1. Área superficial

La superficie específica de un área superficial de una bentonita, se define como el área de la superficie externa, más el área de la superficie interna de las partículas constituyentes por unidad de masa expresada en m²/g [39]. La bentonita por lo general posee un área superficial externa elevada, lo que se debe a su morfología laminar y el pequeño tamaño de los cristales [43].

Las bentonitas sódicas en estado seco, presentan una superficie específica de 25 a 50 m²/g, mientras que en suspensión acuosa este valor se eleva a 300 m²/g, y para las bentonitas cálcicas de 200 a 250 m²/g [44].

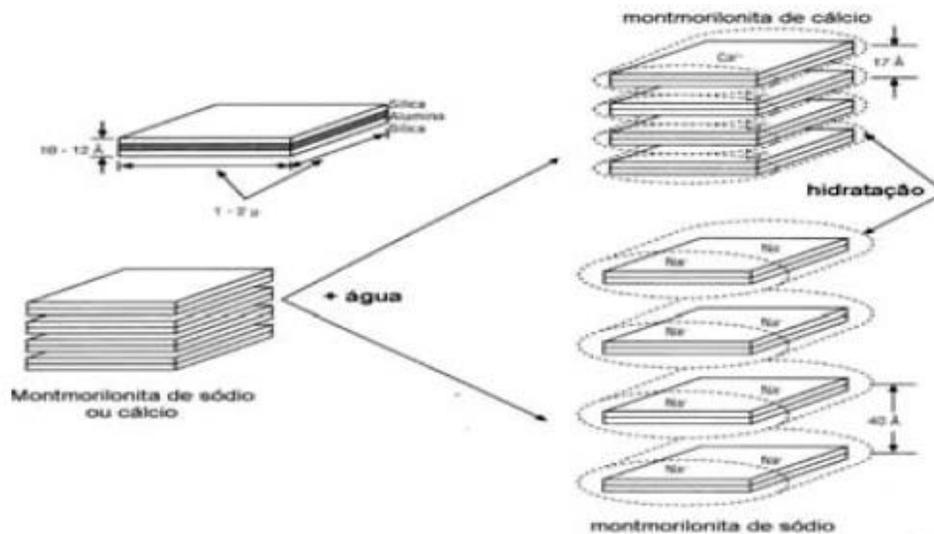
3.3.1.2.1.1.4.2. Capacidad de hinchamiento

Al ser relativamente pequeña la carga negativa de las láminas de bentonita (y por tanto la proporción de cationes interlaminares) la unión de las láminas con los cationes interlaminares es débil. Debido a esto el agua penetra fácilmente en el espacio interlaminar produciendo un aumento del espacio basal, que trae como consecuencia un hinchamiento de la bentonita y la formación de suspensiones coloidales [45].

La montmorillonita se hidrata por pasos. El agua penetra lentamente entre las láminas de silicio-oxígeno, las cuales actúan como canales que favorecen relativamente el acceso de más agua. Si se dispone de suficiente agua, los iones agrupados en la superficie de las láminas se hidratan y generan cargas positivas. Al mismo tiempo las láminas de silicio-oxígeno crean cargas negativas, que provocan la repulsión entre ellas, separándose y causando el hinchamiento característico de las bentonitas [45].

Hay que tener en cuenta que la capacidad de hinchamiento depende del tipo de bentonita. La diferencia entre el hinchamiento de la bentonita sódica y cálcica se debe a la fuerza de atracción de los cationes entre las capas. La fuerza de atracción del catión calcio es más fuerte lo que conlleva a una reducción de la cantidad de agua que puede ser absorbida, mientras que la fuerza de atracción del catión sodio es más pequeña por lo que permite una mayor capacidad de retención del agua entre las capas [46].

Figura 9. Representación de la diferencia del hinchamiento entre bentonita sódica y bentónica cálcica. [46]

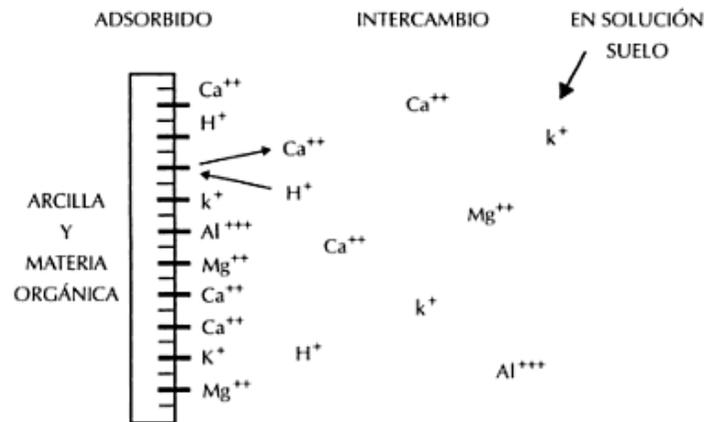


3.3.1.2.1.4.3. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La capacidad de intercambio catiónico se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que una bentonita puede absorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral [45].

La capacidad de intercambio se debe fundamentalmente a la propiedad de reemplazar los cationes interlaminares, débilmente ligados a su estructura, por otros cationes diferentes cuando estos últimos se encuentran en solución acuosa. De esta manera, la capacidad de intercambio catiónico de una bentonita oscila entre 80 y 150 meq/100 g. La relativa facilidad con que los cationes pueden ser reemplazados en la región interlaminares viene dada a grandes rasgos por la serie: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{H}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ \ll \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$. En general, la mayor carga y el menor radio atómico aumentan la preferencia de la bentonita por un catión [47].

Figura 10. Diagrama de la capacidad de intercambio catiónico. [48]



3.3.1.2.1.1.4.4. Capacidad de adsorción

Está directamente relacionada con las características textuales. Se denomina adsorción cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad; Se denomina adsorción cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en el caso de la bentonita, y el líquido denominado adsorbato [42].

La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia que se trate [25].

3.3.1.2.1.1.4.5. Plasticidad

Las arcillas y particularmente la bentonita son destacadamente plásticas. No obstante se admite que la bentonita contiene de 20 a 40 veces mayor cantidad de materias arcillosas en forma coloidal que las arcillas plásticas usuales. Esta propiedad se debe a que el agua forma una envoltura sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas [48].

3.3.2. Activación de Arcillas

Los procesos de activación se emplean como una alternativa que busca optimizar las propiedades fisicoquímicas de las arcillas como la capacidad de hinchamiento, las propiedades de adsorción, entre otras y ajustarlas a un uso específico. Los más empleados para activar sólidos y en especial las arcillas son el térmico, químico y mecánico.

3.3.2.1. Activación térmica

Se basan en el aumento de la reactividad del compuesto sólido debido a cambios de temperatura. Este proceso puede producir cambios en las fases cristalinas de la estructura cristalina o pérdidas de constituyentes volátiles [49].

3.3.2.2. Activación Química

Los métodos químicos generan, a diferencia de los métodos físicos, defectos no estequiométricos, los cuales a su vez generan reactividad en el compuesto sólido [49].

Según estudios, la bentonita tratada con alcalinos mejora su capacidad de hinchamiento; la bentonita tratada con ácidos inorgánicos, que promueven la disolución de los carbonatos asociados y la del Fe, Al y Mg, aumenta de superficie específica y de porosidad; la bentonita organofílica, resultante del revestimiento de las partículas de bentonita sódica por moléculas orgánicas polares con cadenas largas, se hace hidrofóbica y apta para la intercalación de moléculas orgánicas [29].

3.3.2.3. Activación Mecánica

La activación se basa en la molienda como medio mecánico para activar químicamente el material, la cual puede ir desde cambios estructurales hasta descomposiciones químicas de las activaciones térmicas y químicas [49].

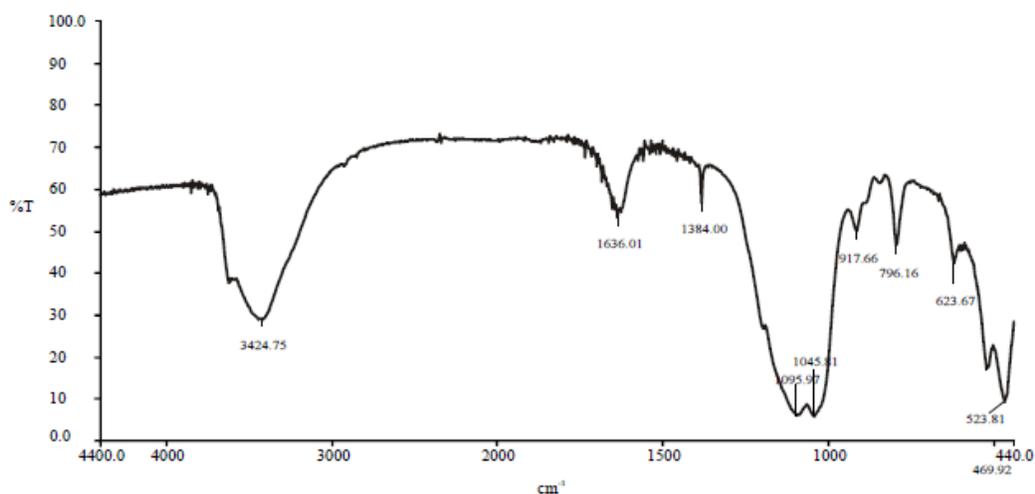
3.3.3. Caracterización por técnicas instrumentales.

3.3.3.1. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Esta técnica se basa en la excitación de las moléculas cuando absorben radiación infrarroja. La energía absorbida aumenta la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados, provocando que las moléculas se sitúen en un estado vibracional excitado.

El enlace de una molécula puede experimentar dos tipos de vibraciones, una es por alargamiento y la otra por flexión [50].

Figura 11. Espectro Infrarrojo para una arcilla natural. [51]



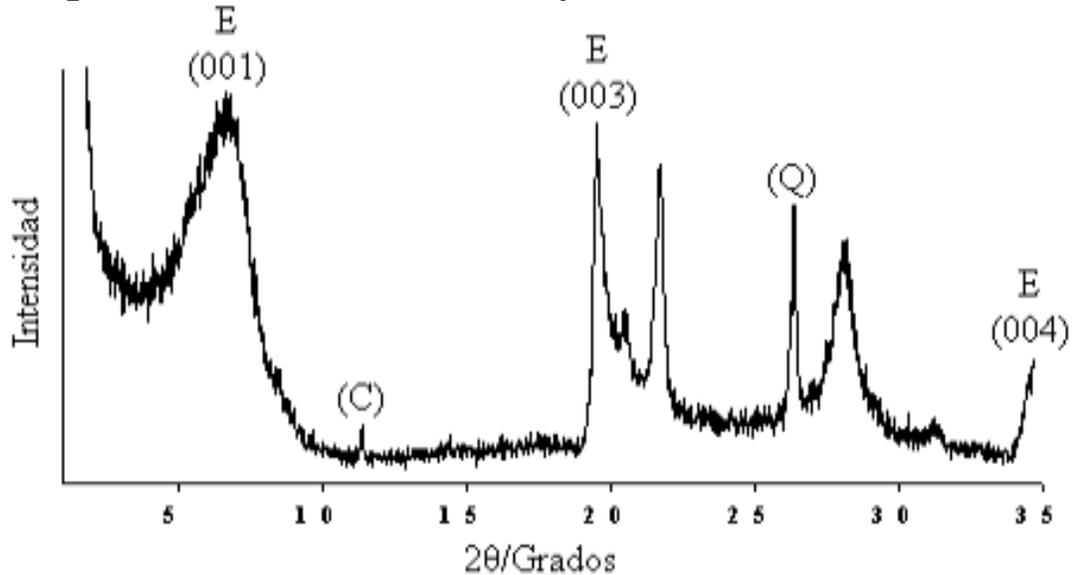
3.3.3.2. Difracción de Rayos X

Entre las diversas técnicas de caracterización, la difracción de rayos x es la más adecuada para la determinación de las fases cristalinas pues permite observar cómo se conectan los elementos químicos. Esto es posible ya que en la mayoría de los cristales, los átomos están dispuestos en planos cristalinos separados [46].

La interacción de los rayos X con la materia en estado cristalino produce patrones de difracción, de los que se puede extraer información acerca del carácter estructural de una red o de las fases cristalinas de un material, estimar el tamaño

de las partículas, además de identificar y diferenciar unas de otras dentro de una misma muestra [51].

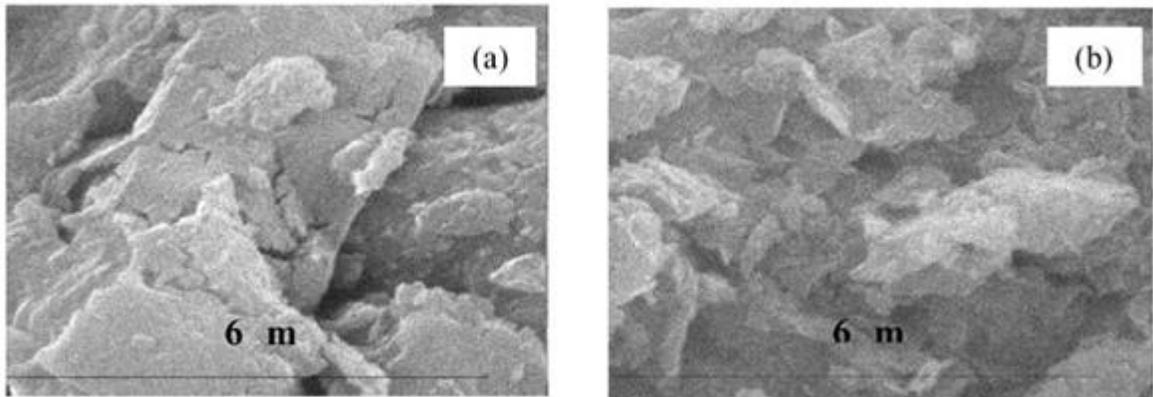
Figura 12. Patrón de difracción de rayos x de una bentonita natural. [52]



3.3.3.3. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido es utilizada como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características micro-estructurales de objetos sólidos. Una característica importante de ésta técnica es la de observar muestras en tres dimensiones. La versatilidad de la técnica se deriva en gran medida de la variedad de interacciones que sufre el haz de electrones en el espécimen y la preparación. Dichas interacciones pueden dar información sobre la composición del espécimen, topografía, cristalografía, (entre otras) potencial eléctrico, campo magnético local, etc. [51].

Figura 13. Patrón de micrografías para a) Arcilla natural – b) Arcilla activada. [52]



3.3.3.3.1. Aplicaciones

Las aplicaciones de esta técnica son amplias y variadas. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra.

Generalmente se emplean en la ciencia de materiales, metalurgia, odontología, geología, paleontología y arqueología, control de calidad, botánica, estudio estructural y químico de obras de arte, electrónica y química biotecnología [54].

En el estudio de materiales se utiliza para la caracterización micro-estructural, Identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales, Composición de superficies y tamaños de grano, Valoración del deterioro de materiales, Identificación del tipo de degradación: corrosión, fragilización, etc. [55].

La obtención de imágenes 3D, el estudio de características morfológicas y topográficas, el estudio de enfermedades del tallo piloso, el estudio de formación de biofilms y la interacción de microorganismos con células eucariotas son algunas de las diversas aplicaciones de esta técnica [55].

4. METODOLOGIA

4.1. Fenoles

4.1.1. Curva de calibración fenoles

Para el análisis de remoción, se hace necesario elaborar una curva de calibración de fenoles totales mediante el método de la 4-aminoantipirina teniendo en cuenta el siguiente protocolo establecido por el Standard Methods [56]:

Preparación de solución madre (1000 ppm): Se pesa con precisión 0.1 g de fenol y se diluyen en agua desionizada hasta 100 mL.

Preparación de solución intermedia (100 ppm): Se toman 10 mL de la solución madre de fenol y se diluyen con agua desionizada hasta 100 mL.

Preparación de solución de referencia (10 ppm): Se toman 10 mL de la solución intermedia de fenol y se diluyen con agua desionizada hasta 100 mL.

Preparación de patrones (0.1 a 20 ppm): Para preparar los patrones de concentración baja se toma el volumen necesario de solución de referencia de fenol y para preparar los patrones de concentración alta se toma el volumen necesario de solución intermedia y se diluyen con agua desionizada hasta 25 mL. Los volúmenes se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4. Volumen necesario para la preparación de patrones.

Concentración Patrón (ppm)	Volumen necesario (mL)
0.1	0.25
0.3	0.75
0.5	1.25
0.8	2
1	2.5

Concentración Patrón (ppm)	Volumen necesario (mL)
1	0.25
5	1.25
10	2.5
15	3.75
20	5

4.1.1.1. Estandarización de la solución madre

Preparación de la solución de Bromuro-Bromato: Se disuelven 0,2784 g de KBrO_3 en agua destilada; se adicionan 0.1 g de KBr y se diluye hasta 100 mL.

Procedimiento: A un erlenmeyer tapado con 100 mL de agua destilada, se adicionan 50 mL de la solución madre de fenol. Adicionar 10 mL de solución bromuro-bromato e inmediatamente adicionar 5 mL HCl , agitando suavemente. Si el color del bromo no persiste, adicionar porciones de 10 mL de solución bromuro-bromato hasta que lo obtenga.

Mantener el erlenmeyer tapado y dejar reposar por 10 minutos. Adicionar 1 g de KI ; Preparar un blanco de la misma forma, empleando agua destilada y 10 mL de solución bromuro-bromato. Titular el blanco y la muestra con tiosulfato de sodio 0,025 M utilizando como indicador una solución de almidón al 2%.

La concentración real de la solución madre se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{mg \text{ fenol}}{l} = 7,8 * [(A * B) - C]$$

Donde:

A: El volumen de tiosulfato de sodio 0.025 M empleados en el blanco.

B: El volumen utilizado de solución de bromuro-bromato en la muestra.

C: El volumen de tiosulfato de sodio 0.025 M empleados en la muestra.

4.1.1.2. Cuantificación [56]

Preparación del buffer de fosfatos: Se disuelven 10,45 g de K_2HPO_4 y 7.2 g de KH_2PO_4 en agua destilada. Se diluye hasta 100 mL.

Preparación de solución de 4-aminoantipirina: Se disuelven 0.5 g de 4-aminoantipirina en agua destilada. Se diluye hasta 25 mL.

Preparación de solución de ferricianuro de potasio: Se disuelven 2 g de $K_3Fe(CN)_6$ en agua destilada. Se diluye hasta 25 mL.

Procedimiento: Tanto al blanco como a los patrones, se adiciona 2,5 mL de NH_4OH e inmediatamente se ajusta el pH a $7,9 \pm 0,1$ con el buffer de fosfatos. Posteriormente, se adicionan 1 mL de 4-aminoantipirina, se mezcla y se adiciona 1 mL de ferricianuro de potasio. Después de 15 minutos, se transfiere a las celdas plásticas de 1 cm y se determina la absorbancia de los patrones contra el blanco a 510 nm. Esta determinación se realiza en el espectrofotómetro Shimadzu uv-1601 doble haz con un rango de 190 a 1100 nm.

4.2. Obtención de la muestra de bentonita.

El sólido de partida fue un material arcilloso seco, de color ocre, extraído de un yacimiento ubicado el sector de Bugalagrande, Valle del Cauca, mina La Karola.

4.3. Caracterización general de bentonita natural

Con el fin de determinar las características principales de la muestra empleada, se realizan los siguientes análisis teniendo en cuenta para algunos de ellos, lo establecido por la norma técnica colombiana NTC 2271:

4.3.1. Determinación del potencial de hidrogeno (pH): Se mezclan 2 g de arcilla en 100 mL de agua destilada y empleando un potenciómetro, se mide el pH a una temperatura de $27 \pm 2^\circ C$ [57].

4.3.2. Humedad: Se pesa 1 g de bentonita dentro de una capsula de porcelana previamente tarada. Se coloca dentro de una estufa a $105^\circ C$ por espacio de 3 horas. Finalmente se lleva al desecador y se pesa. El procedimiento se debe repetir hasta que la diferencia entre la primera y la segunda pesada haya una diferencia de 0.001g [57].

4.3.3. Poder de hinchamiento: En intervalos de 2 minutos, se adicionan 2 g de bentonita seca repartidos en 20 porciones iguales a una probeta graduada que contiene 100 cm^3 de laurilsulfato de sodio y se deja en reposo por 2 horas. La

bentonita es apta para el análisis sí al estar hinchada supera los 24 cm³ de volumen [57].

4.3.4. Granulometría en seco: Se secan 200 g de bentonita a 106°C por 3 horas. Se toman 50 g de bentonita seca y se pasan a través de los tamices No. 100 y No. 200 durante 15 minutos [57].

4.3.5. Análisis por espectroscopía de absorción atómica: La determinación del contenido de metales presentes en la bentonita natural (Na, Ca, K, Fe y Mg) se lleva a cabo mediante la técnica de absorción atómica, para lo cual se hace necesario realizar una digestión ácida previamente.

4.3.5.1. Digestión ácida: Se pesa 1 g de muestra seca y se adiciona a 10 mL de HNO₃ 1:1. Luego se lleva a reflujo por 10 a 15 minutos a 95°C sin ebullición. Se enfría y se adicionan 5 mL de HNO₃ 1:1 llevando a reflujo por otros 30 minutos a la misma temperatura. Se adicionan nuevamente 5 mL de HNO₃ 1:1 hasta que desaparezcan los humos, dejando evaporar hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. Se afora hasta 20 mL y se preparan las diluciones correspondientes [58].

4.3.5.2. Determinación de metales: La determinación de K, Fe y Mg se realiza en el equipo Unicam 969 AA spectrometer Solaar perteneciente a la escuela de química de la Universidad Tecnológica de Pereira y la determinación de Ca y Na se realiza en el espectrofotómetro Shimadzu AA 7000 perteneciente al laboratorio de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira.

4.3.6. Determinación del contenido de SiO₂: En un crisol de zirconio (T_{fusión}: 1855 °C), se adicionan 0,5 g de bentonita seca y se añade 5 veces el peso de la muestra en carbonato de sodio (Na₂CO₃). Se mezcla, se tapa y se lleva a fundición por 10 minutos a 855°C. Esta determinación es realizada en la mufla thermo scientific termolyne 120V.

Transcurrido este tiempo, se enfría el crisol y se transfiere su contenido a un beaker adicionando lentamente 20 mL de HCl 1:1 dejando evaporar cuidadosamente hasta sequedad. Luego se adicionan 5 mL de HCL 1:1 y 50 mL de agua destilada caliente; Se filtra a través de papel filtro banda negra y se lava con agua destilada caliente hasta que el precipitado esté libre de cloruros (se comprueba con una solución de nitrato de plata al 2%).

El precipitado se calina a 800°C por espacio de una hora. El porcentaje de SiO₂ se calcula mediante la siguiente ecuación [59]:

$$\% SiO_2 = \frac{\text{Peso del calcinado (g)}}{\text{Peso de la muestra}} * 100$$

4.3.7. Determinación del contenido de Al₂O₃: Se toman 100 mL de la solución resultante en la determinación de SiO₂, se calienta y se agrega 5 mL de H₂O₂ 50%, 10 mL de NH₄OH 30% y 1 g de NH₄OH. Se coloca en calentamiento y se ebulle por 5 minutos. Se retira del calor y se deja decantar el precipitado. Se filtra a través de papel filtro banda negra, se seca y se calina a 1100°C. El residuo se pesa como R₂O₃. El porcentaje se calcula mediante la siguiente ecuación [59]:

$$\%R_2O_3 = \frac{\text{Peso del calcinado (g)}}{\text{Peso de la muestra}} * 100$$

$$\%Al_2O_3 = \%R_2O_3 - \%Fe_2O_3$$

4.3.8. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico: Se adiciona a un tubo centrifuga 0.5 g de bentonita seca y se agrega 3.3 mL de acetato de amonio 1 M agitando durante 5 minutos. Se centrifuga por 5 minutos a 1000 rpm. Se decanta por completo y se recoge el sobrenadante en un matraz de 25 mL. Este procedimiento se realiza tres veces y se completa el volumen con acetato de amonio.

Posteriormente el sólido resultante se satura mediante la adición de 3.3 mL de acetato de calcio 1M, se agita durante 5 minutos, se centrifuga por 5 minutos a 1000 rpm y se descarta el sobrenadante. Esta operación se repite tres veces más para asegurar la saturación cálcica.

Se elimina el exceso de calcio no intercambiable mediante la adición de 3.3 mL de alcohol isopropílico, se tapa y se agita por cinco minutos, luego se centrifuga, se decanta y se desecha el líquido. Este lavado se repite dos veces.

Finalmente, se adiciona al sólido 3,3 mL de acetato de amonio 1M, se tapa y agita por 5 minutos, se centrifuga, se decanta y se guarda el sobrenadante en un matraz de 25 mL. La operación se repite tres veces [60]. Se completa el volumen con solución de acetato de amonio y se determina calcio por espectroscopia de absorción atómica de llama empleando el espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA 7000, perteneciente al laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira.

4.3.9. Activación de la bentonita

4.3.9.1. Activación con ácido: Se pesan 50 g de bentonita purificada en un beaker. Lentamente se adicionan 250 mL de ácido sulfúrico 3N y se agita constantemente por 1 hora a temperatura ambiente. Finalmente se filtra mediante papel filtro banda negra y el sólido resultante se seca a 40°C [61].

4.3.9.2. Activación con Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA): Para llevar a cabo esta activación se requiere de la purificación de la muestra.

Para eliminar las impurezas que generalmente acompañan a la arcilla, como son feldspatos, cuarzos, micas y materia orgánica, se realiza la purificación de la muestra mediante filtración controlada. Se sumerge en agua destilada 150 g de bentonita seca y se agitan constantemente durante 16 horas. Se decanta y se filtra mediante papel filtro banda negra. La muestra obtenida se seca por 24 horas a 106°C. Posteriormente, se suspenden 50g de bentonita purificada en 500 mL de agua destilada con agitación constante por 2 horas.

Una vez suspendida la arcilla se agrega un equivalente a 1,5 CIC (correspondiente a la capacidad de intercambio catiónico de la bentonita analizada) de bromuro de hexadeciltrimetilamonio. El intercambio catiónico se lleva a cabo por 12 horas a temperatura ambiente. Se filtra al vacío y se lava repetidamente con agua destilada para asegurar la eliminación del exceso de ion haluro. Finalmente se filtra mediante papel filtro banda negra y el sólido resultante se seca por 2 días a 60°C [52].

4.3.9.3. Activación ácida con anclaje salino: Se pesan 50 g de bentonita previamente activada con ácido y se realiza el mismo procedimiento para la obtención de la bentonita activada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio. Finalmente se filtra mediante papel filtro banda negra y el sólido resultante se seca por 2 días a 40°C.

4.4. Análisis de remoción

4.4.1. Preparación del agua residual sintética: Se toman 20 L de agua destilada y se enriquecen para la obtención del agua residual sintética. En cada prueba se toma el volumen necesario y se agrega el equivalente a una concentración de 6 ppm de fenol teniendo en cuenta las siguientes concentraciones por litro de solución [62]:

Tabla 5. Componentes y su concentración para la preparación del agua residual sintética.

Compuesto	Concentración (mg/L)
Fenol	6
K ₂ HPO ₄	12,12
KH ₂ PO ₄	6,6
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,5
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,055
MgSO ₄ .2H ₂ O	0,3
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,045
FeCl ₃ .6H ₂ O	0,009

4.4.2. Prueba de Jarras: Para el análisis de remoción de fenoles en el agua residual sintética se emplean concentraciones de bentonita que varían de 2000 a 10000 ppm. Se pesan las cantidades de bentonita tanto natural como las activadas correspondientes y se adiciona 250 mL de agua residual sintética. Se agitan por espacio de 6 horas a 300 rpm. Finalmente se filtra al vacío mediante papel filtro banda negra y se procede a su cuantificación por espectrofotometría visible. El procedimiento se realiza por triplicado.

4.4.3. Cuantificación: Al igual que en la curva de calibración, las muestras y el blanco se someten a estabilización de pH a 7.9 ± 0.1 y se adiciona el complejo coloreado de 4-aminoantipirina y ferricianuro de potasio. Se determinan las absorbancias en celdas plásticas de 1 cm a 510 nm empleando el espectrofotómetro Shimadzu uv-1601 doble haz.

4.5. Caracterización específica mediante técnicas instrumentales

Se realizan análisis de caracterización específica mediante espectroscopia infrarroja, difracción de rayos x y microscopia electrónica de barrido (SEM) a las muestras tanto de bentonita natural como las activadas.

4.5.1. Espectroscopia Infrarroja: Los espectros de infrarrojo son obtenidos empleando el espectrofotómetro Agilent Cary 630 FTIR, perteneciente a la escuela de química de la Universidad Tecnológica de Pereira, en un rango de longitud de onda desde 4000 cm^{-1} hasta 700 cm^{-1} , tomando 0.1 g de muestra.

4.5.2. Difracción de Rayos x: Los difractogramas son realizados en el equipo Rigaku miniflex II, $5^\circ/\text{min}$, 30kv-15 mA; perteneciente al laboratorio de materiales nanoestructurados y funcionales de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Las muestras son sometidas a un barrido entre 3 y 90° , un paso de 0.02° en un tiempo de 2 segundos.

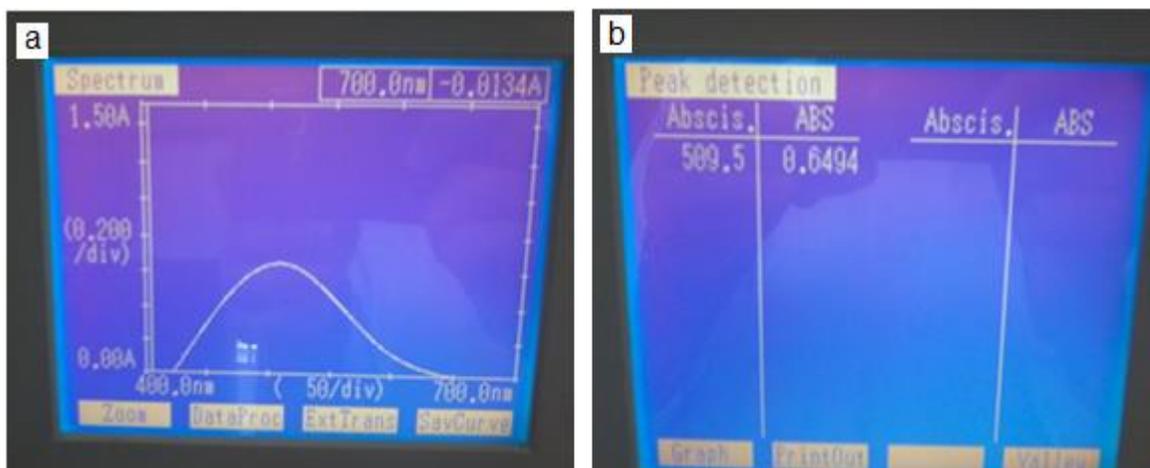
4.5.3. Microscopia Electrónica de Barrido: Las micrografías son tomadas en el equipo ESEM QUANTA 250 marca FEI que opera con sistema químico rayos x EDAX génesis ápex 21, perteneciente al Instituto de investigaciones en estratigrafía (IIE) de la Universidad de Caldas, Manizales, con magnificaciones desde 150x a 1000x a bajo vacío.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Determinación del máximo de absorción del fenol

La determinación del máximo de absorción de fenol, se realiza con el fin de establecer la longitud de onda adecuada para la lectura del complejo coloreado de 4-aminoantipirina a pH básico que será parte fundamental en la obtención de la curva de calibración de fenoles totales.

Figura 14. a). espectro de absorción. b). Longitud máxima de absorción.



Como se puede observar en la figura 14, para una muestra de fenol de concentración conocida (1ppm), después de la reacción de coloración en el tiempo indicado, se tiene que la longitud de onda máxima, se encuentra a 509.5 nm, la cual está dentro del parámetro reportado en la norma técnica colombiana NTC 4582 [63] y validado en el Standard Methods, la cual propone un rango de entre 500 a 510 nm. Se emplea esta longitud de onda para la cuantificación posterior.

5.2. Estandarización solución madre de fenol (1000 ppm)

Se realiza la estandarización de la solución madre de fenol, con el fin de obtener datos precisos en la lectura de los patrones de calibración, debido a que la matriz es fotosensible y tiene una cinética de degradación rápida.

Tabla 6. Resultados experimentales para la determinación de la concentración real de la solución madre.

Solución	Volumen empleado (mL)
Na ₂ SO ₃ 0.025 M en blanco	6,5
KBr-KBrO ₃ en muestra	20
Na ₂ SO ₃ 0.025 M en muestra	4,6

(en la diapositiva que tiene la tabla anterior con la concentración) Según los resultados expresados en la tabla 6, y realizando el cálculo respectivo se obtiene que la concentración de la solución madre es de 983,39 ppm. Teniendo en cuenta este valor, se realizan los cálculos respectivos para la elaboración las curvas de calibración de fenoles totales requeridas.

5.3. Curva de calibración fenoles

Para la determinación cuantitativa de fenoles totales en agua se realiza 2 curvas de calibración, una de concentración baja (0,1-1 ppm) y otra de concentración alta (1-20 ppm) tal como se observa en las tabla 7 (a y b). El método colorimétrico de la 4-aminoantipirina es muy sensible y está particularmente adaptado para contenidos entre 0,1 y 20 ppm. En la figura 17 se observa el comportamiento del complejo coloreado a las diferentes concentraciones de fenol.

Tabla 7. Datos curva de calibración de fenoles totales expresada en ppm y absorbancia; a).Curva de 0,1 a 1 ppm. b). Curva de 1 a 20 ppm.

a)

[ppm]	Abs
0,1	0,133
0,3	0,198
0,5	0,317
0,8	0,475
1	0,603

b)

[ppm]	Abs
1	0,603
5	1,129
10	1,715
15	2,457
20	2,872

Figura 15. Curva de calibración de 0,1 a 1 ppm expresada en absorbancia Vs concentración en ppm.

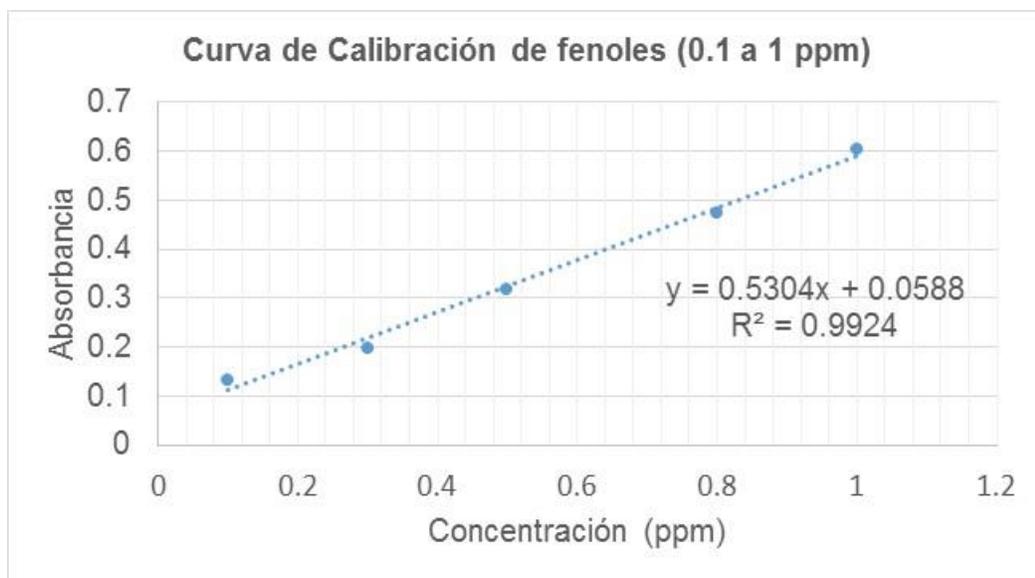


Figura 16. Curva de calibración 1 a 20 ppm expresada en absorbancia Vs concentración en ppm.

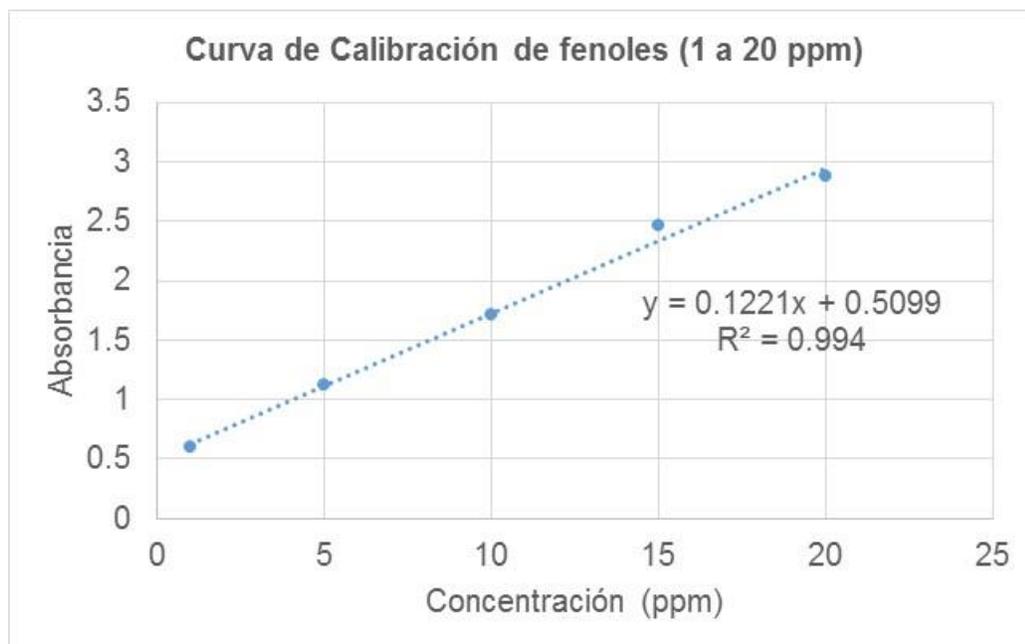
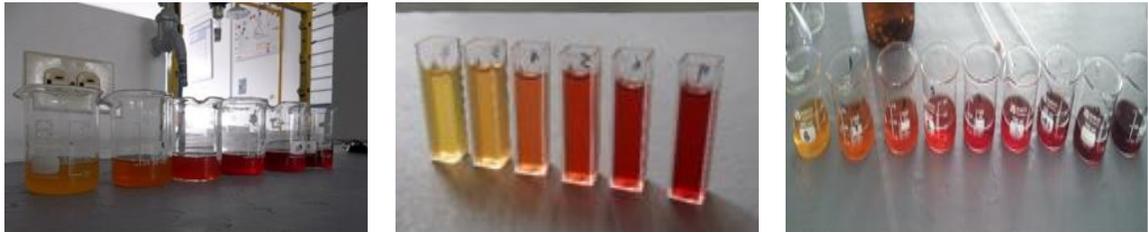


Figura 17. Reacción de la 4-aminoantipirina a diferentes concentraciones de fenol.



Basándose en las curvas de calibración obtenidas, expresadas en las figuras 15 y 16, se observa que el índice de correlación tanto a concentraciones pequeñas ($R^2= 0.9924$) como a concentraciones altas ($R^2= 0.994$), presentan una buena linealidad, la cual no se aleja mucho de su valor ideal ($R^2=1$), lo que da un alto grado de confiabilidad para la cuantificación posterior.

5.4. Caracterización de Bentonita Natural

5.4.1. Potencial de Hidrogeno (pH):

El potencial de hidrogeno es característico de cada material arcilloso. En este caso, la muestra, bentonita tipo montmorillonita tiene un pH ligeramente básico en un rango de 8,8 a 9,6.

Tabla 8. Resultados experimentales para la determinación del pH de la muestra de bentonita.

Temperatura (°C)	pH
24	8,94
26,7	8,90
28,4	8,83

Según los resultados expresados en la tabla 8, a las diferentes temperaturas y basándose en la norma técnica colombiana NTC 2271, la muestra se define analíticamente como **Tipo 1**, la cual la hace apta para su empleo en la industria química y útil en la perforación de pozos de petróleo. Se debe considerar que el pH de la muestra cambia debido a los tratamientos empleados para su activación, lo que demuestra que esta variable es directamente proporcional a la capacidad de adsorción que tiene la muestra para la remoción final de fenoles totales.

5.4.2. Humedad:

La norma técnica colombiana NTC 2096 [64], define que el porcentaje máximo de humedad que debe contener la bentonita después del procedimiento de secado a 105°C, es de 10%.

Tabla 9. Resultados experimentales para la obtención del porcentaje de humedad.

Parámetro	Peso (g)
Capsula más muestra húmeda (A)	21,3763
Cápsula más muestra seca (B)	21,3367
Peso inicial de muestra (M)	1,0047

Teniendo en cuenta la tabla 9 y realizando el cálculo respectivo, el porcentaje de humedad de la muestra es de 3,9395% lo que indica que cumple con los requisitos para ser empleada en el análisis, sin embargo hay que tener en cuenta que el porcentaje de humedad es considerablemente bajo, lo que indica que la muestra fue sometida, a un secado previo antes de realizar el tratamiento mecánico con el fin de adquirir una granulometría menor. Es de resaltar que una baja humedad, puede causar que la matriz tenga una estabilidad de superficie baja, la cual se espera aumentar con los tratamientos de activación.

5.4.3. Granulometría en seco

La distribución del tamaño de partícula es uno de los parámetros texturales determinantes de las propiedades de retención de un sólido y, por tanto, de los fenómenos de transporte de solutos a través de un sólido poroso. El análisis de la granulometría, permite evidenciar la presencia de impurezas, además de conocer el porcentaje de partículas de diámetros inferiores a 2 μm ya que esta fracción es la que posee la mayor superficie específica y por lo tanto es la que interviene fundamentalmente en los procesos de adsorción.

Tabla 10. Resultados experimentales para la obtención de la granulometría de la muestra.

% Retención	
Tamiz No. 100	Tamiz No. 200
60,14	21,99

Según la tabla 10, el porcentaje medio de la fracción arcillosa ($<2 \mu\text{m}$) es de 21,99%, mientras que la fracción limo fino ($20 - 2 \mu\text{m}$) es de 60,14%; estos resultados pueden constatar que la composición de la bentonita es rica en minerales. El bajo contenido en fracción arcilla es debido a la existencia de agregados de difícil remoción. Hay que tener en cuenta que este parámetro en la muestra de bentonita puede variar dependiendo del tratamiento empleado para su activación ya que se puede modificarse su distribución granulométrica y por lo tanto afecta las propiedades fisicoquímicas del material de manera significativa. Finalmente la granulometría estará determinada por la composición del complejo del aluminosilicato y por los procesos de disolución-precipitación de fases de baja cristalinidad.

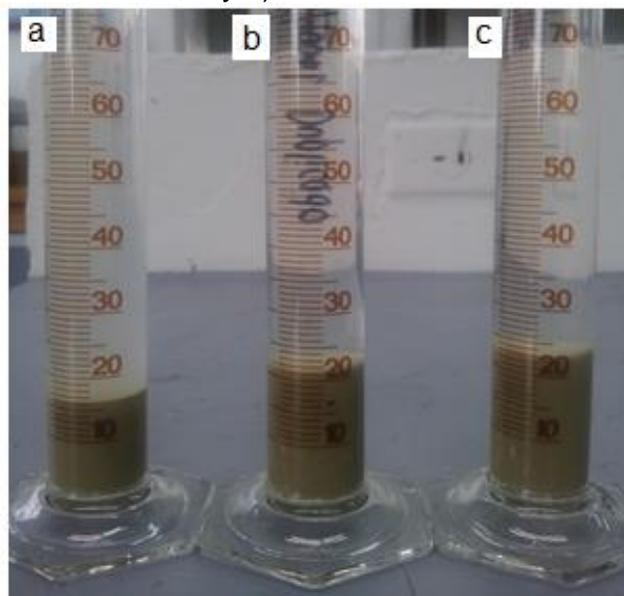
5.4.4. Poder de Hinchamiento

Tabla 11. Resultados experimentales del hinchamiento de la muestra de bentonita.

Hinchamiento	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$	Agua destilada
24 cm^3	13 cm^3

Teniendo en cuenta la tabla 11 y según la norma técnica colombiana NTC 2271, la muestra de bentonita se considera apta para ser utilizada en tratamientos químicos, sin embargo debe tenerse en cuenta que el comportamiento frente al poder de hinchamiento varía del tipo de muestra. Según la bibliografía, la bentonita se encuentra en dos formas; Sódica o Cálctica; siendo la bentonita sódica, la que presenta mayor poder de hinchamiento frente a la cáctica.

Figura 18. Resultados del análisis del poder de hinchamiento en a) Agua destilada; b y c) Laurilsulfato de sodio.



Por lo anterior, y teniendo en cuenta que al realizar el procedimiento modificando la matriz de absorción, se observa en la figura 18 que la muestra no presenta una expansión relevante, la cual es considerada un parámetro característico en bentonita sódica, lo que da indicios de que la muestra de análisis es posiblemente, una bentonita cálcica. Para confirmar la veracidad de la prueba, posteriormente se analizará detalladamente la composición química de la muestra mediante espectrometría de absorción atómica y EDS.

5.5. Caracterización química de bentonita natural

La caracterización de los componentes amorfos en la muestra de bentonita, se realiza mediante la obtención del porcentaje de óxidos por medio de una digestión acida con ácido nítrico a temperatura controlada y su posterior determinación por absorción atómica y los hidróxidos de silicio-aluminio mediante fusión con carbonato de calcio y posterior proceso de precipitación.

5.5.1. Análisis de metales solubles mediante absorción atómica

El proceso de digestión acida se emplea para eliminar interferencias debido a la presencia de agregados y convertir los metales presentes en la muestra, a una forma en las que puedan ser analizados por los métodos convencionales.

La digestión que se realiza a la muestra con el fin de obtener sus respectivos nitratos, como se observa en la figura 19, proporciona una matriz adecuada para la determinación de metales mediante espectrofotometría de absorción atómica. Hay que tener en cuenta que la digestión no es completa ya que el ácido nítrico no ataca al aluminosilicato, sino a los cationes superficiales presentes; por tal razón se emplea un método de análisis gravimétrico para la obtención de estos metales.

Figura 19. Montaje empleado en la digestión acida de la muestra de bentonita.



A continuación, se presentan los datos obtenidos en la determinación de los metales presentes en la muestra de bentonita; se obtuvo 5 mL de muestra, luego de la digestión, a los cuales se le realizaron diferentes diluciones con el propósito de obtener un dato preciso dentro de las curvas de calibración estándar de los equipos de absorción atómica de llama.

Para cada una de las determinaciones, se realizan el análisis por triplicado con el fin de obtener un promedio de lectura de concentración adecuado.

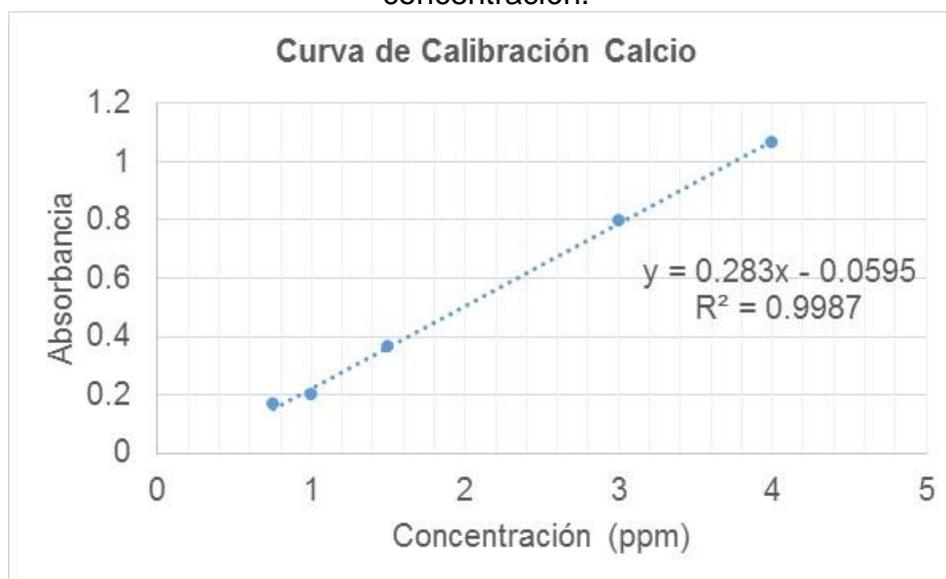
5.5.1.1. Determinación de Calcio

Se emplea un factor de dilución de 2000 para esta determinación.

Tabla 12. Datos curva de calibración de Calcio y de análisis de muestra expresados en ppm y absorbancia.

Muestra	[ppm]	Abs
P1	0,75	0,1694
P2	1	0,2023
P3	1,5	0,3653
P4	3	0,7982
P5	4	1,0679
D1	0,9608	0,2124
D2	1,0053	0,225
D3	1,1719	0,273

Figura 20. Curva de calibración de Calcio expresada en absorbancia Vs concentración.



Finalmente, concorde a la ecuación de la curva de calibración expresada en la figura 20 y el factor de dilución empleado, se obtiene que la concentración de Calcio expresado en porcentaje de Oxido de Calcio (CaO) es de 5,8318%.

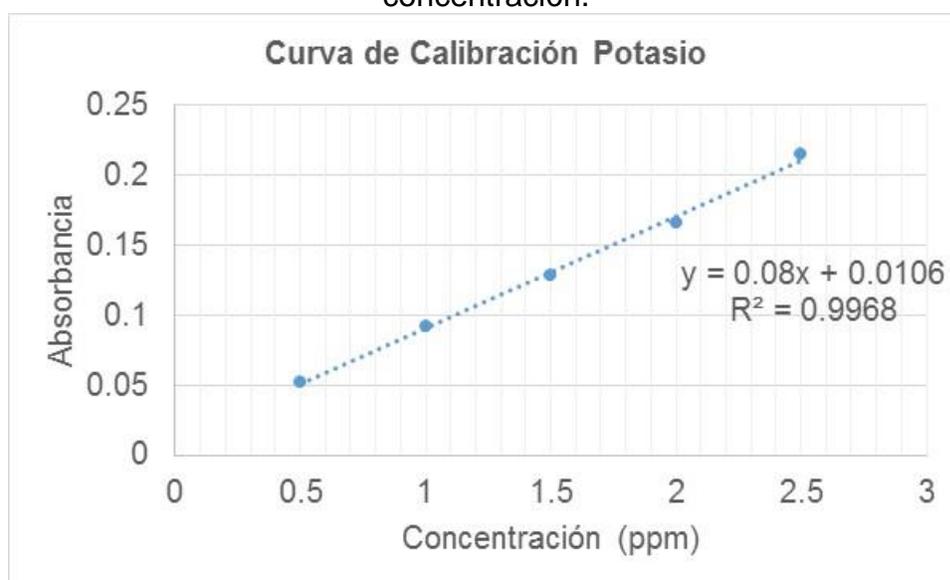
5.5.1.2. Determinación de Potasio

Se emplea un factor de dilución de 200 para esta determinación.

Tabla 13. Datos curva de calibración de Potasio y de análisis de muestra expresados en ppm y absorbancia.

Muestra	[ppm]	Abs
P1	0,5	0,052
P2	1	0,092
P3	1,5	0,128
P4	2	0,166
P5	2,5	0,215
D1	1,9174	0,164
D2	1,9113	0,164
D3	1,8399	0,161

Figura 21. Curva de calibración de Potasio expresada en absorbancia Vs concentración.



Finalmente, de acuerdo a la ecuación obtenida en la curva de calibración expresada en la figura 21 y el factor de dilución empleado, se obtiene que la concentración de Potasio expresado en porcentaje de Oxido de Potasio (K_2O) es de 1,8171%.

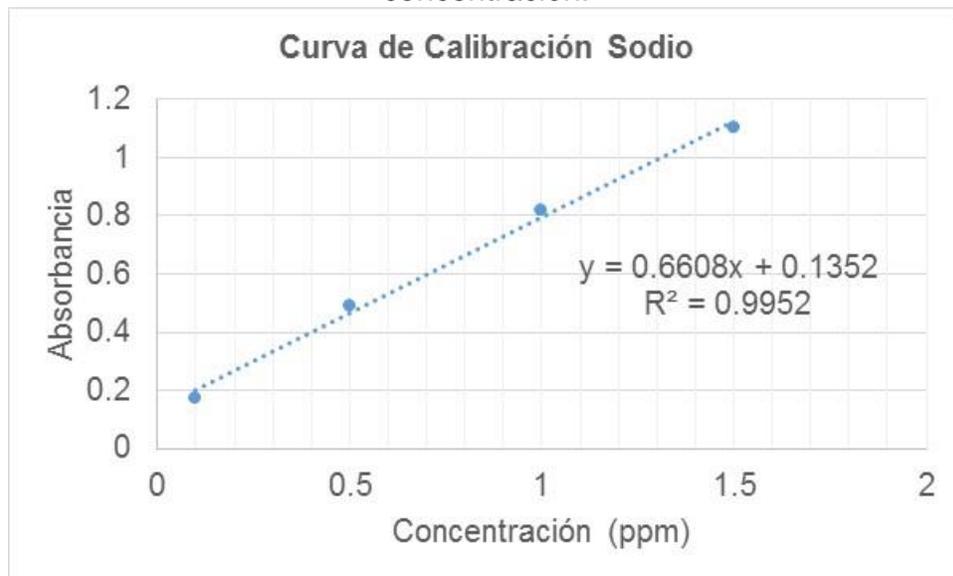
5.5.1.3. Determinación de Sodio

Se emplea un factor de dilución de 4000.

Tabla 14. Datos curva de calibración de Sodio y de análisis de muestra expresados en ppm y absorbancia.

Muestra	[ppm]	Abs
P1	0,1	0,1746
P2	0,5	0,4922
P3	1	0,8174
P4	1,5	1,105
D1	0,4311	0,3892
D2	0,4563	0,4066
D3	0,4568	0,4070

Figura 22. Curva de calibración de Sodio expresada en absorbancia Vs concentración.



Finalmente, teniendo en cuenta la ecuación de la curva de calibración expresada en la figura 22 y el factor de dilución empleado, se obtiene que la concentración de Sodio expresado en porcentaje de Óxido de Sodio (Na_2O) es de 3,0320%.

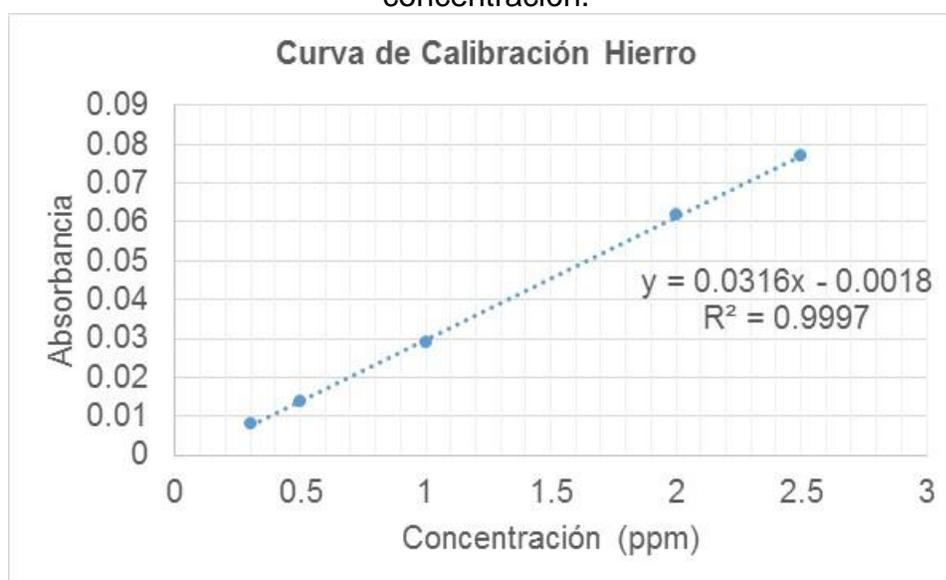
5.5.1.4. Determinación de Hierro

Se emplea un factor de dilución de 2000.

Tabla 15. Datos curva de calibración de Hierro y de análisis de muestra expresados en ppm y absorbancia.

Muestra	[ppm]	Abs
P1	0,3	0,008
P2	0,5	0,014
P3	1	0,029
P4	2	0,062
P5	2,5	0,077
D1	0,3197	0,009
D2	0,306	0,008
D3	0,2927	0,008

Figura 23. Curva de calibración de Hierro expresada en absorbancia Vs concentración.



Finalmente, basándose en la ecuación de la curva de calibración expresada en la figura 23 y el factor de dilución empleado, se obtiene que la concentración de Hierro expresado en porcentaje de Óxido de Hierro (Fe_2O_3) es de 3,4818%.

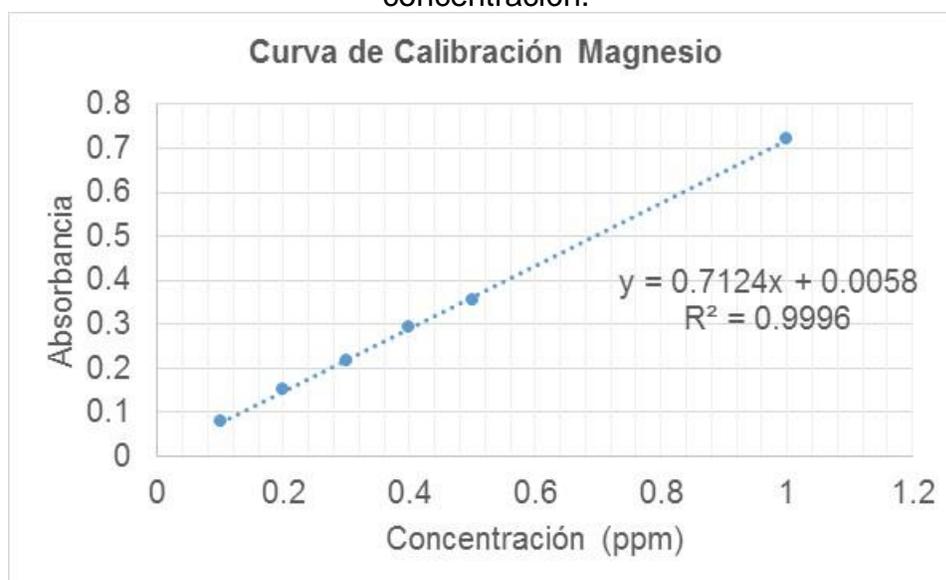
5.5.1.5. Determinación de Magnesio

Se emplea un factor de dilución de 2000.

Tabla 16. Datos curva de calibración de Magnesio y de análisis de muestra expresados en ppm y absorbancia.

Muestra	[ppm]	Abs
P1	0,1	0,078
P2	0,2	0,152
P3	0,3	0,218
P4	0,4	0,293
P5	0,5	0,354
P6	1	0,721
D1	0,6071	0,438
D2	0,6082	0,439
D3	0,5787	0,418

Figura 24. Curva de calibración de Magnesio expresada en absorbancia Vs concentración.



Finalmente, considerando la ecuación de la curva de calibración expresada en la figura 24 y el factor de dilución empleado, se obtiene que la concentración de Magnesio expresado en porcentaje de Óxido de Magnesio (MgO) es de 3,9335%.

5.5.2. Análisis gravimétrico del aluminosilicato

5.5.2.1. Determinación del contenido de SiO₂

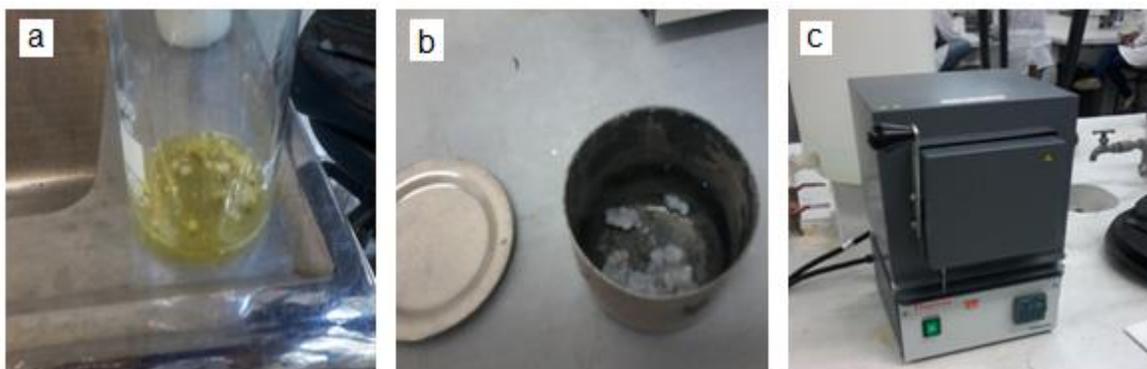
Desde el punto de vista analítico, los silicatos se dividen en 2 grupos dependiendo de su grado de descomposición frente al ácido clorhídrico. Para poder determinar el contenido de silicio presente en la muestra de bentonita, se realiza una fundición en carbonato de sodio con el fin de obtener el silicato de sodio que reacciona considerablemente frente al ácido clorhídrico, para formar cloruros de sílice soluble (véase figura 25.a). Al evaporar hasta sequedad, la sílice se separa como SiO₂.XH₂O que luego se extrae con ácido clorhídrico diluido para disolver las sales de aluminio. Finalmente el proceso de calcinación del residuo, permite transformar el silicato en forma de SiO₂.

Tabla 17. Datos experimentales para la determinación del contenido de SiO₂.

Parámetro	Peso (g)
Crisol inicial (A)	38,5981
Muestra (M)	0,5037
Crisol final (B)	39.0664

Según los datos de la tabla 17, y el posterior cálculo, se tiene que el contenido de óxido de silicio perteneciente a la muestra es de 62,8350%, el cual se encuentra dentro de los márgenes estándar para arcillas de tipo bentonita (60-65%).

Figura 25. Tratamiento experimental de la muestra para la obtención del contenido de SiO₂. a). Dilución de la muestra. b). Residuo obtenido c). Mufla para calcinar.



5.5.2.2. Determinación de Al_2O_3

Al realizar la extracción de las sales solubles, provenientes del procedimiento de obtención de SiO_2 , se obtiene una fiola que permite realizar el análisis gravimétrico cuantitativo de R_2O_3 , conocido como una mezcla de iones del grupo III, en este caso, la especie que marca las condiciones de precipitación es el ion aluminio, el cual tiene características anfotéricas.

Para la formación del hidróxido de aluminio mediante calentamiento, se realiza la adición del peróxido de hidrogeno, acetato de amonio e hidróxido de amonio con el fin de garantizar el pH óptimo de precipitación. Finalmente al realizar la calcinación del precipitado se asegura que la muestra pierda el contenido de agua, ya que tiende a ser higroscópico.

Tabla 18. Resultados experimentales para la determinación de Al_2O_3 .

Parámetro	Peso (g)
Crisol inicial (A)	43,6758
Muestra (M)	0,5037
Crisol final (B)	43,7885

Según la tabla 18, se tiene que el contenido de óxido de aluminio presente en la muestra, es de 18,8926%. Es importante resaltar que la muestra obtenida después de la calcinación es higroscópica, ya que para asegurar la estabilidad del óxido era necesario realizar la calcinación a 1200°C , por lo cual el porcentaje total de la caracterización se presenta con porcentaje de pérdidas.

Figura 26. Comportamiento experimental de la precipitación del $\text{Al}(\text{OH})_3$ a pH neutro.



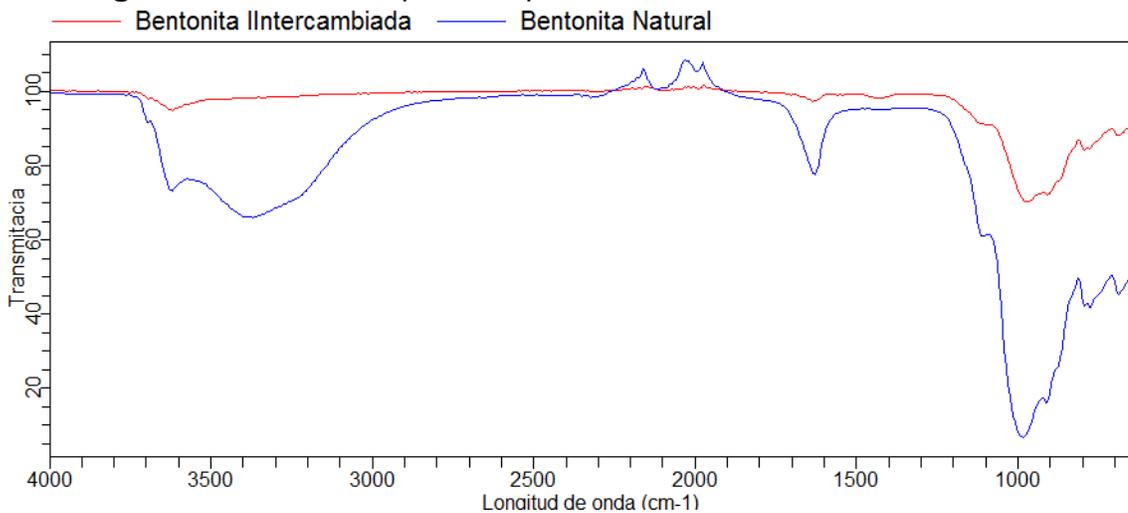
5.6. Capacidad de Intercambio catiónico

Luego de realizar el tratamiento descrito para la obtención de la capacidad de intercambio catiónico, se realiza la respectiva dilución de la muestra, con el fin de garantizar un dato confiable dentro de la curva de calibración. Teniendo en cuenta el resultado de la lectura en el equipo de absorción atómica, la ecuación de la curva estándar de Calcio, expresados en la tabla 19 y el factor de dilución empleado (400), se obtiene que la CIC es de 68.4252 meq/100g de bentonita.

Tabla 19. Datos curva de calibración de Calcio y de análisis de muestra para CIC, expresados en ppm y absorbancia.

Muestra	[ppm]	Abs
P1	0,75	0,1694
P2	1	0,2023
P3	1,5	0,3653
P4	3	0,7982
M	1,4380	0,3451

Figura 27. Análisis IR para del procedimiento de intercambio catiónico.



Según la figura 27, puede observarse que existe un cambio considerable en la región de elongación de la montmorillonita, lo que demuestra que existe una modificación en las fases cristalinas de la estructura y que la gran mayoría de los cationes fueron intercambiados. Se debe tener en cuenta que el análisis se expresa

como capacidad de intercambio catiónico total, que equivale a la suma de los cationes interlaminares de Na, Ca, Mg y K.

El resultado obtenido, demuestra que la muestra empleada se encuentra dentro de los parámetros característicos de una arcilla tipo bentonita, sin embargo cabe resaltar que se encuentra dentro de un rango de 60 a 80 meq/100g, el cual es el rango específico para montmorillonitas cálcicas.

En la tabla 20, se resumen los resultados de la caracterización. El análisis de composición química de la muestra de bentonita natural indica que la arcilla se encuentra dentro de los rangos de valores reportados en la bibliografía para minerales tipo montmorillonita. Se debe tener en cuenta que el porcentaje total de la muestra es de 99,82%, esto se debe a que en el análisis gravimétrico, pueden existir pérdidas por calcinación. Por otra parte, la muestra presenta un valor de CIC considerablemente alto, por lo cual es seleccionada para su posterior tratamiento de organoactivación.

Tabla 20. Resumen de la caracterización realizada a la muestra de bentonita natural en base seca.

Análisis químico			
SiO₂	Al₂O₃	pH	8,90
62,84	18,89	Humedad (%)	3,94
Fe₂O₃	MgO	Hinchamiento (cm³)	Agua 13
3,48	3,93		LSS 24
Na₂O	CaO	Granulometría (<2 μm)	21,99%
3,03	5,83		
K₂O	Perd.	CIC (meq/100 g)	68,4252
1,81	0,16		

Con respecto al porcentaje de cationes, puede observarse que la composición en Calcio es significativamente mayor que la composición en Sodio, lo que da indicios que sea el Calcio el que se encuentre libre como catión interlaminar, siendo este el catión intercambiable en el proceso de activación. Los contenidos de Sodio y Potasio sugieren que la muestra proporciona una menor expandibilidad, ya que los valores son relativamente bajos, lo que da a conocer que la muestra de partida presenta un contenido poco representativo de fases arcillosas. La composición en aluminio y magnesio es representativa, esto se debe las sustituciones isomórficas de Mg por Al en las capas en las capas octaédricas y de Al por Si en las tetraédricas. Generalmente, Se estima que una bentonita es sódica o cálcica cuando alguno de estos elementos es predominante. De acuerdo al análisis de composición química,

se obtiene que la muestra es una bentonita cálcica con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.33 lo que permite concebir una mayor estabilidad frente a la activación ácida y una mayor adsorción frente a la activación salina. Debe tenerse en cuenta que los porcentajes pueden variar dependiendo del origen de la muestra y la presencia de impurezas representativas.

5.7. Activación química de bentonita natural

5.7.1. Activación ácida

Según la figura 28, al realizar el tratamiento ácido de la muestra de bentonita, se observa que existen cambios en la textura, evidenciándose un cambio de color y una disminución en el tamaño de partícula. Esto se debe a que el ataque del ácido sulfúrico promueve la remoción de impurezas, lo cual permite el intercambio catiónico de los iones intercambiables por hidrogeno. Se espera en la muestra un incremento en el área superficial y un aumento en las propiedades de adsorción la cual se puede comprobar, mediante el análisis por microscopia electrónica de barrido. Se debe tener en cuenta que el tiempo de contacto de la solución activante con la muestra es relativamente corto, lo que asegura que no se realiza un cambio en la estructura de la arcilla.

Figura 28. Proceso de activación química ácida mediante agitación magnética constante.



5.7.2. Activación salina (HDTMA)

En el proceso de activación salina, se observa en la figura 29 que al adicionar el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, hay un aumento en la viscosidad de la solución que conlleva a una expansión de la muestra dentro del recipiente bastante considerable. Esto se debe a que el intercambio catiónico aumenta el espacio interlaminar de la arcilla debido a la nube electrónica producida por el catión de amonio cuaternario. Hay que tener en cuenta que este incremento no conlleva a un cambio estructural, sino que hay una mejora en las propiedades fisicoquímicas de la muestra obteniendo un área superficial mayor lo que genera espacios apolares que favorecen la adsorción de compuestos orgánicos como el fenol.

Figura 29. Proceso de activación salina mediante agitación magnética constante.



5.7.3. Activación ácida con anclaje salino

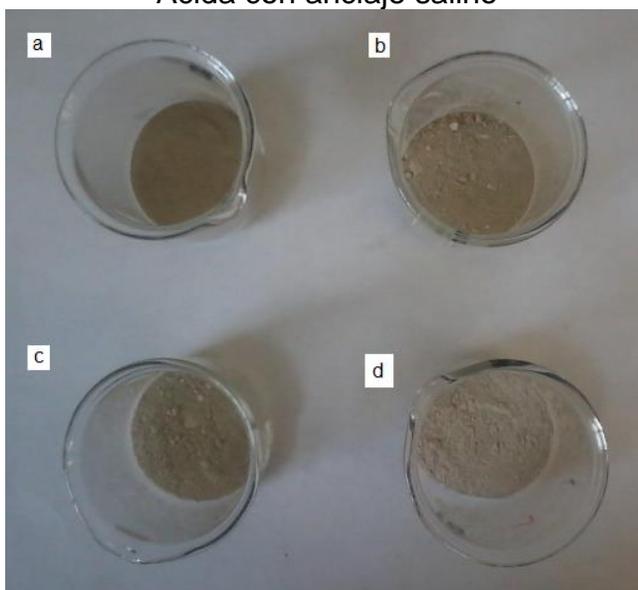
A diferencia del tratamiento de activación salina, al emplear la bentonita activada anteriormente con ácido, se observa en la figura 30 que no se presenta la misma expansión, esto puede deberse a que el área superficial de la muestra ácida era mucho mayor con respecto a la natural y hubo un intercambio catiónico más efectivo, lo que da indicios que la concentración del catión de amonio cuaternario en la superficie de la muestra es mayor. Esta afirmación puede comprobarse mediante espectroscopia infrarroja y microscopia electrónica de barrido.

Figura 30. Diferencia de viscosidad final entre el proceso de activación salina y el de activación ácida con anclaje.



Finalmente, en la figura 31, se observan los resultados de las activaciones químicas de la arcilla.

Figura 31. Comparación final entre arcillas; a) Natural, b) Ácida, c) Salina y d) Ácida con anclaje salino



5.8. Espectroscopia Infrarroja

La identificación de los grupos funcionales y magnitud de las fuerzas interatómicas presentes tanto en la bentonita natural como en las bentonitas activadas, se

obtuvieron a partir de los datos de espectroscopia infrarroja. En las figuras 32, 33,34, 35 y 36 se presentan los espectros en función del porcentaje de transmitancia.

Figura 32. Análisis IR de la muestra de bentonita natural seca.

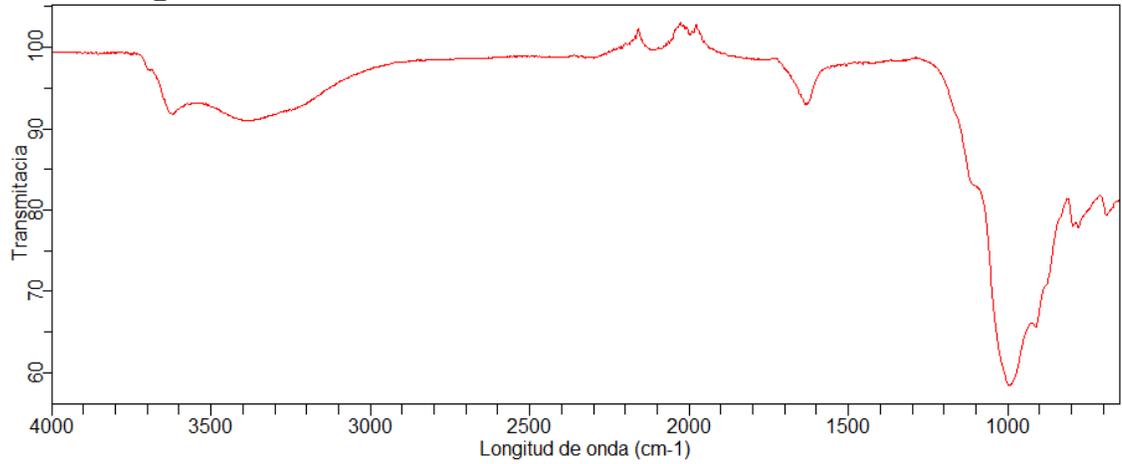


Figura 33. Análisis IR de la muestra de bentonita acida.

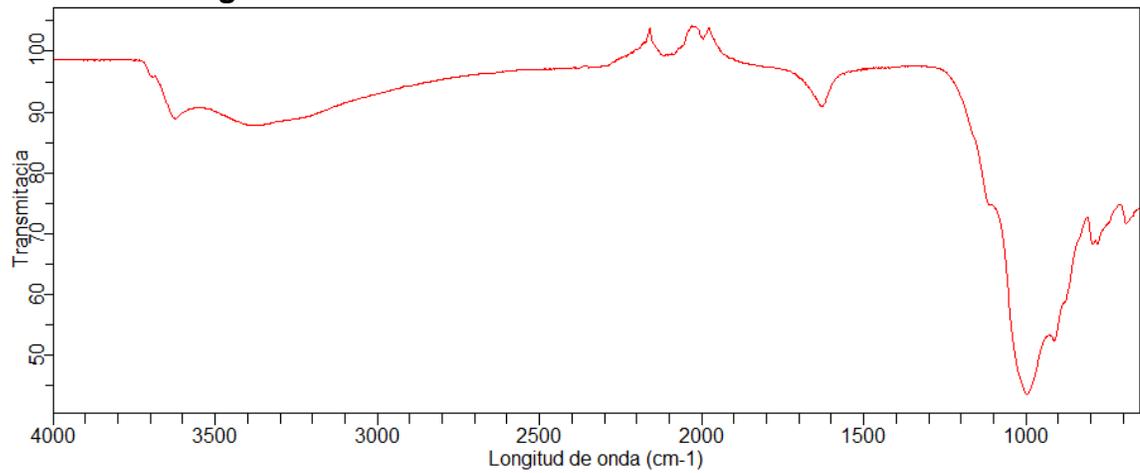


Figura 34. Análisis IR de la muestra de bentonita HDTMA.

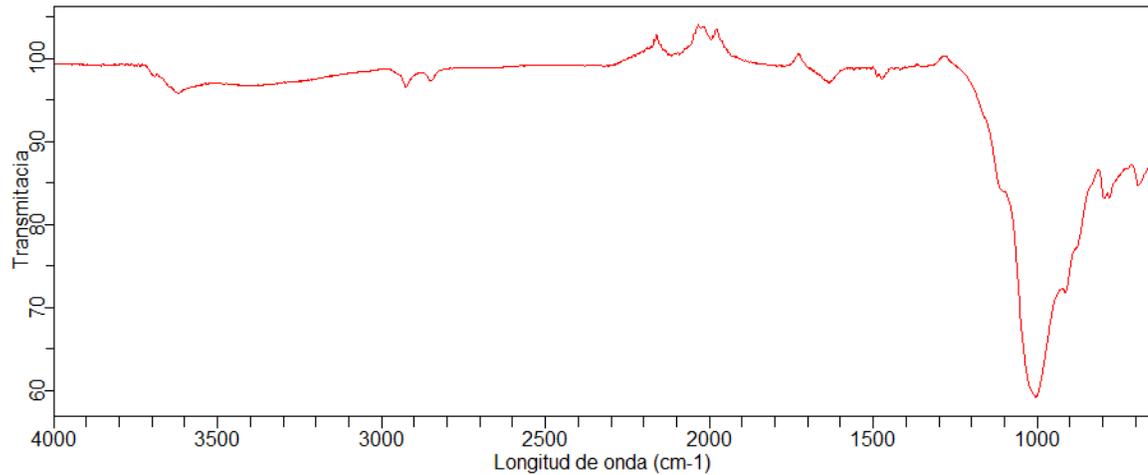


Figura 35. Análisis IR de la muestra de Bentonita ácida con anclaje salino.

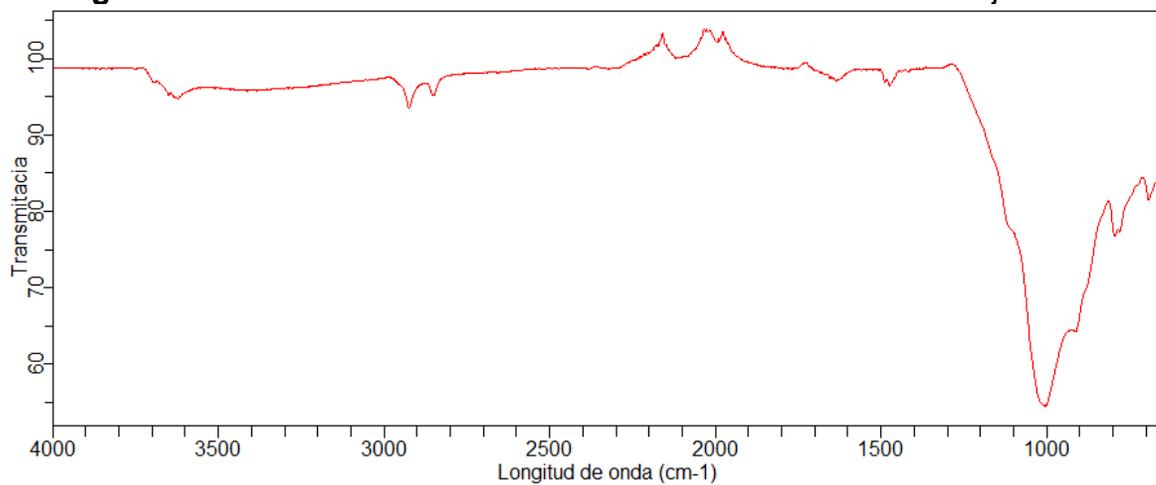
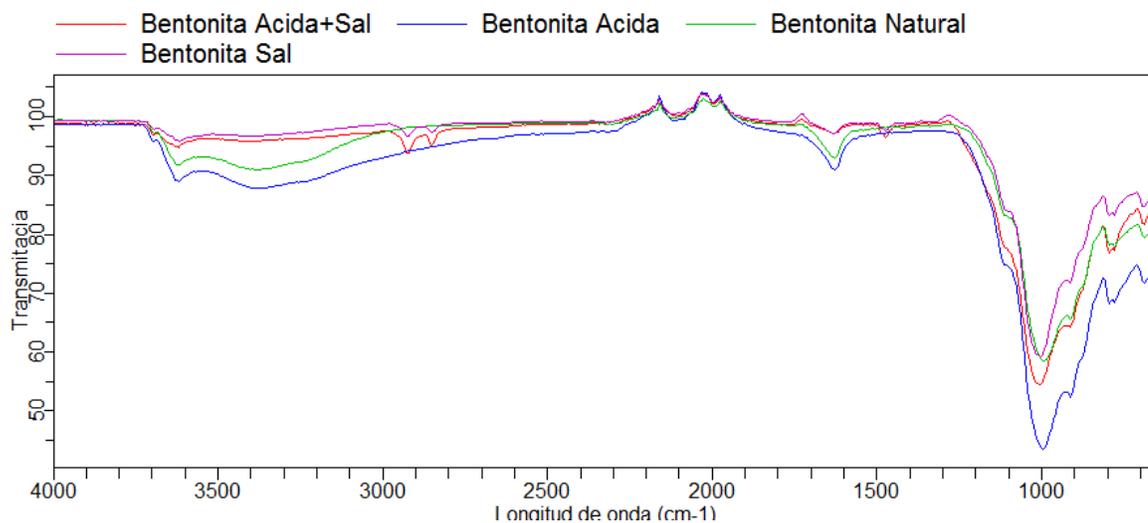


Figura 36. Análisis IR comparativo de las muestras de Bentonita empleadas.



En la figura 32, puede observarse las bandas características de montmorillonita a 3600 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} , que corresponden al alargamiento simétrico y asimétrico de C-H de alcano [65]. La región predominante entre 3600 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} es debido a la interacción de los grupos silanol (Si-OH-Al), Al-Al-OH y OH-Mg-Al situados en posiciones cristalográficas [66]. Específicamente, la banda en 3620 cm^{-1} proporciona información valiosa sobre la naturaleza de los cationes predominantes presentes en la capa octaédrica.

La cantidad de agua adsorbida en la bentonita está relacionada con las vibraciones de deformación del grupo H-O-H en 1664 cm^{-1} y las bandas entre 1042 cm^{-1} y 798 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento Si-O [67].

En la figura 33, correspondiente a la bentonita activada con ácido, es importante aclarar que no se observa cambios importantes sobre la estructura de la montmorillonita, sin embargo se observa de manera más clara la relación de intensidad de las vibraciones entre Al-Al-OH, OH-Mg-Al y Si-OH-Al [67].

En la figura 34, correspondiente a la bentonita activada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), se obtienen cambios significativos. Se observan vibraciones de estiramiento debido a la interacción entre los grupos metilo y metileno presentes en las cadenas de aminas, con bandas de absorción entre 2920 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} , característicos en organobentonitas [68], además se encuentra una banda menos expresada en 1470 cm^{-1} debido a las vibraciones de flexión del

catión de amonio cuaternario [69]. Se debe tener en cuenta que existe una influencia del surfactante en la arcilla, ya que se presenta una disminución de la intensidad de las vibraciones, sin embargo, se observa que no se obtiene una modificación a la estructura de la montmorillonita debido a la presencia de sus bandas características.

Finalmente, en la figura 35, correspondiente a la bentonita acida con anclaje salino, no se observan cambios aparentes, sin embargo se debe tener en cuenta que existe una disminución en la intensidad de las vibraciones, más específicamente entre 3000 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} lo que indica que existe mayor incidencia del catión de amonio cuaternario dando a conocer que la concentración del surfactante interfiere en las vibraciones de flexión de la organobentonita.

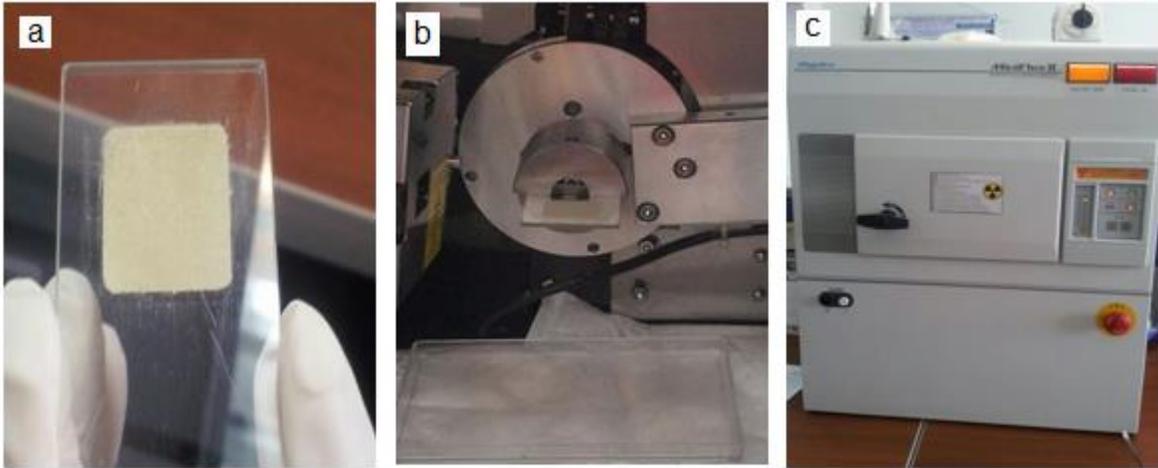
Cabe resaltar que según los espectros obtenidos, existen diferencias considerables entre los tratamientos realizados. La activación realizada con ácido aumenta la capacidad de estiramiento del grupo Si-OH-Al, mientras que la activación realizada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio genera un aumento en la intensidad de vibraciones de flexión. El tratamiento que se realizó a la bentonita acida para su posterior anclaje, demuestra que esta tiene mayor capacidad de soporte del catión de amonio cuaternario que la bentonita natural empleada en la activación salina.

5.9. Difracción de rayos X

Para la caracterización de las muestras por rayos x, se debe macerar la muestra para obtener un polvo lo más fino posible, después la muestra se pasa a un porta-muestras de manera que quede completamente plana para que la incidencia de los rayos x sobre la muestra sea uniforme.

Posterior a esto, el porta-muestras es llevado al interior del equipo, el cual debe estar cerrado antes de encender el tubo de rayos x.

Figura 37. a). Preparación de la muestra. b). Muestra dentro del equipo. c). Equipo empleado para el análisis.



De esta manera, se obtienen los siguientes difractogramas para cada tipo de muestra.

Figura 38. Patrón de difracción de rayos X para la bentonita natural.

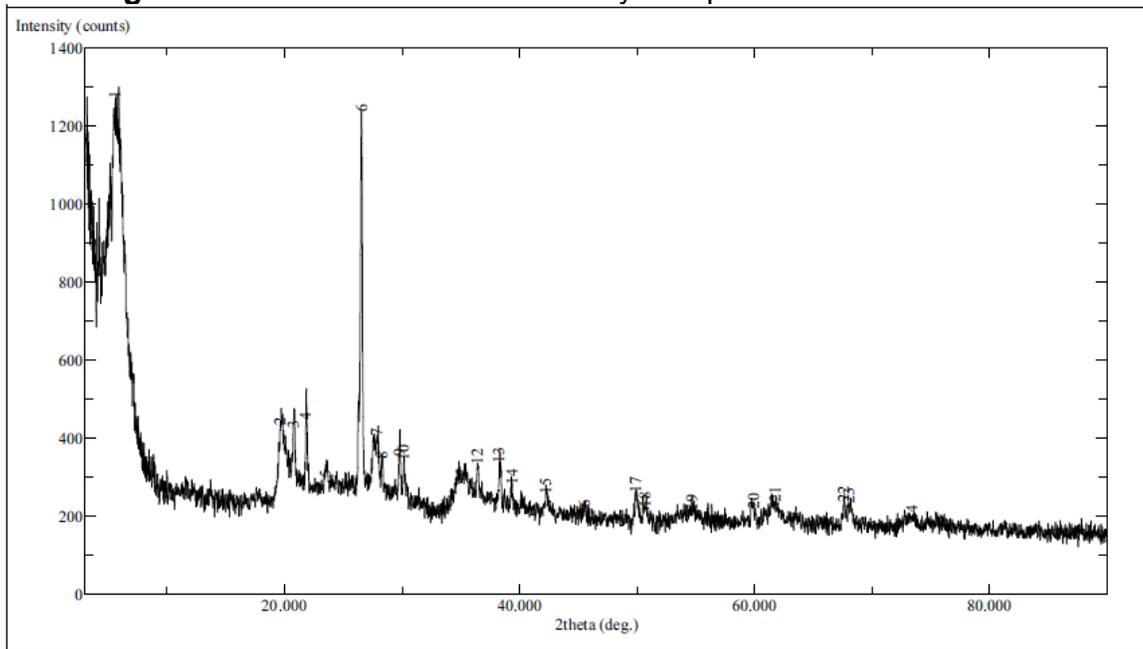


Figura 39. Patrón de difracción de rayos X de la arcilla natural (azul oscuro) con los respectivos DRX de los compuestos hallados: Anortita (rojo), Analcima (amarillo), Caolinita (gris), Clinocloro (azul claro), Montmorillonita (verde claro) [70].

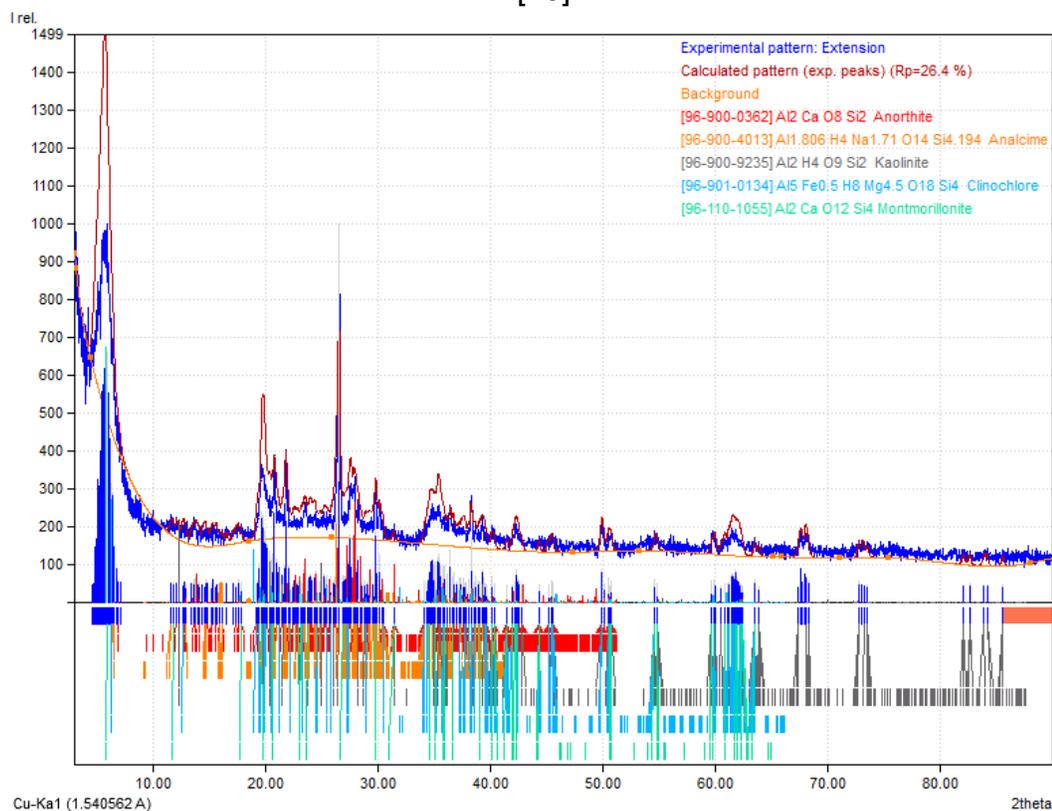


Tabla 21. Lista de fases coincidentes en la muestra de bentonita natural [70].

Entry	Formula sum	Name	Quant.(%)
96-900-0362	Al ₂ Ca O ₈ Si ₂	Anorthite	40.9
96-900-4013	Al _{1.806} H ₄ Na _{1.71} O ₁₄ Si _{4.194}	Analcime	27.6
96-900-9235	Al ₂ H ₄ O ₉ Si ₂	Kaolinite	16.8
96-901-0134	Al ₅ Fe _{0.5} H ₈ Mg _{4.5} O ₁₈ Si ₄	Clinocllore	11.6
96-110-1055	Al ₂ Ca O ₁₂ Si ₄	Montmorillonite	3.0

La figura 39 obtenida anteriormente a través del programa MATCH! 2 arroja que la bentonita natural empleada está constituida en su mayor parte por cinco estructuras cristalinas, siendo éstas la anortita con un porcentaje mayoritario del 40.9 %, en segundo lugar la analcima con un 27.6 %, seguido de la caolinita con un 16.8 %, en cuarto lugar el clinocloro con 11.6 % y como último constituyente se tiene la montmorillonita con un porcentaje del 3.0 %.

Figura 40. Patrón de difracción de rayos X para la bentonita activada con ácido.

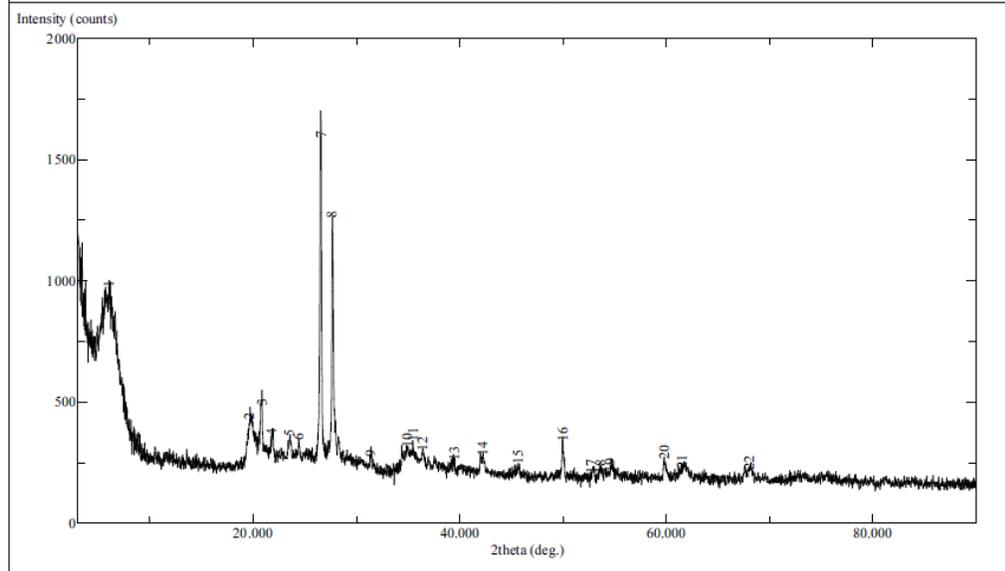


Figura 41. Patrón de difracción de rayos X de la arcilla activada con ácido (azul oscuro) con los respectivos DRX de los compuestos hallados: Analcima (gris), Anortita (naranja), Mordenita (verde oscuro), Clinocloro (azul claro), Montomorillonita (verde claro), Vermiculita (rojo) [70].

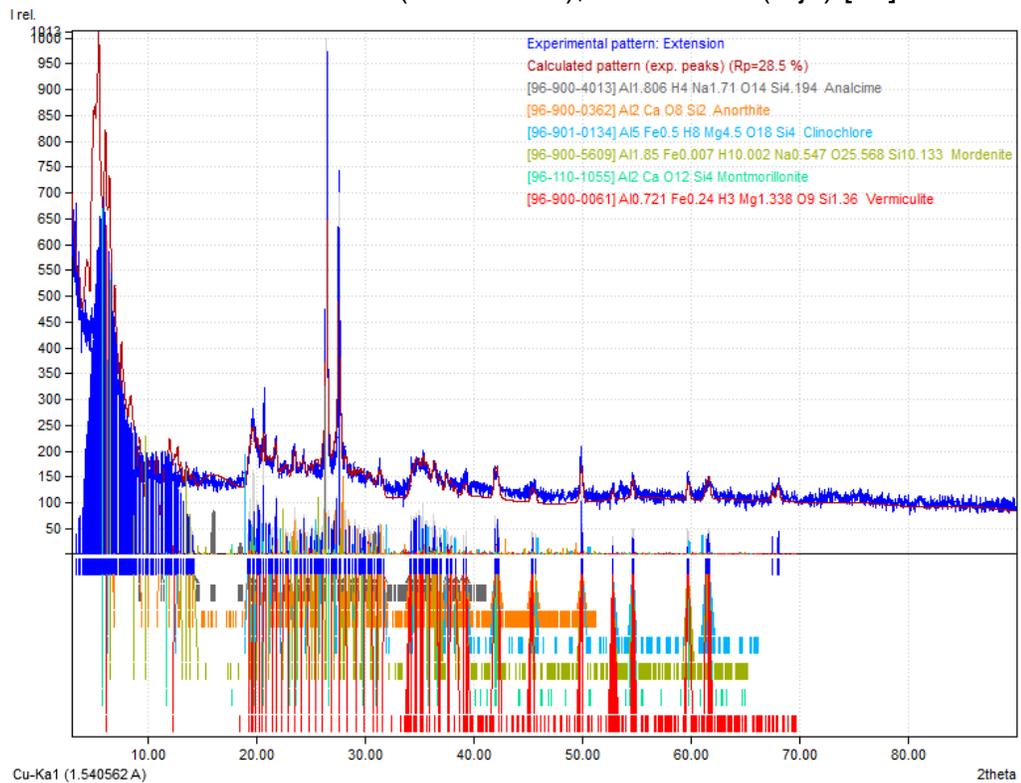


Tabla 22. Lista de fases coincidentes en la muestra de bentonita activada con ácido [70].

Entry	Formula sum	Name	Quant.(%)
96-900-4013	Al1.806 H4 Na1.71 O14 Si4.194	Analcime	41.8
96-900-0362	Al2 Ca O8 Si2	Anorthite	22.4
96-901-0134	Al5 Fe0.5 H8 Mg4.5 O18 Si4	Clinocllore	15.5
96-900-5609	Al1.85 Fe0.007 H10.002 Na0.547 O25.568 Si10.133	Mordenite	14.5
96-110-1055	Al2 Ca O12 Si4	Montmorillonite	2.9
96-900-0061	Al0.721 Fe0.24 H3 Mg1.338 O9 Si1.36	Vermiculite	2.9

La figura No. 41, muestra las fases cristalinas presentes en la bentonita activada con ácido para lo cual se tiene según la tabla 22 que en este caso prevalece la analcima con un 41.8 %, lo cual se debe en cierta parte a que la activación se lleva a cabo con ácido por lo cual se da el intercambio catiónico de iones H⁺, por lo cual se da un aumento en el porcentaje de dicha estructura cristalina; en segunda instancia se tiene la anortita con el 22.4 %, seguida del clinocloro con un 15.5 %, en cuarto lugar se presenta la mordenita con el 14.5 % y finalmente se encuentran dos fases cristalinas con el mismo porcentaje del 2.9 %, siendo éstas la montmorillonita y la vermiculita.

Figura 42. Patrón de difracción de rayos X para la bentonita con anclaje salino.

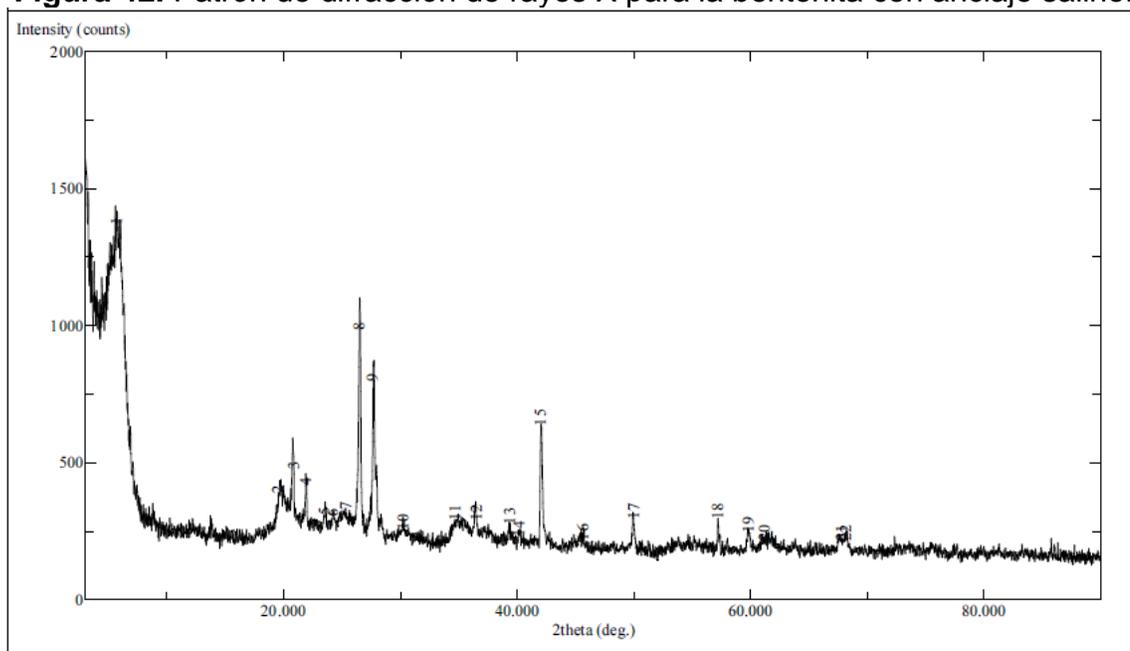


Figura 43. Patrón de difracción de rayos X de la arcilla activada con anclaje salino (azul oscuro) con los respectivos DRX de los compuestos hallados: Anortita (verde claro), Mordenita (rojo), Clinocloro (gris), Montmorillonita (azul claro), Vermiculita (naranja) [70].

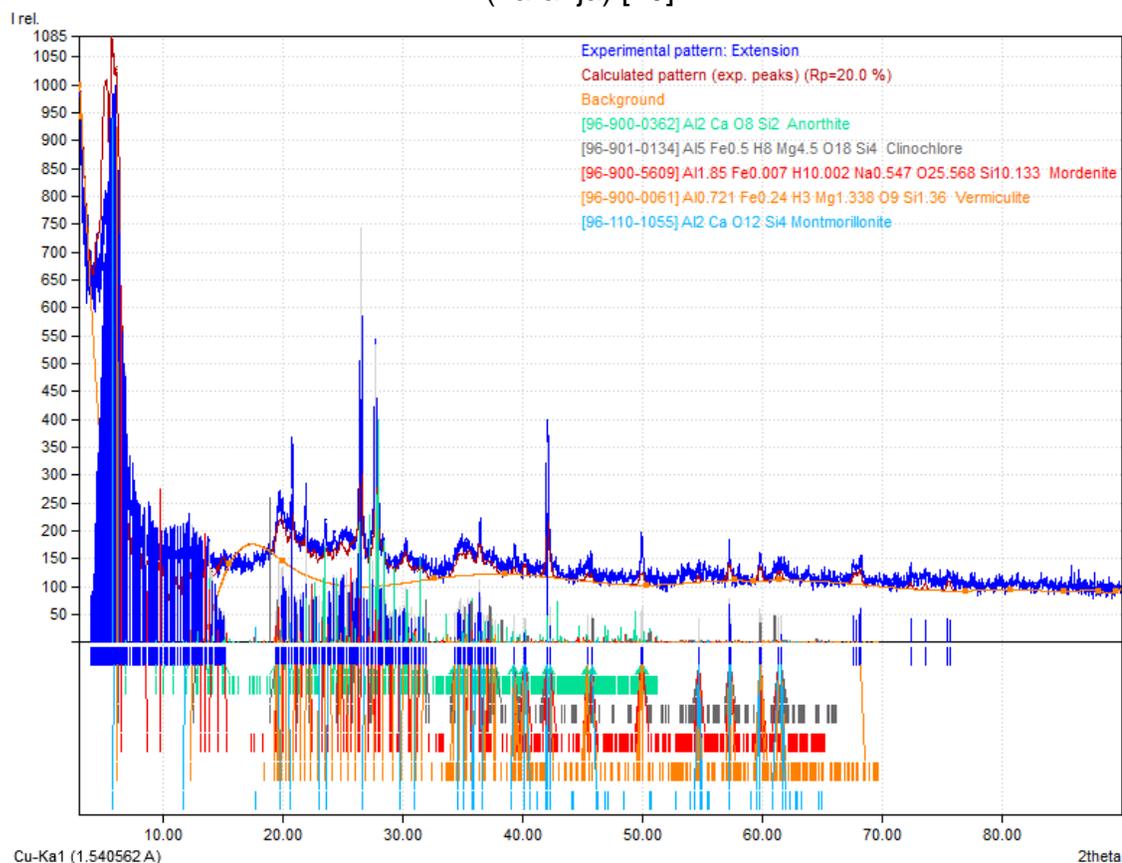


Tabla 23. Lista de fases coincidentes para la muestra de bentonita con anclaje salino [70].

<i>Entry</i>	<i>Formula sum</i>	<i>Name</i>	<i>Quant.(%)</i>
96-900-0362	Al ₂ Ca O ₈ Si ₂	Anorthite	58.7
96-901-0134	Al ₅ Fe _{0.5} H ₈ Mg _{4.5} O ₁₈ Si ₄	Clinocllore	18.1
96-900-5609	Al _{1.85} Fe _{0.007} H _{10.002} Na _{0.547} O _{25.568} Si _{10.133}	Mordenite	15.1
96-900-0061	Al _{0.721} Fe _{0.24} H ₃ Mg _{1.338} O ₉ Si _{1.36}	Vermiculite	4.1
96-110-1055	Al ₂ Ca O ₁₂ Si ₄	Montmorillonite	4.0

Al igual que la bentonita activada con ácido, se encuentra que para la bentonita con anclaje salino se presentan las mismas fases cristalinas, cambiando la proporción; sin embargo la analcima que no se hace presente para este tipo. Es posible que lo

anterior se deba a que el proceso de activación es diferente, lo cual puede demarcar algunas fases mientras que las otras quedan ocultas y no pueden ser detectadas es decir, para ésta última se tiene un porcentaje del 58.7 % en anortita, 18.1 % en clinocloro, 15.1 % en mordenita, 4.1 % en vermiculita y finalmente 4.0 % en montmorillonita.

Figura 44. Patrón de difracción de rayos X para la bentonita activada con ácido más anclaje salino.

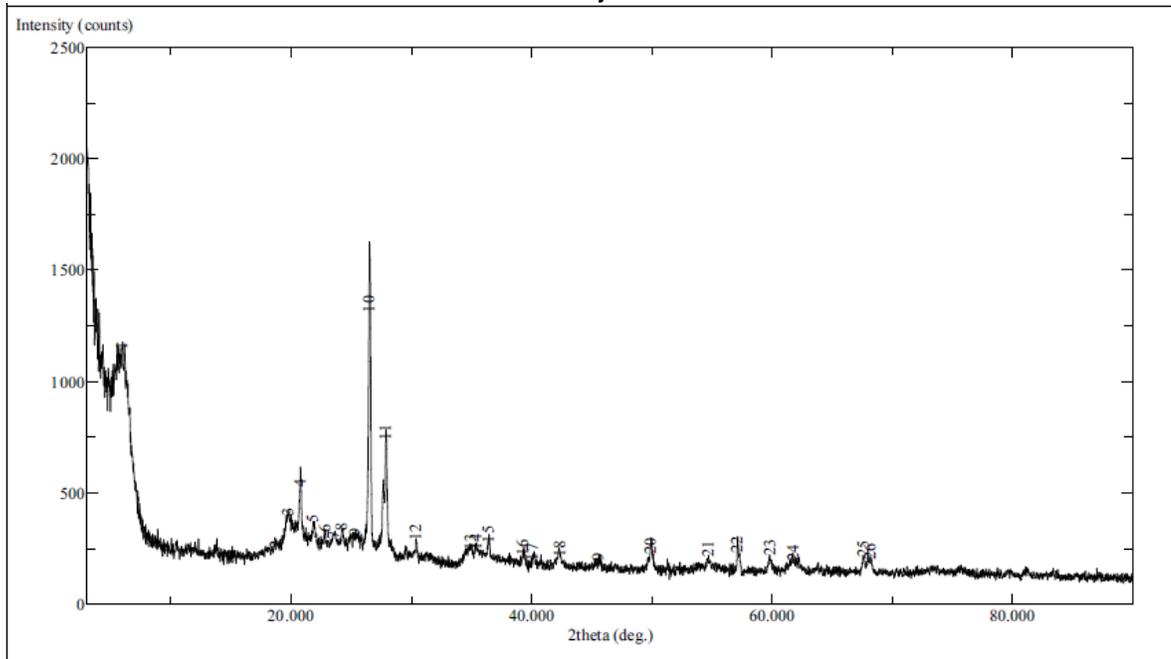


Figura 45. Patrón de difracción de rayos X de la arcilla activada con ácido más anclaje salino (azul oscuro) con los respectivos DRX de los compuestos hallados: Anortita (rojo), Mordenita (verde claro), Montmorillonita (azul claro), Vermiculita (naranja) [70].

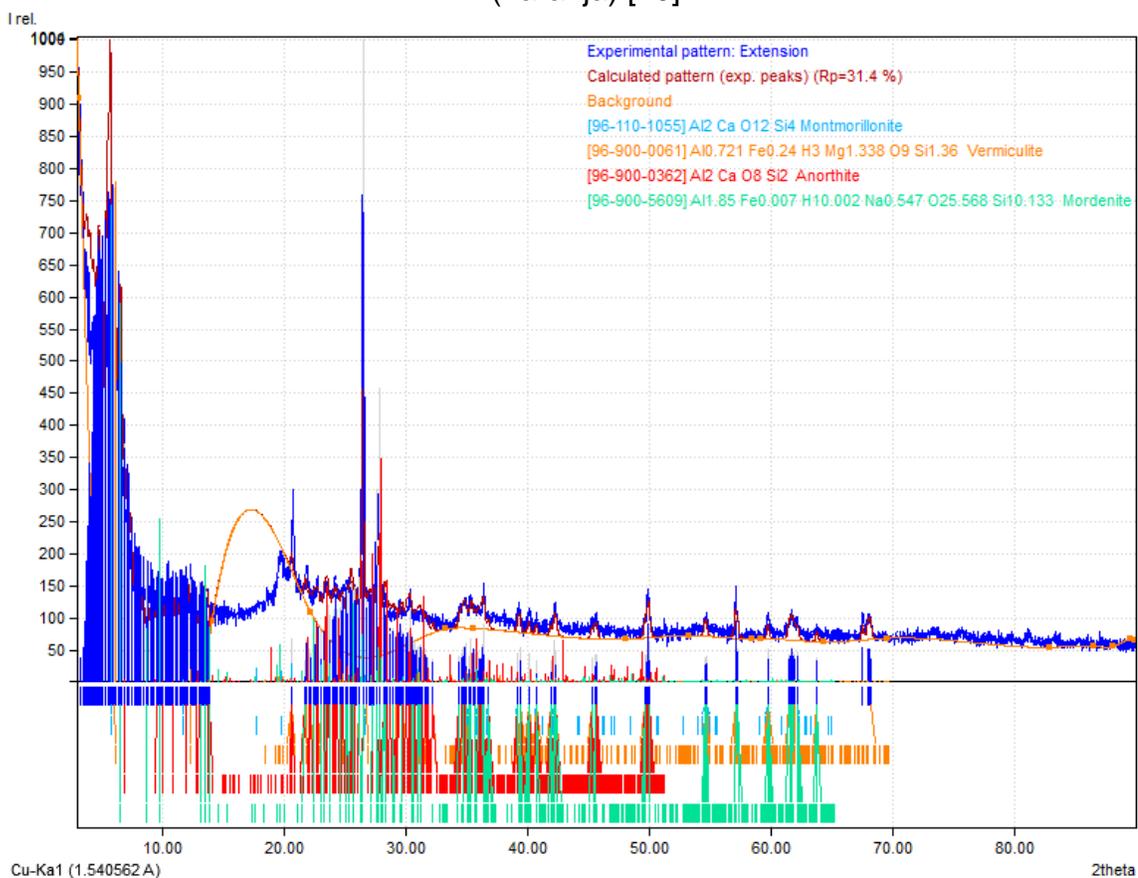


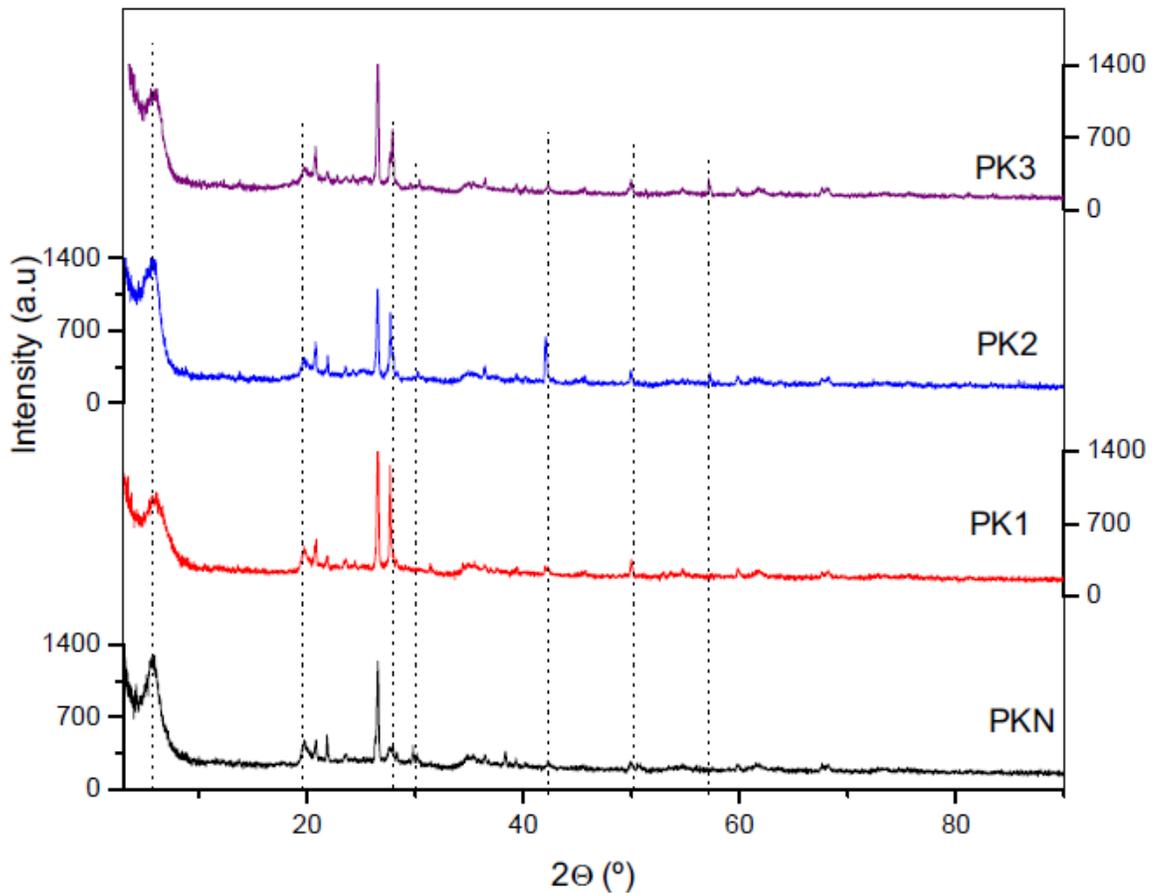
Tabla 24. Lista de fases coincidentes para la muestra de bentonita ácida más anclaje salino [70].

<i>Entry</i>	<i>Formula sum</i>	<i>Name</i>	<i>Quant.(%)</i>
96-110-1055	Al ₂ Ca O ₁₂ Si ₄	Montmorillonite	4.5
96-900-0061	Al _{0.721} Fe _{0.24} H ₃ Mg _{1.338} O ₉ Si _{1.36}	Vermiculite	4.9
96-900-0362	Al ₂ Ca O ₈ Si ₂	Anorthite	71.3
96-900-5609	Al _{1.85} Fe _{0.007} H _{10.002} Na _{0.547} O _{25.568} Si _{10.133}	Mordenite	19.4

Según la figura 45 y la tabla 24, es posible determinar que la estructura cristalina que predomina es la anortita al igual que en la bentonita natural y la que contiene el anclaje salino, en este caso se encuentra presente en un 71.3 %, seguida de la mordenita con un 19.4 % y en última instancia la vermiculita con un 4.9 % y la montmorillonita con un 4.5 %. Sin embargo realizando una comparación entre la

figura 45 y las figuras que representan las fases cristalinas de los otros tipos de bentonita (figuras 39, 41 y 43), se observa también que este tipo de bentonita que contiene la unión de las dos activaciones llevadas a cabo, no se presenta la fase de clinocloro, posiblemente no pudo ser detectada debido a que la realización de los dos procedimientos de activación permiten obtener un material con características diferentes que ocultan la fase en cuestión.

Figura 46. Difractograma comparativo para los cuatro tipos de bentonita. PKN: Bentonita natural. PK1: Bentonita ácida. PK2: Bentonita con anclaje salino. PK3: Bentonita ácida más anclaje salino.



Según los difractogramas simples, es decir para cada uno de los tipos de bentonita, y específicamente la figura anterior, muestra claramente que no hay un desfase significativo de cada uno de los picos representativos, lo que da un indicio de que se llevó a cabo tanto activación como soporte de otra sustancia, mas no hay una modificación en las estructuras, además en todos los tipos de bentonita empleados existen fases en común como lo son la anortita y la montmorillonita que confirman la naturaleza de aluminosilicato y la montmorillonita como material para ser

empleado en adsorción. Sin embargo es de resaltar que para los diferentes tipos de bentonita que fueron sometidos a algún tipo de tratamiento aparecen nuevas fases cristalinas como la vermiculita y la modernita lo cual, en el caso de la bentonita ácida y de la ácida más anclaje salino, se debe a que el ácido reacciona con el aluminosilicato lo cual transforma algunas de las estructuras cristalinas en otras sin llegar a modificarlas. Del mismo modo se da en la bentonita con anclaje salino donde no ocurre propiamente una reacción, sino que al darse el intercambio catiónico, se deja al descubierto otras estructuras cristalinas o se transforman debido a los nuevos iones anclados en la superficie del material. Además de que se dio un aumento en el tamaño de partícula lo cual permitió examinar una mayor superficie notando los otros tipos de estructuras cristalinas presentes.

Por otra parte, aunque todos los materiales analizados, son una arcilla de tipo bentonita, el porcentaje de montmorillonita es bajo, aunque debe tenerse presente que la arcilla empleada al ser un aluminosilicato presenta variadas estructuras cristalinas que prevalecen sobre otras; sin embargo, teniendo presente las tablas que expresan los porcentajes de las fases cristalinas (tablas 21, 22, 23 y 24) se puede ver claramente que prevalece el porcentaje de aluminosilicato de calcio, es decir, si se realiza la suma de los porcentajes entre anortita y montmorillonita éste representa la parte mayoritaria de la composición del material empleado; además, estas estructuras también dan un indicio claro de la composición elemental del material utilizado.

De igual manera, teniendo en cuenta las tablas 21, 22, 23 y 24, se deduce que el cálculo de cada fase mineral en la muestra se estima de forma semicuantitativa, a partir del área de la reflexión característica de cada especie multiplicada por un factor de pico relativo a la naturaleza del mineral en cuestión y normalizado al 100 %. Aquellos minerales cuyas reflexiones características son difíciles de distinguir del ruido de fondo general del difractograma se consideran como trazas e impurezas [71]. Dicho esto se puede afirmar que el bajo porcentaje de montmorillonita es debido también al ruido que el difractograma presenta haciendo que sea dificultoso distinguir entre dicho ruido y los picos de muy baja intensidad que forman parte del difractograma representativo de la montmorillonita.

En otra instancia, los difractogramas superpuestos por las diferentes estructuras cristalinas muestran la fórmula molecular para cada una de ellas lo cual a su vez corrobora la caracterización llevada a cabo por la técnica de absorción atómica.

Es de tener presente que los porcentajes dados para la composición según las fases cristalinas es una aproximación debido a que se puede encontrar más variedad de fases distintas aunque en menor proporción.

5.10. Microscopía electrónica de barrido

Para este tipo de análisis se requiere de la adhesión de la muestra a una cinta de grafito que posteriormente va sobre un soporte que es colocado sobre el portamuestras que se encuentra anclado al equipo, el cual tiene la facilidad de colocar simultáneamente seis muestras diferentes.

El equipo funciona con su sistema de bajo vacío para lo cual se requiere de una bomba de vacío. Cuando las muestras se encuentran en el interior del equipo éste se enciende y se ubica la muestra a analizar para dirigir correctamente el haz de electrones que va a incidir sobre la misma y pasado un tiempo debido a los electrones secundarios dispersados, se obtendrán las imágenes correspondientes.

Figura 47. a). Soportes para preparación de la muestra. b). Portamuestras. c). Equipo de vacío. d). Microscopia electrónico de barrido (parte superior). e). Microscopio electrónico de barrido (completo).

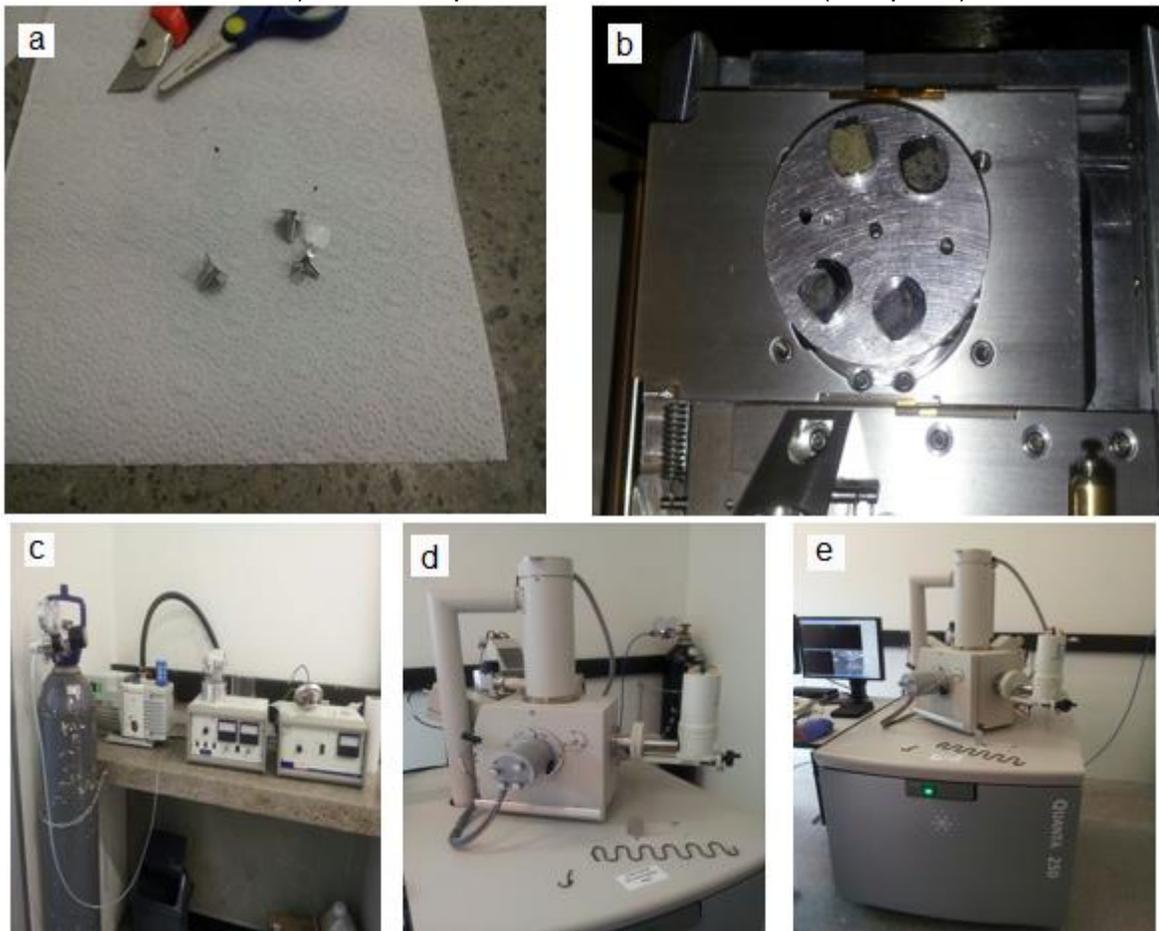
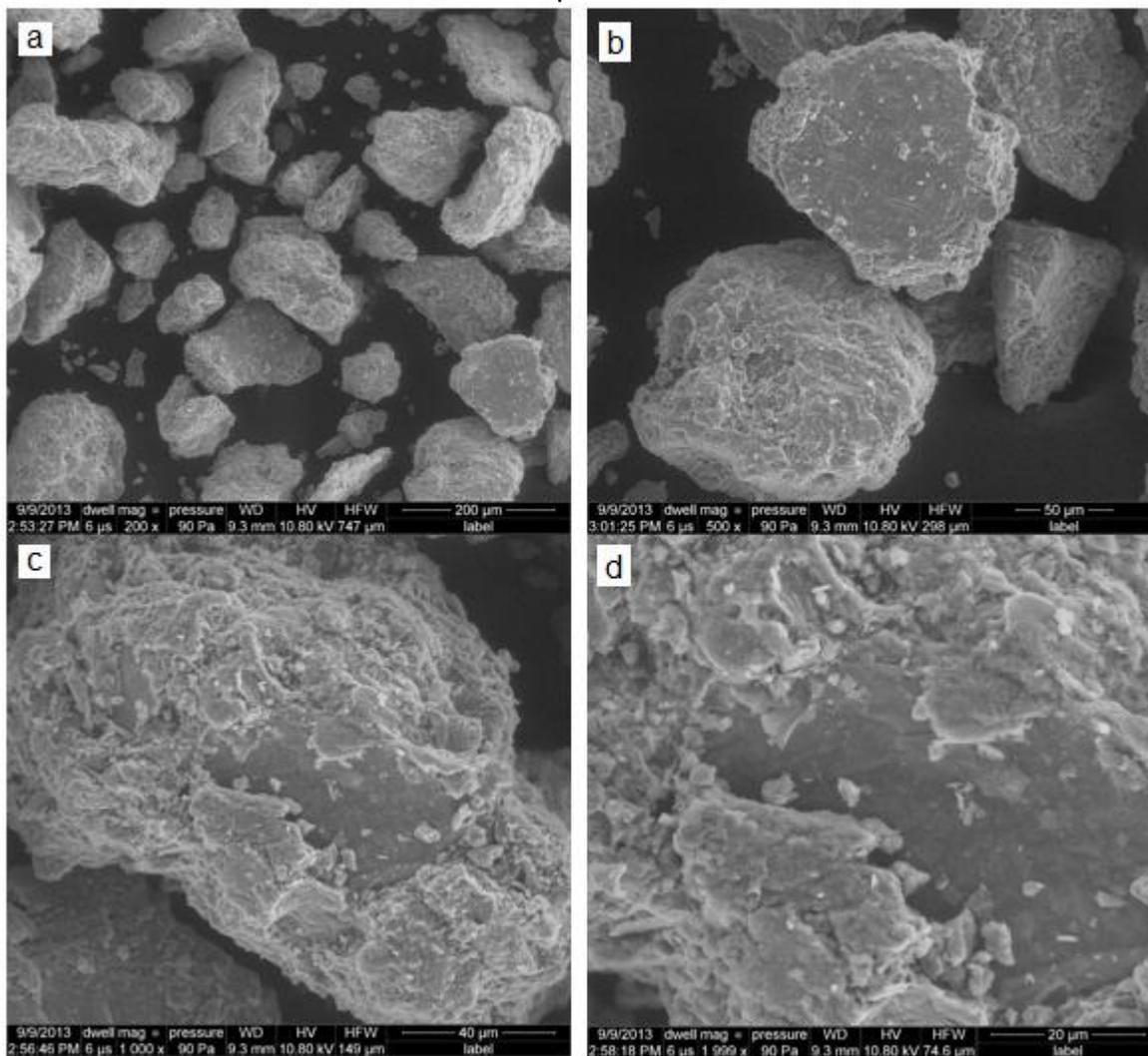
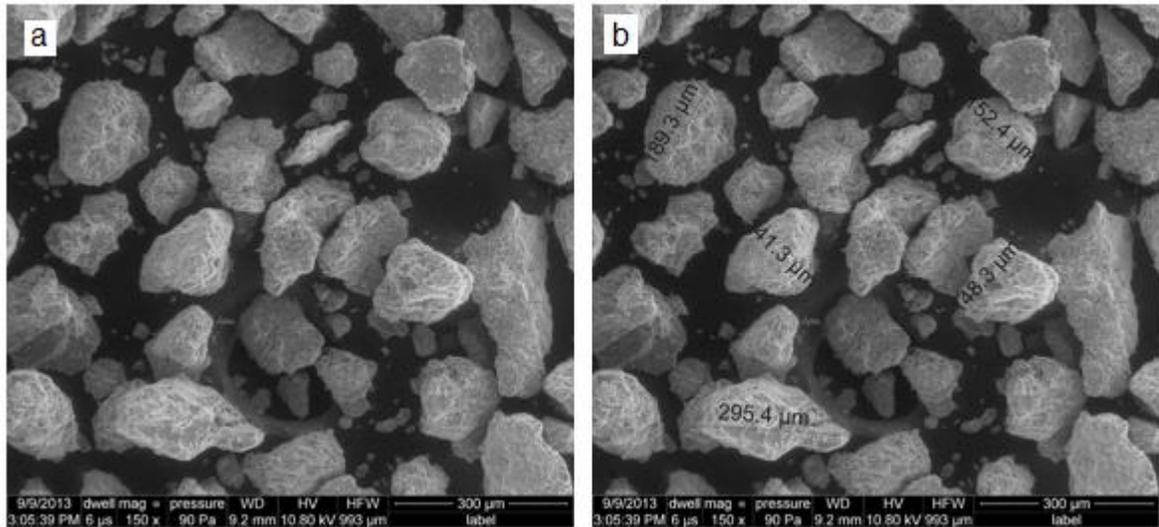


Figura 48. Micrografías bentonita natural. a) 200 μm . b) 50 μm . c) 40 μm . d) 20 μm .



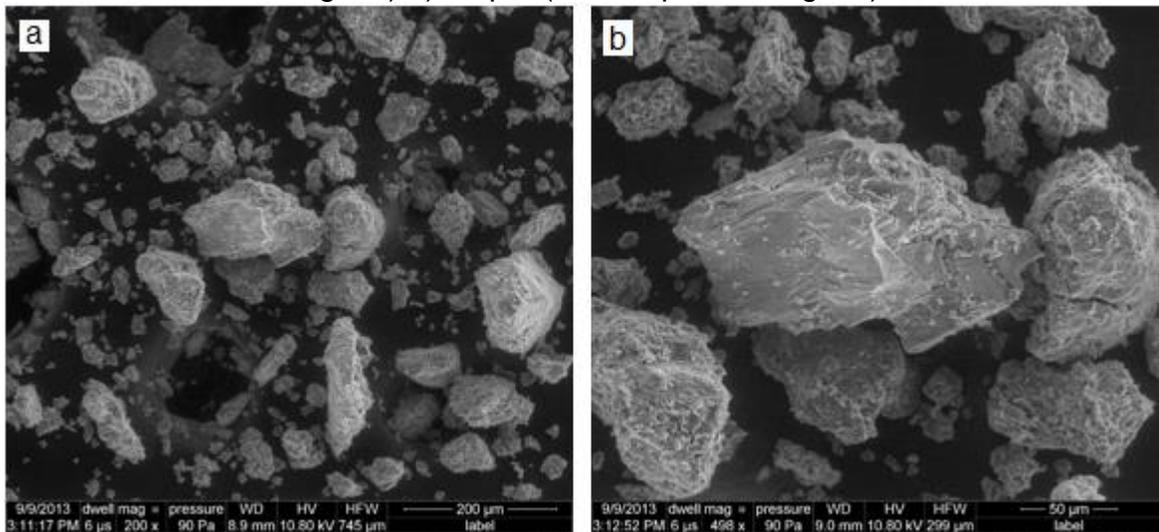
Gracias al análisis de microscopía electrónica de barrido es posible observar claramente la extensión del material empleado, en este caso la topografía de la bentonita natural cuyas partículas presentan superficie tanto lisa como rugosa en la cual predomina ésta última si se observa a nivel tridimensional, puesto que si se observa la micrografía que da un tamaño de 20 μm con una vista ampliada unidimensional se observa una amplia superficie lisa.

Figura 49. a) Micrografía bentonita natural a 300 μm . b) Micrografía tamaño de partícula de la bentonita natural.

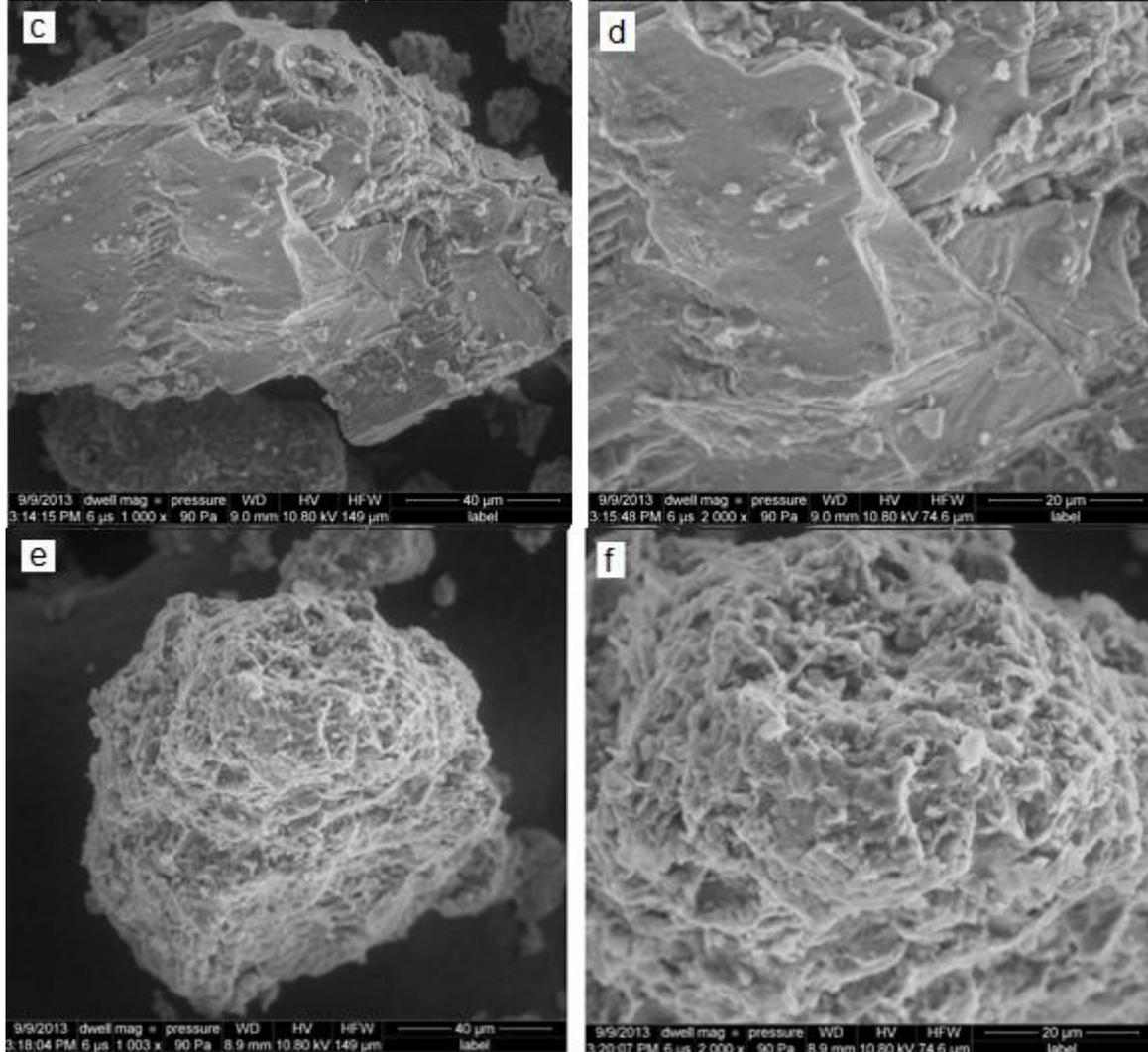


A partir de las micrografías de la figura 49, específicamente la micrografía de la figura b, permite observar que el tamaño de las partículas es bastante uniforme y de esta manera también es posible determinar el tamaño promedio de las mismas para la bentonita natural siendo éste igual a 185.34 μm .

Figura 50. Micrografías bentonita activada con ácido. a) 200 μm . b) 50 μm . c) 40 μm (vista superficie lisa). d) 20 μm (vista superficie lisa). e) 40 μm (vista superficie rugosa). f) 20 μm (vista superficie rugosa).

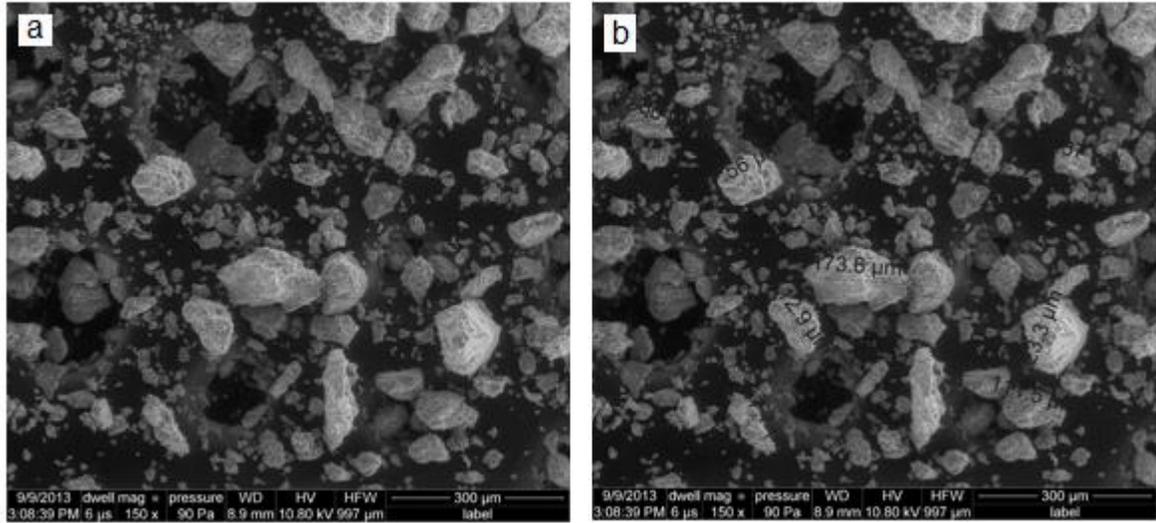


Continuación figura 50.



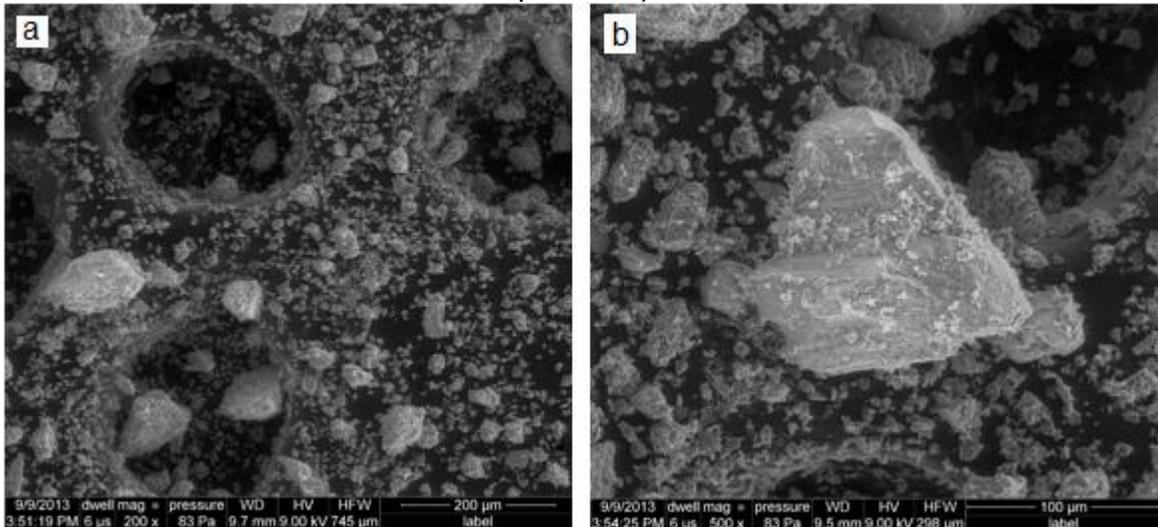
Según las micrografías de la figura 50, es posible afirmar que las partículas de esta muestra no presentan una morfología uniforme ya que si se observan las figuras c y d es claro que la partícula presenta una superficie lisa; mientras que la partícula de las figuras e y f son bastante rugosas. Sin embargo es preciso enfatizar en que las vistas dependen de la región enfocada por el microscopio ya que si se observa la micrografía de la figura b, muestra que en una misma partícula en vista tridimensional presenta los dos tipos de superficie.

Figura 51. a) Micrografía bentonita ácida a 300 μm . b) Micrografía tamaño de partícula de la bentonita ácida.

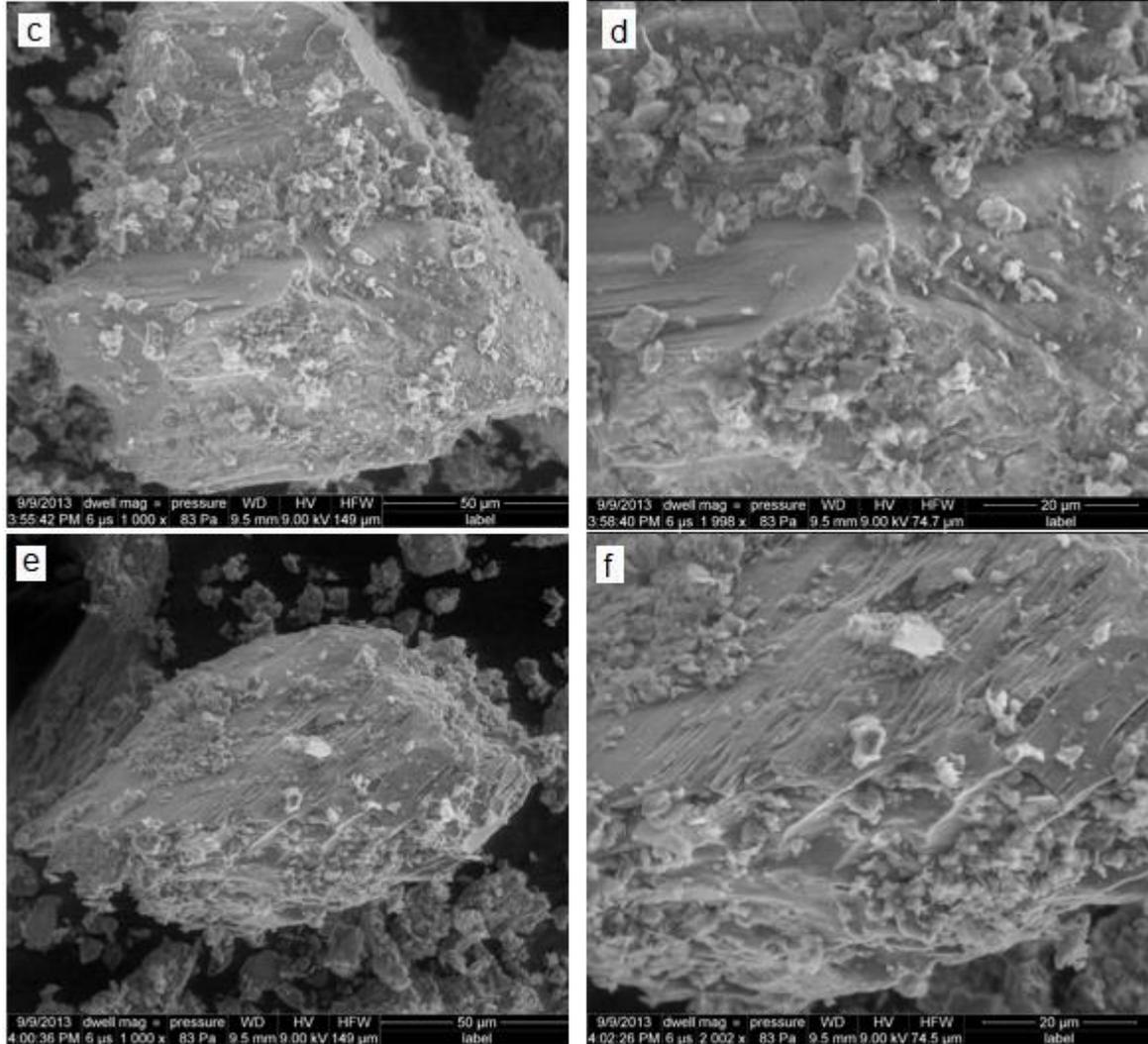


Según la micrografía de la figura 51 (b), permite determinar el tamaño promedio de partícula para la bentonita activada con ácido es igual a 115.34 μm . Cabe resaltar que para éste tipo de bentonita no se presenta uniformidad en el tamaño de las partículas puesto que en el fondo de las imágenes se distinguen partículas de un tamaño mucho menor.

Figura 52. Micrografías bentonita activada con anclaje salino. a) 200 μm . b) 100 μm . c) 50 μm d) 20 μm . e) 50 μm (vista de otra partícula). f) 20 μm (vista de otra partícula).

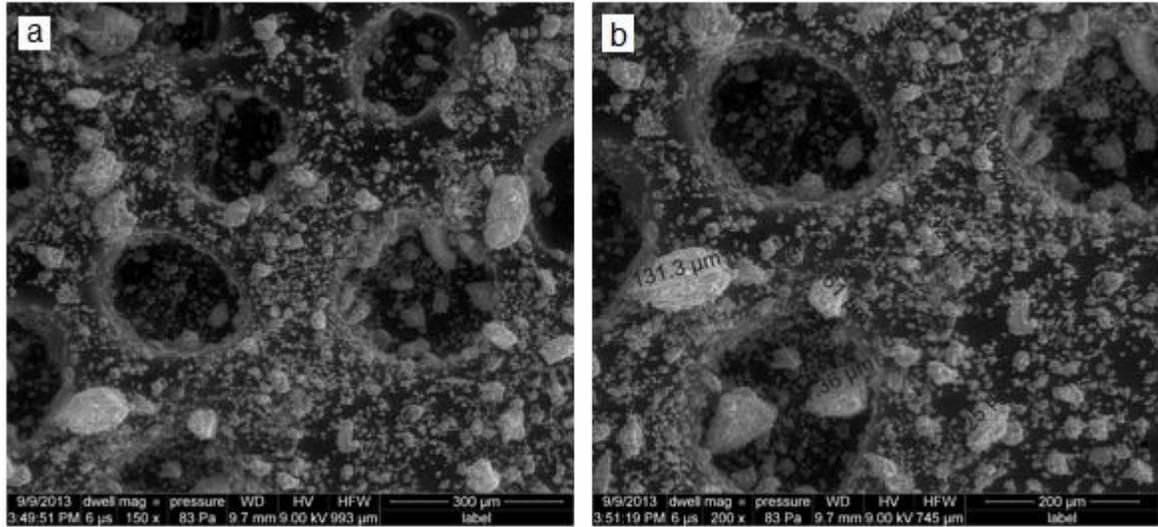


Continuación figura 52.



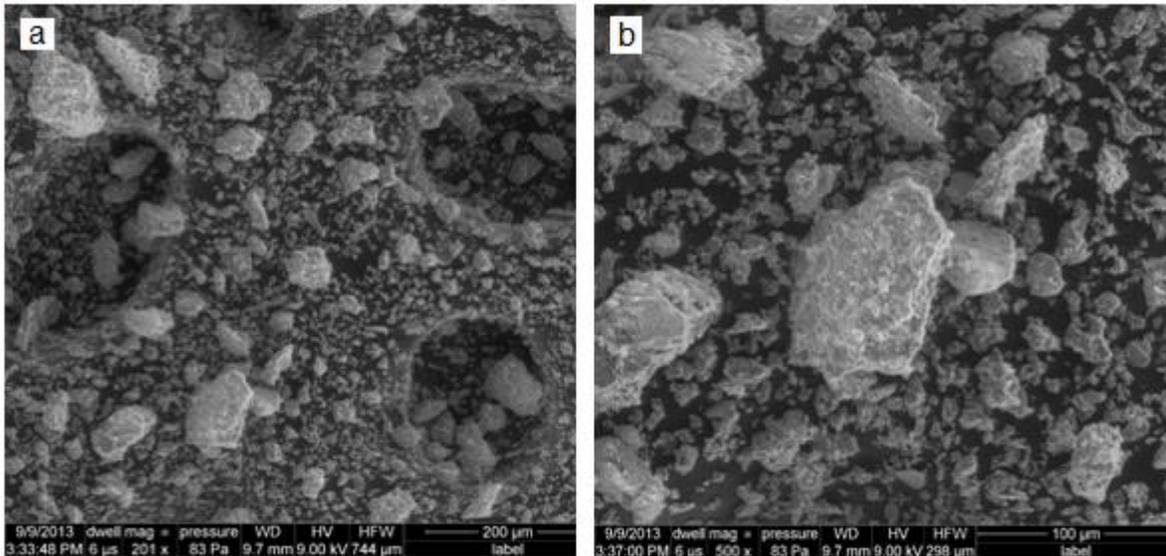
A partir de la figura 52 es posible observar que las partículas de éste tipo de bentonita son bastante rugosas, además de que en su superficie se evidencia la presencia de partículas de menos tamaño y de color blanco, lo cual da un claro indicio de que la sal orgánica empleada para la activación, se encuentra soportada en la superficie del material.

Figura 53. a) Micrografía bentonita con anclaje salino a 300 μm . b) Micrografía tamaño de partícula de la bentonita con anclaje salino.

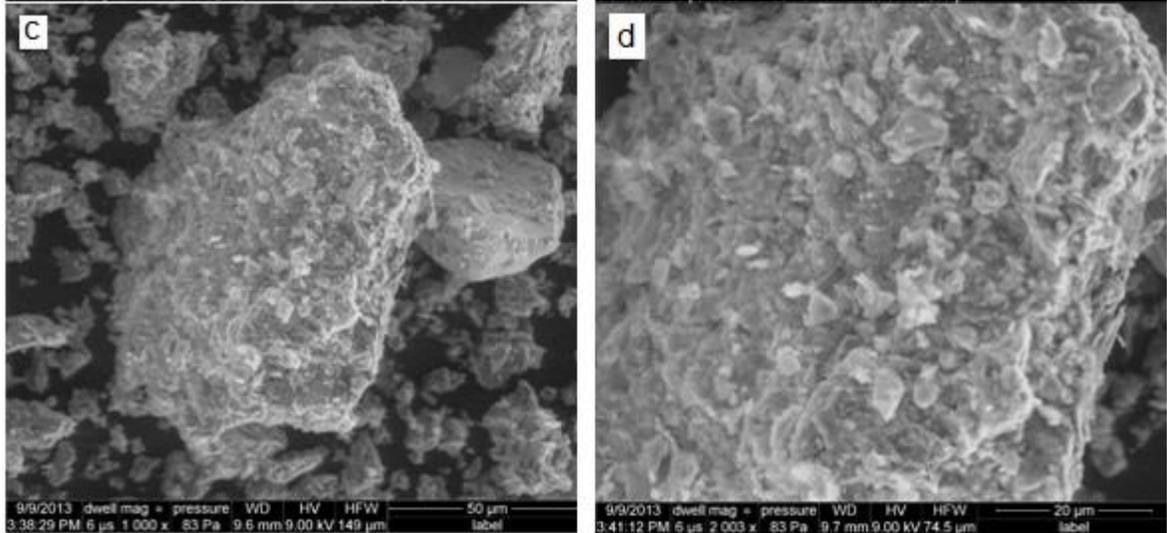


En la figura 53, las micrografías evidencian un tamaño de partícula no uniforme y de una dimensión mucho menor a las dos anteriores (bentonita natural y bentonita activada con ácido), puesto que, según la micrografía de la figura b, el tamaño promedio de partícula para la bentonita con anclaje salino es igual a 63.25 μm .

Figura 54. Micrografías bentonita activada con ácido más anclaje salino. a) 200 μm . b) 100 μm . c) 50 μm . d) 20 μm .

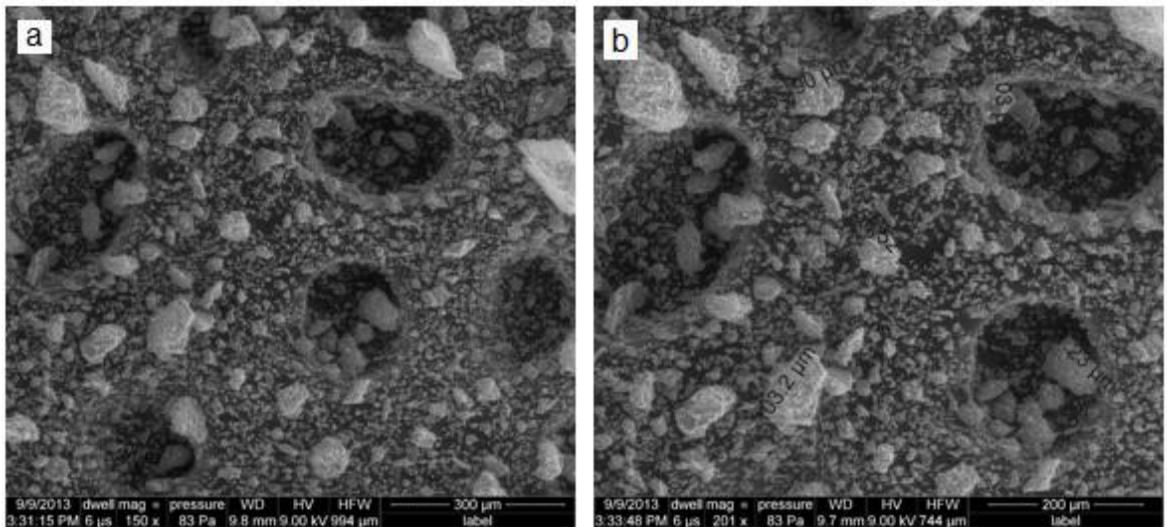


Continuación figura 54.



Las micrografías anteriores muestran claramente un aumento considerable en la rugosidad de las partículas que puede apreciarse tanto a nivel unidimensional como tridimensional. Cabe resaltar que los cráteres que se observan de fondo no pertenecen a la muestra, son defecto del material de soporte de la muestra, en este caso cinta adhesiva de grafito.

Figura 55. a. Micrografía bentonita ácida más anclaje a 300 μm . b. Micrografía tamaño de partícula de la bentonita ácida más anclaje.



Según la rugosidad que resaltan las micrografías anteriores se esperaría una disminución considerable en el tamaño de partícula, sin embargo gracias a la micrografía de la figura b, se determina que el tamaño promedio de partícula para la bentonita activada con ácido más anclaje es de 69.16 μm .

Lo anterior pudo ser el resultado de la adición preliminar de ácido al material que de alguna manera pudo haber interferido en la adhesión de la sal a la superficie, aunque las micrografías permiten observar también la presencia de dicha sal en la superficie en forma de partículas blancas aunque en menor proporción que la bentonita que no tuvo ningún tratamiento previo.

De esta manera, si se comparan los diferentes tipos de bentonita y observando la tabla 25, se tiene que aquellos que recibieron algún tipo de tratamiento, aumentan su área superficial y su rugosidad, lo cual a su vez es un indicio de que va a mejorar la capacidad de adsorción del material.

Tabla 25. Tamaño de partícula para los diferentes tipos de bentonita.

Tipo de bentonita	Tamaño de partícula
Bentonita natural	185,34 μm
Bentonita activada con ácido	115,34 μm
Bentonita con anclaje salino	63,25 μm
Bentonita ácida más anclaje salino	69,16 μm

Se debe tener en cuenta que la única muestra en la que se presentó un tamaño uniforme de partícula fue la bentonita natural. Para las demás muestras se tiene un estimado de este parámetro, ya que el tamaño se dio para las partículas de mayor tamaño y es de notar en las micrografías, que las de menor dimensión predominan; por lo cual el tamaño de partícula real es mucho menor al que se reporta.

5.10.1. Análisis EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)

Figura 56. Espectro EDAX para la muestra de bentonita natural.

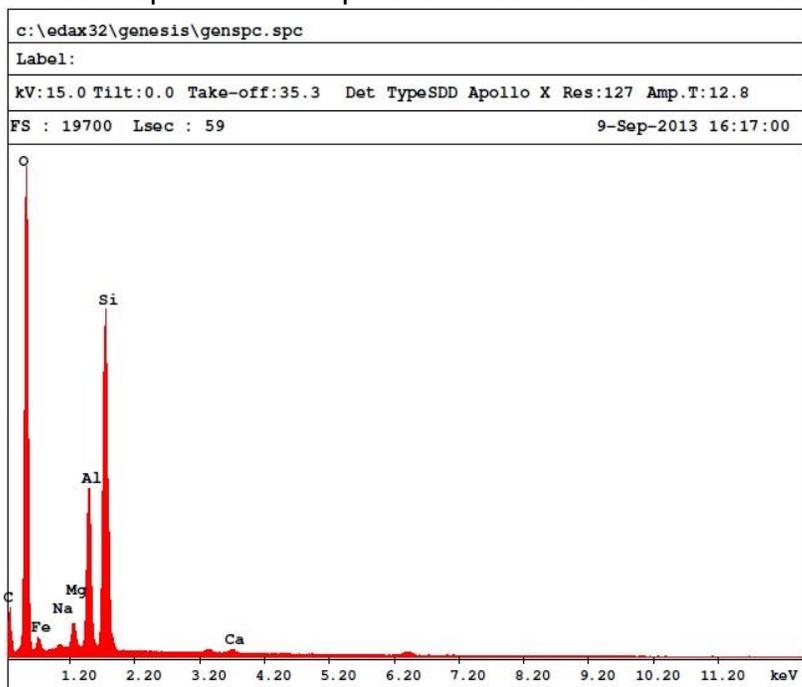


Figura 57. Espectro EDAX para la muestra de bentonita activada con ácido.

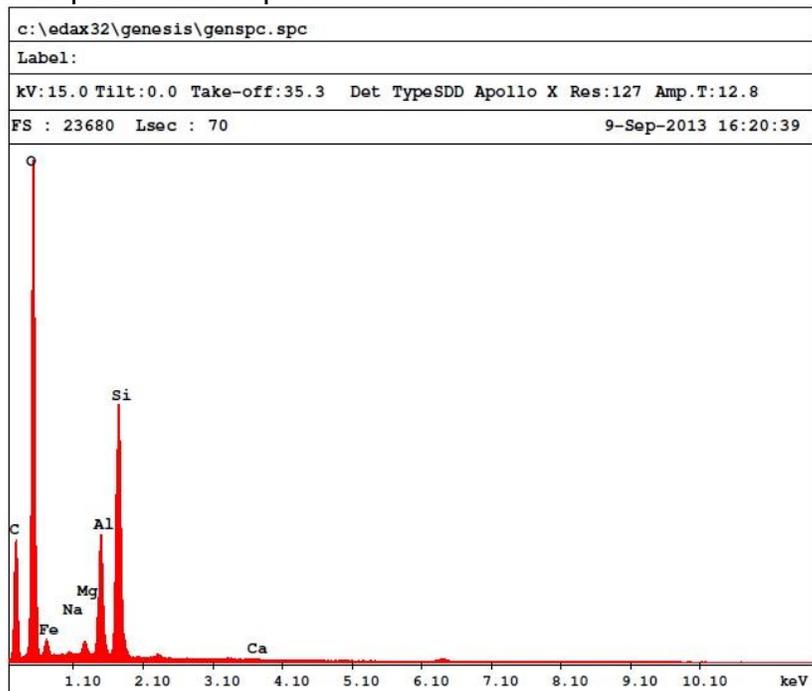


Figura 58. Espectro EDAX para la muestra de bentonita con anclaje salino.

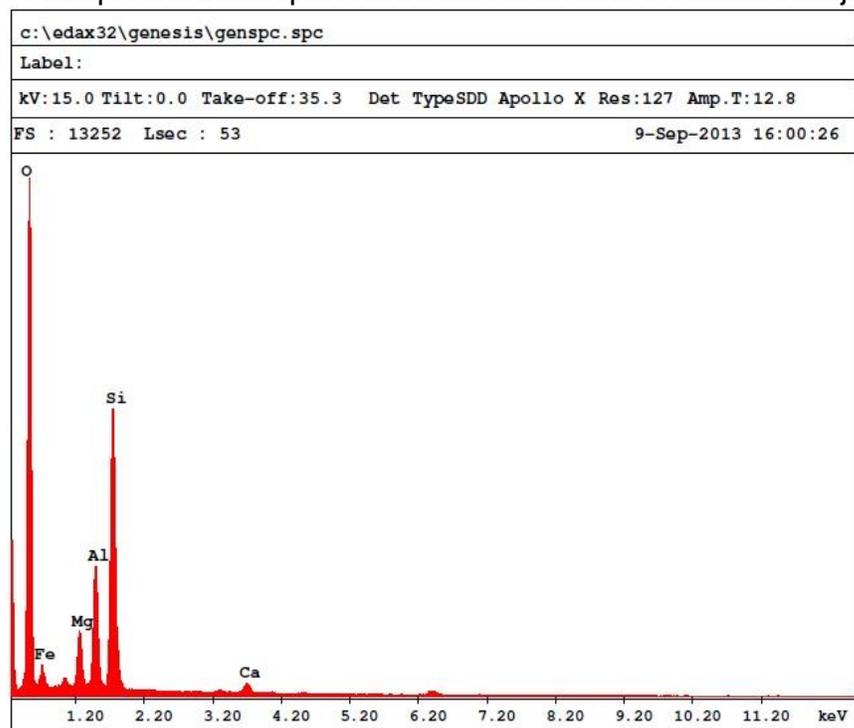
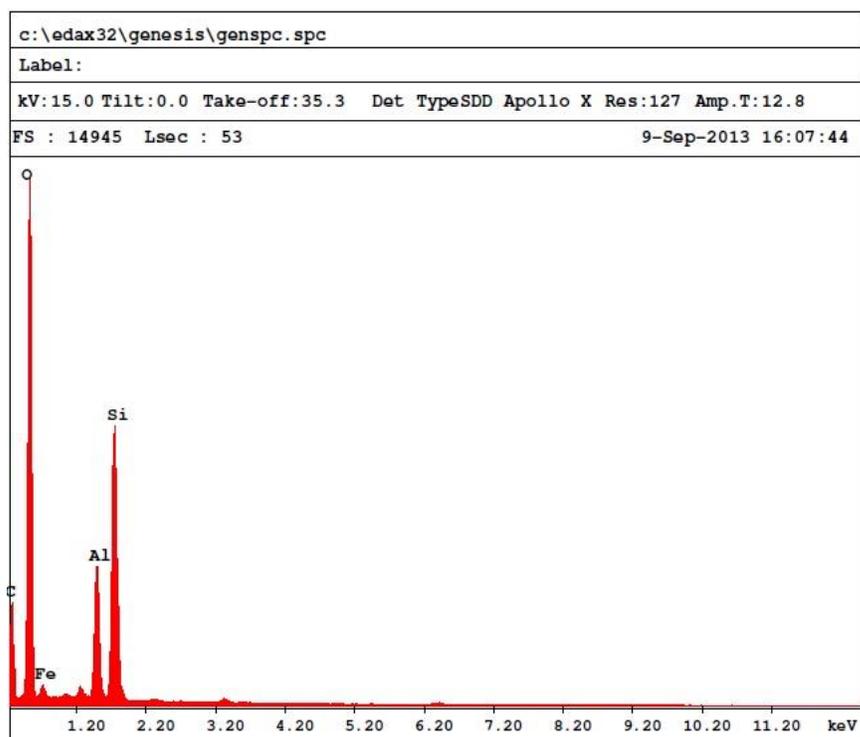


Figura 59. Espectro EDAX para la muestra de bentonita ácida más anclaje salino.



Los espectros anteriores (figuras 56, 57, 58 y 59) fueron obtenidos por el análisis de EDS el cual arroja la composición química de la muestra, así pues, la figura anterior muestra que la bentonita natural está constituida por carbono y oxígeno además de hierro, sodio y calcio ya caracterizados por la técnica de absorción atómica, además da el indicio de la alta concentración de Al y Si, corroborando la naturaleza de ser un aluminosilicato y a la vez afirmando estos constituyentes ya encontrados por técnicas gravimétricas.

Todos los espectros EDAX son posibles gracias también al análisis por microscopía electrónica de barrido, puesto que debido a que la muestra es incidida por un haz de electrones de alta energía, la muestra emite rayos x que pueden ser analizados para obtener información sobre la composición del material. La emisión de electrones y de rayos x de la muestra se origina por las colisiones de electrones del haz incidente con electrones de los átomos del material [72]. Sin embargo, se debe tener en cuenta que en algunos casos no se registra la totalidad de los elementos químicos presentes en la muestra puesto que se encuentran en un muy bajo porcentaje y se consideran de alguna manera, despreciables.

Es debido a esto que en la muestra de bentonita con anclaje salino no se evidencia la presencia significativa de sodio; mientras que la bentonita con tratamiento ácido y posterior anclaje no registra tanto sodio como calcio. Posiblemente esto suceda debido a que en los tratamientos previos pudo darse el intercambio de cationes con la sal de amonio con la que fue llevado a cabo el anclaje, de ésta manera no registra los cationes intercambiables de magnesio, calcio y sodio presentes en las muestras de la arcilla natural y activada con ácido.

De esta manera se obtiene la siguiente composición elemental para cada una de las muestras objeto de análisis.

Tabla 26. Análisis elemental por EDS para las muestras empleadas.

Muestra	Elementos químicos presentes en la muestra (%)							
	C	O	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na
Bentonita Natural	12,10	42,59	25,03	10,01	7,82	1,62	0,50	0,33
Bentonita Ácida	23,20	42,67	16,76	7,08	9,21	0,79	0,12	0,17
Bentonita Sal	24,49	38,75	15,59	6,13	10,93	2,93	1,19	-
Bentonita Ácido + Sal	21,23	44,31	18,67	7,88	7,90	-	-	-

Con la información otorgada por la tabla 26, es posible tener claridad acerca de la composición no solo para determinar los elementos que se encuentran presentes en mayor proporción, sino como ésta varía entre cada una de las muestras. Es de notar que el elemento mayoritario presente es el oxígeno y es coherente teniendo en cuenta que la arcilla se encuentra constituida por óxidos e hidróxidos de los diferentes metales. Como observación general, se puede decir que los constituyentes mayoritarios pueden ser identificados con un alto grado de confianza, pero los minoritarios y las trazas requieren de una cuidadosa atención, pues pueden llegar a cometerse errores debido a problemas de interferencias, multiplicidad de líneas de cada elemento y picos extraños que aparecen como resultado de los procesos de detección [73].

5.11. Análisis de remoción de fenol

Para determinar si la bentonita caracterizada anteriormente era adecuada para remover el compuesto de interés que en este caso es el fenol. Se realizó una serie de pruebas de jarras con agua residual sintética con concentración conocida de fenol, como se muestra en la figura 60.

Figura 60. Prueba de jarras.



Las pruebas fueron realizadas por triplicado y en cada prueba se implementó un tipo de bentonita al cual también se le varió la concentración en cada recipiente, obteniéndose los siguientes resultados.

Figura 61. Reacción de la 4-aminoantipirina para cada una de las muestras de la prueba de jarras.



En la figura 61 se observa la coloración del complejo para cada triplicado de una prueba de jarras.

Tabla 27. Datos recopilados en el análisis de remoción. (BN: bentonita natural. BA: bentonita ácida. BS: bentonita más sal. BAS: bentónica ácida más sal).

TTO	[TTO] (PPM)	[Fenol] _{final} (PPM)	% de Remoción	TTO	[TTO] (PPM)	[Fenol] _{final} (PPM)	% de Remoción
BN	0	6,19	0	BS	0	6,33	0,0
BN	0	6,19	0	BS	0	6,33	0,0
BN	0	6,19	0	BS	0	6,33	0,0
BN	2000	6,00	3,0	BS	2000	2,70	57,3
BN	2000	5,91	4,6	BS	2000	2,92	53,8
BN	2000	5,89	4,9	BS	2000	2,51	60,4
BN	4000	5,75	7,1	BS	4000	1,88	70,4
BN	4000	6,06	2,1	BS	4000	1,77	72,0
BN	4000	5,17	16,5	BS	4000	2,00	68,4
BN	6000	4,26	31,2	BS	6000	0,82	87,0
BN	6000	4,01	35,2	BS	6000	0,91	85,6
BN	6000	4,81	22,4	BS	6000	1,03	83,7
BN	8000	4,06	34,4	BS	8000	0,91	85,6
BN	8000	3,97	35,8	BS	8000	0,84	86,7
BN	8000	3,89	37,2	BS	8000	0,84	86,7
BN	10000	5,82	6,1	BS	10000	0,78	87,8
BN	10000	5,50	11,1	BS	10000	0,43	93,2
BN	10000	4,86	21,6	BS	10000	0,63	90,1
BA	0	6,04	0,0	BAS	0	5,87	0,0
BA	0	6,04	0,0	BAS	0	5,87	0,0
BA	0	6,04	0,0	BAS	0	5,87	0,0
BA	2000	3,71	38,5	BAS	2000	0,83	85,9
BA	2000	2,42	60,0	BAS	2000	0,81	86,1
BA	2000	0,60	90,1	BAS	2000	0,77	86,9
BA	4000	0,80	86,7	BAS	4000	0,81	86,2
BA	4000	1,30	78,4	BAS	4000	0,70	88,1
BA	4000	0,41	93,2	BAS	4000	0,71	87,9
BA	6000	0,71	88,2	BAS	6000	0,65	88,9
BA	6000	1,79	70,3	BAS	6000	0,69	88,2
BA	6000	0,67	88,9	BAS	6000	0,67	88,6
BA	8000	0,56	90,7	BAS	8000	0,62	89,5
BA	8000	0,48	92,0	BAS	8000	0,61	89,6
BA	8000	0,68	88,8	BAS	8000	0,59	89,9
BA	10000	0,94	84,5	BAS	10000	0,67	88,7
BA	10000	0,86	85,7	BAS	10000	0,68	88,5
BA	10000	0,75	87,6	BAS	10000	0,68	88,5

A simple vista, es posible darse cuenta de que sí hubo remoción del compuesto de interés con los diferentes tipos de bentonita que se emplearon, sin embargo para obtener resultados más detallados, se procede a realizar el pertinente análisis estadístico ANOVA, a través del programa SPSS 20.

5.12. Análisis Estadístico. Variable dependiente: Porcentaje de Remoción (%) [74]

Tabla 28. Pruebas de normalidad.

Concentración en cada tratamiento con Bentonita		Tratamiento con bentonita	Kolmogorov-Smirnov(a)			Shapiro-Wilk		
			Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
2000 mg/L	Porcentaje de Remoción (%)	Bentonita natural	0,331	3	.	0,865	3	0,281
		Bentonita ácida	0,211	3	.	0,991	3	0,817
		Bentonita con anclaje salino	0,183	3	.	0,999	3	0,933
		Bentonita ácido y anclaje	0,314	3	.	0,893	3	0,363
4000 mg/L	Porcentaje de Remoción (%)	Bentonita natural	0,246	3	.	0,970	3	0,667
		Bentonita ácida	0,199	3	.	0,995	3	0,866
		Bentonita con anclaje salino	0,196	3	.	0,996	3	0,878
		Bentonita ácido y anclaje	0,351	3	.	0,828	3	0,183
6000 mg/L	Porcentaje de Remoción (%)	Bentonita natural	0,263	3	.	0,955	3	0,593
		Bentonita ácida	0,373	3	.	0,778	3	0,063
		Bentonita con anclaje salino	0,207	3	.	0,992	3	0,833
		Bentonita ácido y anclaje	0,204	3	.	0,993	3	0,843
8000 mg/L	Porcentaje de Remoción (%)	Bentonita natural	0,175	3	.	1,000	3	1,000
		Bentonita ácida	0,216	3	.	0,988	3	0,794
		Bentonita con anclaje salino	0,385	3	.	0,750	3	0,000
		Bentonita ácido y anclaje	0,292	3	.	0,923	3	0,463
10000 mg/L	Porcentaje de Remoción (%)	Bentonita natural	0,258	3	.	0,960	3	0,614
		Bentonita ácida	0,226	3	.	0,983	3	0,752
		Bentonita con anclaje salino	0,206	3	.	0,993	3	0,837
		Bentonita ácido y anclaje	0,385	3	.	0,750	3	0,000

Corrección de la significación de Lilliefors

Los datos en su totalidad presentan una buena distribución normal, a excepción de los datos que corresponden a la concentración de 8000 ppm del tratamiento con anclaje salino y para la concentración de 10000 ppm del tratamiento con ácido y sal de las cuales no se obtuvo una correcta distribución normal.

Tabla 29. Contraste de Levene sobre la igualdad de las varianzas.

F	gl1	gl2	Significación
6,217	20	54	0,000

Contrasta la hipótesis nula de que la varianza error de la variable dependiente es igual a lo largo de todos los grupos.

Diseño: Intercept+TTOBENT+CONCENTR+TTOBENT * CONCENTR

El análisis anterior indica que no existe homogeneidad de varianzas, puesto que posterior al análisis ANOVA, se procedió a realizar las comparaciones múltiples a través del estadístico Tamhane no asumiendo varianzas iguales. A partir de lo anterior, se obtuvo los siguientes resultados.

Tabla 30. Análisis ANOVA. Pruebas de los efectos inter-sujetos.

Fuente	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Significación	Eta al cuadrado parcial
Modelo corregido	106337,047(a)	20	5316,852	139,222	0,000	0,981
Intercepto	238442,535	1	238442,535	6243,606	0,000	0,991
TTOBENT	47334,326	3	15778,109	413,149	0,000	0,958
CONCENTR	3844,822	4	961,205	25,169	0,000	0,651
TTOBENT * CONCENTR	2170,669	12	180,889	4,737	0,000	0,513
Error	2062,253	54	38,190			
Total	320348,220	75				
Total corregida	108399,300	74				

R cuadrado = 0,981 (R cuadrado corregida = 0,974)

A partir de la tabla 30, que indica el análisis ANOVA, se puede observar que existe diferencia significativa para los diferentes tipos de tratamiento con bentonita

llevados a cabo para la remoción de fenoles así como la influencia de la concentración de dichos tratamientos en la misma, siendo esta menor a 0,05.

Según lo obtenido en la tabla 29, y el análisis Tamhane, basado en las medias observadas, se obtienen a continuación las siguientes comparaciones múltiples.

Tabla 31. Componentes múltiples para cada uno de los tratamientos con bentonita.

Tratamiento con bentonita	Tratamiento con bentonita				
	Sin Bentonita	Bentonita natural	Bentonita ácida	Bentonita con anclaje salino	Bentonita ácido y anclaje
Sin Bentonita		0,001	0,000	0,000	0,000
Bentonita natural	0,001		0,000	0,000	0,000
Bentonita ácida	0,000	0,000		0,999	0,696
Bentonita con anclaje salino	0,000	0,000	0,999		0,086
Bentonita ácido y anclaje	0,000	0,000	0,696	0,086	

Tabla 32. Valores medios del porcentaje de remoción para cada uno de los tratamientos con bentonita.

Tratamiento con bentonita	Porcentaje de Remoción (%)
Sin Bentonita	0,0000
Bentonita natural	18,2133
Bentonita ácida	81,5733
Bentonita con anclaje salino	77,9133
Bentonita ácido y anclaje	88,1000
Total	53,1600

Las comparaciones múltiples para la variable independiente tratamiento con bentonita presenta una diferencia significativa, entre el tratamiento sin bentonita y la bentonita natural, siendo la significancia menor a 0,05 lo cual se confirma con la tabla 31 ya que pasar del 0 % al 18,2133 % en remoción es un contraste importante.

En segundo lugar, se observa además que existe otra diferencia significativa, siendo ésta menor a 0,05, entre el tratamiento sin bentonita y la bentonita natural, respecto a cada una de las diferentes activaciones; ya que si se hace una comparación de las medias de los porcentajes de remoción se observa una clara diferencia entre las dos primeras frente a las demás, puesto que se lograron porcentajes entre el 80 % y 90 %.

Por último, según la tabla 31, es claro también que entre las diferentes tratamientos efectuados a la bentonita natural y aplicados a la remoción de fenoles, no existe una diferencia significativa por lo cual estadísticamente, es posible afirmar que para llevar a cabo la remoción de fenoles es efectivo cualquiera de los tres tratamientos.

De igual manera a la anterior, se obtuvo las comparaciones múltiples para la segunda variable independiente denominada “concentración en cada tratamiento con bentonita”.

Tabla 33. Componentes múltiples para las diferentes concentraciones de los tratamientos con bentonita.

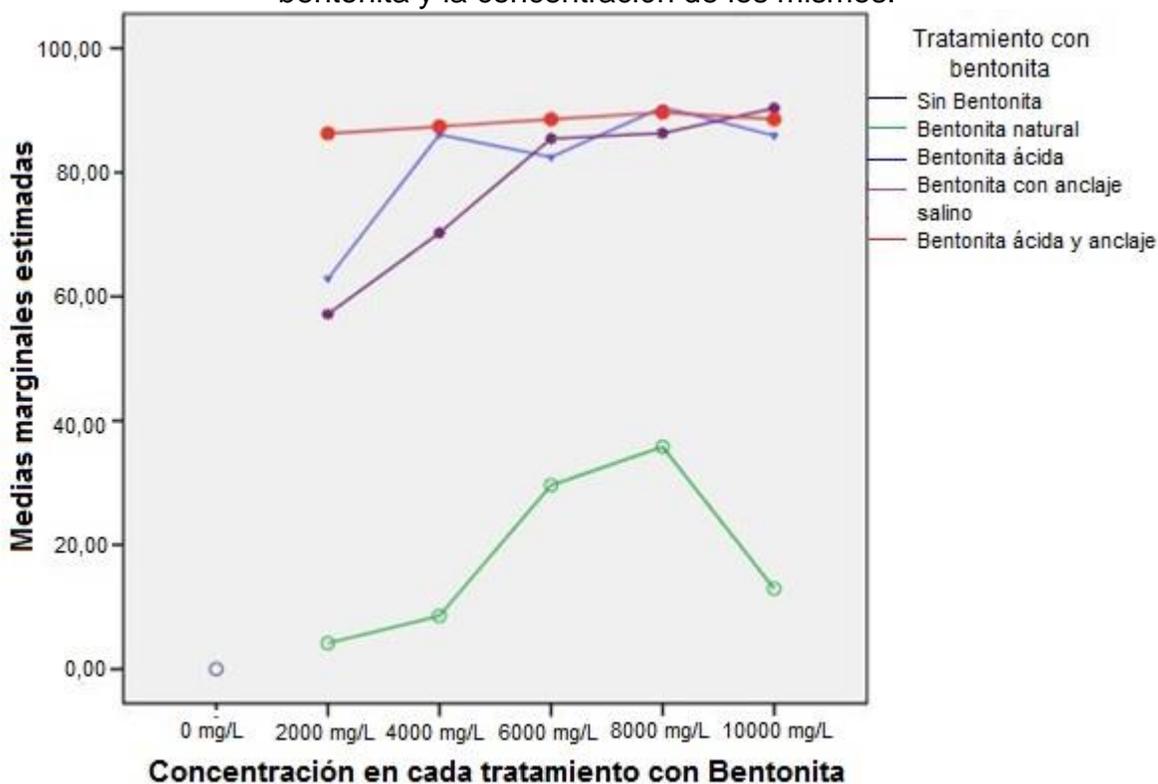
Concentración en cada tratamiento con Bentonita	Concentración en cada tratamiento con Bentonita					
	0 mg/L	2000 mg/L	4000 mg/L	6000 mg/L	8000 mg/L	10000 mg/L
0 mg/L		0,003	0,001	0,000	0,000	0,000
2000 mg/L	0,003		1,000	0,889	0,648	0,982
4000 mg/L	0,001	1,000		1,000	0,996	1,000
6000 mg/L	0,000	0,889	1,000		1,000	1,000
8000 mg/L	0,000	0,648	0,996	1,000		1,000
10000 mg/L	0,000	0,982	1,000	1,000	1,000	

Tabla 34. Valores medios del porcentaje de remoción para cada concentración de los tratamientos con bentonita.

Concentración en cada tratamiento con Bentonita	Porcentaje de Remoción (%)
0 mg/L	0,0000
2000 mg/L	52,6250
4000 mg/L	63,0833
6000 mg/L	71,5167
8000 mg/L	75,5750
10000 mg/L	69,4500
Total	53,1600

Teniendo en cuenta la segunda variable independiente, denominada “concentración en cada tratamiento con bentonita”, en la tabla 33 se observa una clara diferencia significativa, siendo esta menor a 0,05, entre la concentración sin bentonita y cada una de las concentraciones empleadas en el análisis de remoción. Sin embargo, cabe destacar que el aumento de la concentración de bentonita estadísticamente no es relevante, puesto que no existe diferencia significativa entre las diferentes concentraciones de bentonitas agregadas en cada tratamiento, es decir que la mínima concentración empleada puede realizar una buena adsorción de fenol que será casi igual a las demás concentraciones empleadas teniendo en cuenta los porcentajes de remoción medios (tabla 34), lo que según el análisis estadístico garantiza que no sería necesario hacer un gasto en la cantidad de material a emplear teniendo en cuenta la remoción de éste compuesto a nivel industrial.

Figura 62. Porcentaje de remoción para cada uno de los tratamientos con bentonita y la concentración de los mismos.



Según la figura 62 es posible observar variedad de situaciones. En primera instancia, la línea verde denota la efectividad de remoción para la bentonita natural y puede visualizarse claramente que se presenta una diferencia significativa en comparación con cualquiera de las activaciones llevadas a cabo, lo cual corrobora lo antes mencionado.

Seguido a esto analizando la línea azul correspondiente a la bentonita activada con ácido, se observa que es altamente efectiva a una concentración de 4000 ppm y de 8000 ppm; sin embargo, no existe diferencia significativa entre éstas dos por lo cual no se hace necesario emplear grandes cantidades de bentonita para lograr una remoción efectiva.

En otra instancia, la bentonita con anclaje salino representada en la figura 62 por la línea de color púrpura, presenta un aumento en el porcentaje de remoción a medida que la concentración es mayor, sin embargo es de notar que este aumento en el porcentaje no es representativo en comparación con las demás activaciones.

Finalmente, la bentonita activada previamente con ácido y posterior anclaje se muestra constante a las diferentes concentraciones por lo cual se afirma que dicho parámetro no es relevante para la remoción de fenol, no obstante se debe tener en cuenta que aunque es efectiva su activación requiere de tratamientos que pueden llegar a ser más costosos que la misma cantidad requerida para el tratamiento de las aguas residuales.

Todo lo mencionado anteriormente en conjunto con la información que otorga la gráfica 62, es posible afirmar que estadísticamente, el tratamiento con bentonita natural no es óptimo para una adecuada remoción de fenoles, además de corroborar nuevamente que no existe diferencia significativa, entre cada una de las concentraciones de los tratamientos después de las 2000 ppm, ya que las líneas referentes a cada tratamiento se encuentran bastante cercanas; sin embargo, es factible que para mayor seguridad y garantía de una adecuada remoción de fenoles de las aguas residuales se emplee una bentonita activada con ácido en una concentración de 4000 ppm, teniendo en cuenta además que los gastos a nivel industrial, juegan un papel indispensable.

6. CONCLUSIONES

Se realizó la caracterización de la bentonita colombiana, proveniente del municipio de Bugalagrande en el Valle del Cauca, bajo los parámetros establecidos en la norma técnica colombiana NTC 2271 que permite conocer la viabilidad de la muestra a emplear. La muestra es bentonita cálcica, ligeramente hinchable, de tamaño de partícula pequeño lo que la hace apta para el tratamiento químico de activación.

La arcilla bentonita activada con ácido sulfúrico con anclaje salino de bromuro de hexadeciltrimetilamonio presenta el mayor porcentaje medio de remoción de fenol, con un 88,1%, seguida de la bentonita activada con ácido sulfúrico con un porcentaje medio de remoción del 81,5733%.

Para la adaptación del tratamiento de remoción a nivel industrial, es recomendable que se emplee la bentonita activada con ácido, puesto que presenta un alto porcentaje de remoción, aunque si bien es cierto los otros tratamientos son también efectivos para la remoción del contaminante en estudio, éste es el que representa un costo menor.

El método de la 4-aminoantipirina para la cuantificación de fenoles en aguas, es un método sumamente sensible debido a la degradación rápida de la matriz de análisis, sin embargo según los resultados obtenidos en este estudio, las concentraciones empleadas para la obtención de la curva de calibración para la posterior cuantificación de remoción, presentan una correlación aceptable, lo que da a conocer que el error instrumental del estudio es bajo y el análisis realizado presenta un alto grado de confiabilidad.

El análisis IR demuestra que para cada una de las activaciones químicas realizadas sobre la arcilla produce cambios en los fenómenos de flexión y estiramiento de las bandas características de la muestra. Según los resultados obtenidos, la muestra activada con ácido sulfúrico presenta el mayor aumento en las vibraciones, específicamente del complejo Si-OH-Al, lo que conlleva al aumento del espacio basal de la arcilla, esperándose que el aumento obtenido se refleje en el área superficial de la muestra.

En la caracterización de un material en estado sólido, es indispensable el análisis por difracción de rayos x, ya que en este caso arrojó los tipos de fases cristalinas presentes y comunes en todos los tipos muestra siendo éstas la anortita y la

montmorillonita que confirma la naturaleza de un aluminosilicato con buena capacidad de adsorción. De igual manera corrobora la composición química de las muestras, ya caracterizada por la técnica de absorción atómica y el análisis gravimétrico.

Gracias al análisis de microscopía electrónica de barrido, se corrobora que al realizar las diferentes activaciones se precisa un cambio en el tamaño de partícula y por ende en el área superficial del material; además el cambio en la topografía del mismo es inminente, ya que según el tipo de tratamiento, la rugosidad aumenta lo cual a su vez favorece la capacidad de adsorción.

A partir del análisis estadístico se comprueba que el trabajo llevado a cabo arrojó resultados óptimos en el objetivo deseado, es decir, en la remoción de fenoles presentes en agua residual.

7. RECOMENDACIONES

Realizar la activación química de arcillas con bentonita sódica para realizar los análisis de remoción de fenoles en aguas residuales, con el fin de conocer si existe una mayor adsorción del contaminante. Esto debido a que según la bibliografía, este tipo de arcilla tiene propiedades fisicoquímicas mejores que la muestra empleada para este trabajo.

Modificar el procedimiento de activación con anclaje, en este caso activar la bentonita primero, con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y luego con ácido sulfúrico 3N con el fin de observar si existe diferencia significativa con respecto al porcentaje de remoción de fenoles totales y realizar los análisis respectivos de caracterización.

Es de gran interés analizar la efectividad de remoción de fenol con la bentonita con anclaje salino, empleando para su activación, diferentes concentraciones de bromuro de hexadeciltrimetilamonio para evaluar si de la cantidad de sal usada influye en la capacidad de remoción de fenol.

Se hace necesario llevar a cabo una medición de remoción de fenol aumentando la concentración de la bentonita con anclaje salino, ya que la figura 62, da un indicio de que tal vez se pueda presentar una mejor remoción aumentando un poco más la cantidad de bentonita.

Aunque el análisis por microscopía electrónica de barrido aporta grandes características acerca del material, para corroborar la capacidad de adsorción del mismo por comparación con el valor exacto del área superficial, se recomienda llevar a cabo el análisis por isoterma de BET.

BIBLIOGRAFIA

1. EL-NAAS Muftah H; Al-ZUHAIR, Sulaiman; MANAL, Abu Alhaija. **Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon.** Chemical and Petroleum Engineering Department, UAE University United Arab Emirates. Chemical Engineering Journal 162 (2010) 997–1005.
2. JIANG Hong; YING Fang; YAO Fu; QING-XIANG Guo. **Studies on the extraction of phenol in wastewater.** Journal of Hazardous Materials. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China. B101 (2003) 179–190.
3. Página web de la compañía **NISSITECH Aguas**, dedicada al diseño de plantas de tratamiento de aguas residuales. <http://www.cinissi.com/aguas/>. Consultada 22 de agosto de 2012.
4. DOÑA R. José, PÉREZ P. Jesús, VALDÉS do Campo Cecilia. **Desinfección de aguas residuales.** Applied Catálisis A, Vol. 226, Marzo 2002.
5. DÍAZ Altamira, RINCÓN Nancy, MARÍN Julio César, FERNÁNDEZ Nola. **Degradación de fenoles totales mediante reactores sbr en aguas de producción petroleras.** Consultado el 30 de Junio de 2012.
6. Departamento Técnico Administrativo del Medio Ambiente. **Resolución 1074 del 28 de octubre de 1997.** [En línea]. Consultado el 23 de Agosto de 2012. Disponible en: <http://www.recursosfisicos.unal.edu.co/pdfs/res1074.pdf>.
7. GUTIERREZ, M., Fuents, H. Appl. Clay Sci., 1996, 11, 11-24.
8. MANAHAN, Stanley E. **Introducción a la Química Ambiental.** Primera edición. Editorial reverté. (2007). ISBN 968-6708-60-X. Pg. 145.
9. PUENTES J, Luz Adriana. **Biodegradación de fenoles en un reactor de lecho fijo anaerobio para el agua residual industrial proveniente de la batería payoa, petro-santander (Colombia) Inc.** Universidad Pontificia Bolivariana; Escuela de Ingeniería y Administración. Bucaramanga 2008. Consultado el 25 de Julio de 2013.
10. Página Web: **Merck Millipore, Fenol.** Consultado el 25 de Julio de 2013. Disponible en: http://www.merckmillipore.com/colombia/chemicals/fenol/MDA_CHEM-100206/p_p2eb.s1LILgAAAEWXeEfVhTI

11. AHUMADA A, Melba Patricia; GÓMEZ I, Rayza Karla. **Evaluación y selección de bacterias degradadoras de fenol por respirometría.** Pontificia Universidad Javeriana. Facultad de Ciencias. Bogotá 2009. Pg. 45. Consultado el 25 de Julio de 2013.
12. VALERA D, Violeta. **Obtención de un consorcio microbiano granular para la biodegradación de fenol en un reactor discontinuo de alimentación secuenciada.** Universidad Autónoma del estado de Hidalgo. Instituto de ciencias básicas e ingeniería. Centro de investigaciones químicas. Hidalgo, México. (2006). Pg.4. Consultado el 25 de Julio de 2013.
13. CABALLERO B, Santiago A. **Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato.** Universidad de Málaga. Tesis doctoral. Málaga, España. (2000).
14. Página Web: **Reactividad y síntesis. Ácidos y bases en las reacciones orgánicas.** Consultado el 25 de Julio de 2013. Disponible en: <http://liceoagb.es/quimiorq/acidobase.html>
15. **Procesos industriales para la obtención del fenol.** [En línea]. Consultado el 25 de Julio de 2013. Disponible en: <http://asesorias.cuautitlan2.unam.mx/organica/directorio/jaime/Fen.pdf>
16. ARRIGHI Laura. **Review. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments.** Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo, Facoltà di Ingegneria, Università di Genova, Pl.e Kennedy 1, I-16129 Genova, Italy. Journal of Hazardous Materials 160 (2008) 265–288.
17. **Phenols. For water, wastewater and seawater. 4-Aminoantipyrine Method.** [En línea]. Consultado el 25 de Julio de 2013. Disponible en: <http://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639984255>.
18. MICHALOWICZ, J; DUDA, W. **Phenols – Sources and toxicity. Review.** University of Łódź, Faculty of Biology and Environment Protection. Polish J. of Envirom. Stud. Vol. 16, No. 3 (2007), Pg. 347-362.
19. MONTENEGRO P, Johanna P. **Evaluación de la disminución de concentración de fenol en agua sintética por medio de dos consorcios bacterianos nativos, aerobio y anaerobio facultativo, a nivel de laboratorio, para su aplicación futura en la biorremediación de efluentes textiles.** Escuela Politécnica Del Ejército. Departamento de ciencias de la vida. Ingeniería en Biotecnología. Sangolquí, Ecuador. (2010).

20. **Phenols environmental.** National pollutant inventory. [En línea]. Consultado el 25 de Julio de 2013. Disponible en:
<http://www.npi.gov.au/substances/phenol/environmental.html>.
21. JUNGCLAUS, Gregory A; AVILA, Viorica; HITES, Ronald. **Organic compounds in a industrial wastewater: a cause study of their environmental impact.** Department of chemical engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge. *Environ. Sci. Technol.*, (1978), 12 (1), pp. 88–96.
22. GHOLAMREZA Moussavi, BEHNAM Barikbin, MAHMOUDI Maryam. **The removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using aerobic granular SBR.** Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 498–504.
23. HONGZHU Maa, XINHAI Zhanga, QINGLIANG Mab, BO Wanga. **Electrochemical catalytic treatment of phenol wastewater.** Institute of Energy Chemistry, School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, People's Republic of China. *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 475–480.
24. BAHODDA A; EL ASRI, S; SAOIABI, A; CORADIN, T; LAGHZIL, A. **Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: Kinetic process and impact of the surface properties.** Laboratoire de Chimie physique Générale, Université Mohamed V, Faculté des Sciences BP.1014 Rabat Maroc. *Water research* 43 (2009) 313–318.
25. RODRIGUEZ F, Vanessa; TORRES E, Armando. **Tratamiento de aguas residuales industriales mediante arcillas naturales y modificadas.** Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de ingeniería química. Bucaramanga, Colombia. (2009).
26. **I. Introducción y objetivos.** [En Línea]. Consultado el 26 de Julio de 2013. Disponible en:
<http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/10685/1de5.VKcap1.pdf;jsessionid=3F748DB09C6BD31302820FDFD3B10CEB.tdx2?sequence=2>
27. **Laminares.** [En línea]. Consultado el 26 de Julio de 2013. Disponible en:
<http://edafologia.ugr.es/imaginter/arcillas/media/minesimp.htm>
28. Instituto Tecnológico Geo-Minero de España. **Guia para la investigación de los recursos minerales en España.** Pg. 97-98. ISBN: 84-7840-335-3.

29. GONZÁLES L, José Manuel. **Las arcillas como minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales.** Academia de ciencias exactas, físicas, químicas y naturales de Zaragoza. Zaragoza, España. (2000).
30. I. **¿Qué son las arcillas?;** [En Línea]. Consultado el 26 de Julio de 2013. Disponible en: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/109/html/sec_6.html
31. MELLA S, Alejandro. **Estudio, caracterización y evaluación de puzolanas locales en la masa cerámica del ladrillo.** Universidad del Bio Bio. Facultad de arquitectura, construcción y diseño. Departamento ciencias de la construcción. Concepción, Chile. (2004).
32. GARAY D, René Arturo; MENA G, Miguel Enrique. **Clasificación de arcillas presentes en los bancos de Guatajiagua, departamento de Morazán, y facultad multidisciplinaria oriental.** Universidad De El Salvador. Facultad de ingeniería y arquitectura. El Salvador. (2007).
33. LEGUEY J, Santiago; CUEVAS R. Jaime; MARTÍN R. Susana; DE LA VILLA M. Raquel; MARTÍN B. Marta. **Alteración alcalina hidrotermal de la barrera de bentonita por aguas intersticiales de cementos.** Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de ciencias. Departamento de Química Agrícola, geología y geoquímica. Madrid, España. (2001).
34. DUQUE E. Gonzalo; ESCOBAR, Carlos E. **Origen, formación y construcción del suelo, fisicoquímica de las arcillas. Capítulo 1.** [En línea]. Consultado el 27 de Julio de 2013. Disponible en: <http://www.bdigital.unal.edu.co/1864/2/cap1.pdf>
35. MORENO, Mabel; GONZÁLES, Guillermo; SOTOMAYOR T, Clivia M; BENAVENTE, Eglantina. **Bentonita modificada por intercalación de surfactantes neutros y catiónicos.** Universidad Tecnológica Metropolitana. Departamento de Química. Santiago, Chile. CONAMET/SAM (2006).
36. WU Zhansheng, LI Chun, SUN Xifang, XU Xiaolin, DAI Bin, LI Jin'e and ZHAO Hongsheng. **Characterization, Acid Activation and Bleaching Performance of Bentonite from Xinjiang.** School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China. Chinese J. Chem. Eng., 14(2) 253-258 (2006).
37. Página Web: **Depósitos Minerales No metálicos, Bentonita.** Consultado el 26 de Julio de 2013. Disponible en: <http://spanish.alibaba.com/product-tp/bentonite-325-101432852.html>

38. **Bentonita de alta pureza; Tecnología PORE-TEC.** [En línea]. Consultado el 29 de Julio de 2013. Disponible en:
http://www.lalittorale.com/es/ACTUALIDAD/Feb09/internet_Bentonit_E.pdf
39. GARCIA G, J; MARTINEZ FRÍAS, J. **Recursos minerales de España.** Consejo Superior de investigación científica. España. ISBN: 84-00-07263-4
40. **Perfil de mercado de la bentonita.** Coordinación general de minería, dirección general de desarrollo minero. [En línea]. Consultado el 29 de Julio de 2013. Disponible en:
http://www.economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/informacionSectorial/minero/mineria_estadisticas_300513/estadisticas_perfil_es_bentonita_0513.pdf
41. BRADONOVIC P, Tomás. **Arcillas y Bentonitas.** Soc.Com. Hermes Ltda. [En línea]. Consultado el 29 de Julio de 2013. Disponible en:
<http://www.bradanovic.cl/fortuna/bentonita.pdf>
42. **Minería. Bentonitas, propiedades y usos industriales. Cerámica.** [En línea]. Consultado el 28 de Julio de 2013. Disponible en:
<http://www.ceramicaycristal.com/cc140pdf/materiasprimas140.pdf>
43. ROZALÉN A, Marisa. **Mecanismo y velocidad de disolución de montmorillonita en soluciones de electrolitos inertes. Influencia del pH y la temperatura.** Universidad de Granada. Consejo Superior de investigaciones científicas. Granada, España. (2004).
44. HIDALGO T, José. **Tratado de Enología.** Ediciones Mundi-Prensa. Pg. 1314. ISBN 978-84-8476-414-4.
45. MOLINA Ú, Rafael. **Teoría de la clasificación de mostos y vinos y sus aplicaciones prácticas.** Ediciones Mundi-Prensa. Pg. 139-141. ISBN 84-89922-28-4.
46. DE OLIVEIRA David, M. **Estudo da modificação de bentonita para a remoção de fenol em águas produzidas na industria de petróleo.** Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte. Centro de ciencias exatas e da terra. Natal/RN, Brasil. (2009).
47. ARIAS J, Ana C. **Suelos Tropicales.** Editorial Universidad Estatal a Distancia, San José. Costa Rica. Primera Edición. Pg. 57. ISBN 9968-31-092-1.

48. **Bentonitas, Propiedades y usos industriales.** Instituto nacional de tecnología industrial. [En línea]. Consultado el 29 de Julio de 2013. Disponible en: <http://www-biblio.inti.gov.ar/trabinti/304599.pdf>
49. CRUZ C, Javier. **Activación mecánica de arcillas.** Universidad autónoma de Nuevo León. Facultad de ciencias químicas. Monterrey, México. (2001).
50. **Capítulo 3. Materiales y Métodos.** [En línea]. Consultado el 29 de Julio de 2013. Disponible en: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21942/Capitulo3.pdf>
51. **Apuntes de Microscopía electrónica.** [En línea]. Consultado el 29 de Julio de 2013. Disponible en: <http://microscopiaelectronicauami.com/sites/default/files/apuntes/uami.pdf>
52. LAZO, José C; NAVARRO, Abel E; SUN-KOU, María R; LLANOS, Bertha P. **Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol.** Rev Soc Quím Perú. (2008), 74, N° 1 (3-19).
53. BARROYETA S, Zenaida M. **Estudio de arcillas porosas hetero-estructuradas y sus aplicaciones como catalizadores ácidos.** Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre. Escuela de ciencias. Departamento de química. Cumaná, Venezuela. (2009).
54. Página web: **Laboratorio de microscopía electrónica de barrido.** Departamento de física. Universidad Técnica Federico Santa María. Consultado el 29 de Julio de 2013. Disponible en: <http://www.fis.utfsm.cl/site/index.php/es/aplicaciones.html>
55. Página web: **Patología y rehabilitación en construcción.** Consultado el 29 de Julio de 2013. Disponible en: <http://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>
56. Standard Methods for the examination of water and wastewater. Method 420.1 (Spectrophotometric, Manual 4-AAP with Distillation). **Phenolics, total recoverable.** Editorial revisión (1978).
57. Instituto Colombiano de Normas Técnicas. **Norma Técnica Colombiana NTC 2271.** 1987-08-19.
58. **Method 3050B.** ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, AND SOILS. [En línea]. Consultado en febrero de 2013. Disponible en: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>

59. LAZO S. Carlos Julián, ARTICA M. Miguel Alejandro. **Activación de la bentonita cálcica por vía ácida y su uso en la decoloración y blanqueo de aceites vegetales comestibles.** Facultad de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales. Universidad Nacional del Perú. Huancayo – Perú. (2006).
60. Página web. **Capacidad de Intercambio Catiónico.** Consultada el 29 de Julio de 2013. Disponible en:
<http://www.exactas.unlpam.edu.ar/academica/catedras/edafologia/practicos/cap%20de%20int%20cat.htm>
61. ECHAVARRÍA I. Adriana; MORENO C, Mónica; RAMIREZ O, Claudia; TAMAYO M, Claudia; SALDARRIAGA M, Carlos. **Uso de bentonita en aguas residuales de curtiembres para la remoción de Cr (III).** Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antioquia. A.A. 1226. Medellín, Colombia.
62. GARCÍA M. José A. **Biodegradación de fenol en un reactor discontinuo de alimentación secuencial.** Instituto de Ciencias Básicas e Ingenierías. Centro de investigaciones químicas. Universidad Autónoma del estado de Hidalgo. Tesis de pregrado Hidalgo (2007).
63. Instituto Colombiano de Normas Técnicas. **Norma Técnica Colombiana NTC 4582.** 1999-03-17.
64. Instituto Colombiano de Normas Técnicas. **Norma Técnica Colombiana NTC 2096.** 2006-06-28.
65. **Capítulo 4. Resultados y discusión.** [En línea]. Consultado el 16 de Septiembre de 2013. Disponible en:
<http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21942/Capitulo4.pdf>
66. VENKATATHRI, N. **Characterization and catalytic properties of a naturally occurring clay, Bentonite.** Composite material center, Korea Institute of ceramic engineering and technology. Bulletin of the catalysis society of india (2006) pp. 61-72.
67. FOLETTTO, E.L; VOLZONE, C; PORTO, L.M. **Performance of an Argentinian acid-activated bentonite in the bleaching of soybean oil.** *Braz. J. Chem. Eng.* [online]. (2003). Vol.20, n.2. pp. 139-145.
68. JOVIC, N; MULITINOVIC, A; BANKOVIC, P; DOKCINOVIC, B; NEDIC, B; GRZETIC, I; JOVANOVIC, D. **Synthesis, Characterization and adsorptive properties of organobentonites.** Institute of chemistry technology and metallurgy. University of Belgrade. Acta physica polonica A. No. 5. Vol. 117 (2010).

69. THI H. Nguyen; VAN N. Nguyen; MINH N. Ha; THI H. Duong. **The use of modified bentonites in the treatment of textile wastewater**. Laboratory of environmental chemistry. Faculty of chemistry. Hanio University of science.
70. Software para la interpretación de patrones de difracción de rayos x MATCH 2!
71. MARTÍN M, Juan Diego; SANFELUI M, Teófilo; GÓMEZ G, David. **Mineralogía de arcillas cerámicas. El permo-trías de Castelló**. Publicacions de la Universitat Jaume I. D.L. 2005. ISBN 84-8021-531-3. Pg. 32.
72. HERNÁNDEZ A, Héctor; ESPEJO M, Édgar. **Mecánica de fractura y análisis de falla**. Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá. Primera edición (2002). ISBN 958-701-242-9. Pg. 238.
73. DOMÉNECH C, María T; YUSÁ M, Dolores J. **Aproximación al análisis instrumental de pigmentos procedentes de obras de arte**. Editorial Universidad Politécnica de Valencia. ISBN 84-9705-942-5. Pg. 96.
74. Programa para análisis estadístico SPSS 20.